

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ELIS MACHADO DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE RESÍDUO PIRITOSO
DA MINERAÇÃO DE CARVÃO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Machado de Oliveira

**CRICIÚMA
2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

048o Oliveira, Elis Machado de.

Obtenção de nanopartículas de resíduo piritoso da mineração de carvão para o tratamento de efluentes / Elis Machado de Oliveira. - 2024.

179 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Camila Machado de Oliveira.

1. Resíduos industriais - Aspectos ambientais. 2. Resíduos industriais - Tratamento. 3. Indústria têxtil. 4. Resíduos da mineração de carvão. 5. Pirita. 6. Catalisadores. - . I. Título.

CDD 23. ed. 628.4

Elis Machado de Oliveira

Obtenção de nanopartículas de resíduo piritoso da mineração de carvão para o tratamento de efluentes.

Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 05 de junho de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Ricardo Andrez Machado de Ávila

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Lisandro Simão

Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Aos meus pais e minhas irmãs por
sempre me incentivarem, me
apoiando em toda essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por não permitir que eu desistisse nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Antônio de Oliveira e Maria Helena Machado de Oliveira, e as minhas irmãs, Elen Machado de Oliveira e Camila Machado de Oliveira, por todo o amor e carinho.

Ao meu orientador, Michael Peterson, e coorientadora, Camila Machado de Oliveira, pelo auxílio e contribuição no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UNESC, pelos conhecimentos compartilhados, e à Vivian, secretária do PPGCEM, pela assistência.

À carbonífera, situada no município de Treviso/SC, por disponibilizar o resíduo piritoso, e à indústria de confecção de jeans, localizada na Região Sul de Santa Catarina, por fornecer o efluente têxtil e informações importantes sobre o processo produtivo e de tratamento empregados.

Ao Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT/UNESC e a toda sua equipe de profissionais e pesquisadores que colaboraram com as análises desta pesquisa, especialmente ao pesquisador Rodrigo da Costa Duarte e ao professor Alexandre Gonçalves Dal-Bó, e ao professor Fabiano Severo Rodembusch – UFRGS por disponibilizar a estrutura de seu laboratório para o desenvolvimento de etapas importantes desta tese.

Aos colegas do Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI/IDT/UNESC), por toda a amizade e incentivo ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo auxílio financeiro.

À UNESC, por disponibilizar a sua estrutura, permitindo a elaboração desta tese de doutorado.

“Conquistas sem riscos são sonhos sem méritos. Ninguém é digno dos sonhos se não usar suas derrotas para cultivá-los.”

Augusto Cury

RESUMO

O setor têxtil e de confecção brasileiro se destaca no cenário mundial, mas, apesar da sua importância para a economia do país, causa sérios problemas ambientais, principalmente a poluição dos recursos hídricos pelos efluentes gerados. Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como novos métodos e mais eficientes para o tratamento de efluentes. A pirita – FeS_2 , especialmente quando sintética, é conhecida por ser um excelente fotocatalisador para a degradação de uma série de compostos orgânicos, incluindo os corantes. O estado de Santa Catarina é o maior produtor de carvão ROM (*run-of-mine*, carvão bruto) da Região Sul do Brasil e estima-se que 14% do rejeito gerado no beneficiamento mineral corresponda a uma fração rica em pirita. Associar os POAs a materiais naturais os tornam mais viáveis economicamente para aplicação em grande escala. Por essa razão, o resíduo piritoso da mineração de carvão foi avaliado como fotocatalisador no tratamento de um efluente têxtil real de uma indústria de confecção de jeans. Para isso, após a cominuição em moinho excêntrico, o resíduo foi submetido a três etapas de moagem de alta energia, buscando a redução do seu tamanho para escala nanométrica. A influência de parâmetros como velocidade de rotação do moinho e tempo de moagem sobre o tamanho de partícula final foi analisada. As melhores nanopartículas, com menores tamanhos e elevada cristalinidade, foram aplicadas no processo fotocatalítico, onde a relação entre o seu teor, tempo de tratamento e máxima descoloração foi estudada e discutida. Identificou-se por difração de raios X que o resíduo processado somente por moagem convencional é composto por pirita e traços de calcita, quartzo e sulfato ferroso monohidratado, com diâmetro médio de $4,09 \mu\text{m}$. Na moagem de alta energia, a rotação de 2.500 rpm permitiu a redução da partícula sem afetar de maneira expressiva a cristalinidade da amostra. Tamanhos nanométricos, confirmados por microscopia eletrônica de transmissão, foram alcançados com 390 min de processo. A cominuição, além de eliminar algumas impurezas, produziu um material com área de superfície específica de $29,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Testes com o efluente têxtil real revelaram uma descoloração de $87,71 \pm 0,40\%$, em 30 min, com $0,8 \text{ g/L}$ de nanopartículas e sem a presença da radiação. Teores mais baixos sugerem a ocorrência de processo fotocatalítico, com uma degradação de $10,14 \pm 1,76\%$ para $0,4 \text{ g/L}$ de fotocatalisador. Ao avaliar o desempenho das nanopartículas na descoloração de uma solução de corante índigo carmin, altos percentuais de adsorção foram observados. A redução de cor foi aproximadamente a metade quando empregado o resíduo cominuído apenas por moagem convencional. As

análises do efluente tratado com as nanopartículas de resíduo piritoso demonstraram resultados satisfatórios e compatíveis com o tratamento empregado pela indústria de confecção de jeans, comprovando que a pirita da mineração de carvão é promissora para esta finalidade. Todavia, pelas características obtidas com a moagem de alta energia, sua utilização em outros segmentos deve ser amplamente explorada.

Palavras-chave: efluente têxtil; processos oxidativos avançados; resíduo piritoso; nanopartícula; fotocatalisador.

ABSTRACT

The Brazilian textile and clothing sector stands out on the global stage, but despite its importance to the country's economy, it causes serious environmental problems, primarily water pollution from generated effluents. Advanced oxidative processes (AOPs) emerge as new and more efficient methods for effluent treatment. Pyrite – FeS₂, especially when synthetic, is known to be an excellent photocatalyst for degrading a range of organic compounds, including dyes. Santa Catarina state is the largest producer of run-of-mine (ROM) coal in Southern Brazil and it is estimated that 14% of the waste generated in mineral processing corresponds to a fraction rich in pyrite. Combining AOPs with natural materials makes them economically viable for large-scale applications. Therefore, coal mining waste rich in pyrite was evaluated as a photocatalyst for treating real textile effluent from a denim manufacturing industry. The waste underwent comminution in an eccentric mill followed by three stages of high-energy milling to reduce its size to the nanoscale. The influence of parameters such as mill rotation speed and milling time on the final particle size was analyzed. The best nanoparticles, with smaller sizes and high crystallinity, were applied in the photocatalytic process, studying and discussing the relationship between nanoparticles content, treatment time, and maximum discoloration. X-ray diffraction identified that conventionally milled waste consists of pyrite with traces of calcite, quartz, and ferrous sulfate monohydrate, with an average diameter of 4.09 μm. High-energy milling at 2,500 rpm reduced particle size without significantly affecting sample crystallinity. Nanoscale sizes confirmed by transmission electron microscopy were achieved after 390 minutes of processing, producing a material with a specific surface area of 29.5 m²/g. Tests with real textile effluent showed 87.71 ± 0.40% discoloration in 30 minutes using 0.8 g/L of nanoparticles without radiation. Lower nanoparticle contents suggest the photocatalytic process, with a degradation of 10.14 ± 1.76% for 0.4 g/L of photocatalyst. Evaluating nanoparticle performance in decolorizing an indigo carmine dye solution revealed high adsorption percentages. Color reduction was approximately halved when using waste comminuted only by conventional milling. The analysis of effluent treated with pyrite waste nanoparticles demonstrated satisfactory results compatible with the treatment of the denim manufacturing industry, proving pyrite from coal mining is promising for this purpose. However, given the characteristics achieved through high-energy milling, its use in other sectors should be widely explored.

Keywords: textile effluent; advanced oxidative processes; rich pyrite waste; nanoparticle; photocatalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma representativo da cadeia produtiva da indústria têxtil com as etapas do processamento úmido realçadas em vermelho.	35
Figura 2 – Representação da (a) estrutura atômica da pirita, onde as bolas azuis e amarelas representam átomos de Fe e S, respectivamente; (b) estrutura do octaedro formada por seis átomos de S e um de Fe no centro e (c) estrutura do tetraedro formada por três átomos de Fe e dois átomos de S, sendo um localizado no centro.	46
Figura 3 – Fluxograma representativo da cadeia produtiva do carvão mineral.	48
Figura 4 – Fluxograma representativo das principais etapas do procedimento experimental, onde “Am” significa amostra.	59
Figura 5 – Fotografia do resíduo piritoso amostrado.	60
Figura 6 – Fotografias dos tanques da estação de tratamento do efluente têxtil, onde a) efluente bruto, b) produto empregado no tratamento, c) efluente tratado e d) lodo gerado.	61
Figura 7 – Fotografia do resíduo piritoso cominuído em a) moinho de martelos – Am I e b) moinho excêntrico – Am II.	62
Figura 8 – Fluxograma representativo das técnicas empregadas na caracterização das amostras obtidas a partir da moagem de alta energia do resíduo piritoso.	67
Figura 9 – Representação da estrutura química do corante índigo carmin.	71
Figura 10 – Difratoograma de raios X da amostra Am II, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e C – calcita (CaCO_3).	73
Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Am II com ampliações de a) 1.000 vezes, com destaque para as partículas maiores, e b) 2.000 vezes.	75
Figura 12 – a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Am II e espectros de EDS b) da região 1 e c) do ponto 2.	76
Figura 13 – Espectro Mössbauer da amostra Am II.	77
Figura 14 – Espectro de FTIR/ATR da amostra Am II.	78
Figura 15 – Curvas de ATD/TG da amostra Am II obtidas em atmosfera de ar sintético.	79
Figura 16 – Espectro de absorção no estado sólido da amostra Am II.	80
Figura 17 – Difratoogramas de raios X das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), C – calcita (CaCO_3) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).	83

Figura 18 – Curva de contorno do diâmetro médio em função do tempo de moagem e rotação.....	86
Figura 19 – Difratoograma de raios X da amostra Am III, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	87
Figura 20 – Gráfico do tamanho de partícula em função do tempo de moagem na segunda etapa do processo.	88
Figura 21 – Difratoogramas de raios X das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia, no período entre 30 min e 120 min, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	89
Figura 22 – Difratoogramas de raios X das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia, no período entre 150 min e 240 min, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	90
Figura 23 – Difratoograma de raios X da amostra Am IV, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	93
Figura 24 – Difratoogramas de raios X das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia, no período entre 30 min e 120 min, onde P – pirita (FeS_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	94
Figura 25 – Difratoogramas de raios X das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia, no período entre 150 min e 240 min, onde P – pirita (FeS_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	95
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) Am IV.30, b) Am IV.60, c) Am IV.90 e d) Am IV.120. ...	98
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) Am IV.150, b) Am IV.180, c) Am IV.210 e d) Am IV.240.	99
Figura 28 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Am IV.30 para destacar o mecanismo de redução do tamanho de partícula.....	100
Figura 29 – Planos cristalográficos observados para as amostras a) Am IV.60, b) Am IV.120, c) Am IV.180 e d) Am IV.240.....	101
Figura 30 – Curvas termogravimétricas das amostras de material piritoso (Am II, Am V e nanopartículas) e do dispersante obtidas em atmosfera de ar sintético.	102
Figura 31 – Curvas de ATD/TG das nanopartículas obtidas em atmosfera de ar sintético.	103

Figura 32 – Espectro de FTIR/ATR das a) nanopartículas e b) nanopartículas comparadas com a amostra Am II.	105
Figura 33 – Difratoograma de raios X das nanopartículas, onde P – pirita (FeS_2) e S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), obtido com a) radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ e b) radiação $\text{Co}_{K\alpha}$	106
Figura 34 – a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas e b) espectro de EDS da região 1.....	108
Figura 35 – Espectro Mössbauer das nanopartículas.....	109
Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com ampliações de a) 5.000 vezes e b) 15.000 vezes.	110
Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas.....	111
Figura 38 – a) Espectro de absorção no estado sólido das nanopartículas e b) espectros normalizados de absorção das nanopartículas e da amostra Am II.....	112
Figura 39 – Espectro de FTIR/ATR do material sólido presente no efluente têxtil bruto.	113
Figura 40 – Espectro de absorção do efluente têxtil bruto filtrado.....	113
Figura 41 – Redução de cor do efluente têxtil pelas nanopartículas em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	115
Figura 42 – Redução de cor do efluente têxtil pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.	117
Figura 43 – Redução de cor do efluente têxtil pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.	119
Figura 44 – Redução de cor do efluente têxtil pela amostra Am II em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	122
Figura 45 – Redução de cor do efluente têxtil pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.	124
Figura 46 – Redução de cor do efluente têxtil pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.	126
Figura 47 – Fotografia do material sólido removido após o tratamento do efluente têxtil empregando a concentração de 1,0 g/L a) de nanopartículas e b) da amostra Am II.....	126
Figura 48 – Fotografia do efluente têxtil bruto filtrado e do tratado com as nanopartículas na concentração de 0,8 g/L.....	129

Figura 49 – Difractogramas de raios X a) do sólido removido ao final do tratamento do efluente têxtil e b) das nanopartículas, onde P – pirita (FeS_2) e S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	129
Figura 50 – Espectros de absorção dos efluentes têxteis bruto filtrado e tratados.	130
Figura 51 – Redução de cor do efluente têxtil no ensaio de reutilização das nanopartículas.	133
Figura 52 – Espectro de absorção da solução de corante.	135
Figura 53 – Redução de cor da solução de corante pelas nanopartículas em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	137
Figura 54 – Redução de cor da solução de corante pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.....	139
Figura 55 – Redução de cor da solução de corante pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.....	141
Figura 56 – Redução de cor da solução de corante pela amostra Am II em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	143
Figura 57 – Redução de cor da solução de corante pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.....	145
Figura 58 – Redução de cor da solução de corante pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.....	147
Figura 59 – Representação do possível mecanismo de degradação fotocatalítica do corante índigo carmin.....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Consumo de água, energia e produtos químicos nas principais etapas de processamento da indústria têxtil.	38
Tabela 2 – Poluentes encontrados em efluentes têxteis.	39
Tabela 3 – Valores de <i>band gap</i> de diferentes fotocatalisadores.	44
Tabela 4 – Perfil produtivo do carvão mineral na Região Sul do Brasil.	50
Tabela 5 – Análises adotadas para a caracterização dos efluentes têxteis amostrados.	65
Tabela 6 – Matriz de dados do planejamento estatístico fatorial $2^2 + 1$ adotado na primeira etapa da moagem de alta energia.	66
Tabela 7 – Composição química qualitativa pela técnica de fluorescência de raios X da amostra Am II.	74
Tabela 8 – Composição química quantitativa da amostra Am II.	74
Tabela 9 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer da amostra Am II.	77
Tabela 10 – Valores de potencial zeta para diferentes agentes dispersantes.	81
Tabela 11 – Distribuição de tamanhos de partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.	82
Tabela 12 – Valores de pH inicial e final das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.	84
Tabela 13 – Análise de variância ANOVA, com o ponto central, para o diâmetro médio das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.	85
Tabela 14 – Análise de variância ANOVA, sem o ponto central, para o diâmetro médio das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.	85
Tabela 15 – Tamanho de partícula determinado pela técnica de DLS das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.	88
Tabela 16 – Valores de pH das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.	91
Tabela 17 – Valores de área de superfície específica e volume total de poros das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.	96
Tabela 18 – Valores de pH das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.	97
Tabela 19 – Composição química semi-quantitativa em base óxido da amostra Am II e das nanopartículas.	107

Tabela 20 – Composição química quantitativa da amostra Am II e das nanopartículas.....	107
Tabela 21 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer das nanopartículas.....	109
Tabela 22 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	114
Tabela 23 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.	116
Tabela 24 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.	118
Tabela 25 – Massa de material sólido removida após o tratamento do efluente têxtil empregando as nanopartículas.....	120
Tabela 26 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	121
Tabela 27 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.	123
Tabela 28 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.	125
Tabela 29 – Massa de material sólido removida após o tratamento do efluente têxtil empregando a amostra Am II.	127
Tabela 30 – Influência da concentração de nanopartículas no pH do efluente têxtil.....	127
Tabela 31 – Influência da concentração de amostra Am II no pH do efluente têxtil.....	127
Tabela 32 – Caracterização dos efluentes amostrados na indústria têxtil e do efluente tratado com as nanopartículas de pirita.....	132
Tabela 33 – Valores de pH do efluente têxtil nos ciclos de reutilização das nanopartículas.....	134
Tabela 34 – Massa de material sólido removida na reutilização das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil.	134
Tabela 35 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração da solução de corante avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.....	136

Tabela 36 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.	138
Tabela 37 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.	140
Tabela 38 – Influência da concentração de nanopartículas no pH da solução de corante.	142
Tabela 39 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração da solução de corante avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.	142
Tabela 40 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.	144
Tabela 41 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.	146
Tabela 42 – Influência da concentração de amostra Am II no pH da solução de corante.	148
Tabela 43 – Massa de material sólido removida após o tratamento da solução de corante empregando as nanopartículas.	148
Tabela 44 – Massa de material sólido removida após o tratamento da solução de corante empregando a amostra Am II.	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Am	Amostra
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATD	Análise térmica diferencial
ATR	Reflectância total atenuada
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CHNS	Carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
CMC	Concentração micelar crítica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DAM	Drenagem ácida de mina
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
df	<i>Degress of Freedom</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ELS	<i>Electrophoretic Light Scattering</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FRX	Fluorescência de raios X
FT	Fator de toxicidade
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IS	Deslocamento isomérico
MDF	<i>Medium density fiberboard</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	<i>Mean Square</i>
NBR	Norma Brasileira
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i>
PCZ	Ponto de carga zero
PO	Procedimento operacional
POAs	Processos oxidativos avançados
QS	Desdobramento quadrupolar

ROM	<i>Run-of-mine</i>
SIECESC	Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
SMWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SS	<i>Sum of Square</i>
TG	Análise termogravimétrica
u.a.	Unidade arbitrária
UE	Mobilidade eletroforética
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do espectro de absorção do efluente ou o valor de absorbância em um determinado comprimento de onda medidos em um tempo específico
A ₀	Área inicial do espectro de absorção do efluente (pré-tratamento) ou o valor de absorbância em um determinado comprimento de onda
D ₁₀	Diâmetro tal que 10% das partículas apresentam tamanhos inferiores a ele
D ₅₀	Diâmetro tal que 50% das partículas apresentam tamanhos inferiores a ele
D ₉₀	Diâmetro tal que 90% das partículas apresentam tamanhos inferiores a ele
e ⁻	Elétron
E	Energia
F	Estatística F
h ⁺	Buraco
hν	Energia do fóton
p	Probabilidade de significância
R ²	Coefficiente de determinação
α	Coefficiente de absorção óptica ou significância
Γ	Largura de linha
λ	Comprimento de onda
λ _{máx}	Comprimento de onda no máximo de absorção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	35
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS E TRATAMENTO	38
3.3 FOTOCATÁLISE	41
3.4 PIRITA	45
3.4.1 Pirita da mineração de carvão	47
3.4.2 Pirita aplicada em processos oxidativos avançados	52
3.5 NANOPARTÍCULAS COMO FOTOCATALISADORES	56
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
4.1 MATERIAIS	60
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	61
4.3 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PIRITA	65
4.4 FOTOCATÁLISE	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA COMINUÍDA POR MOAGEM CONVENCIONAL	73
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA PRIMEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	81
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA SEGUNDA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	87
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA TERCEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	92
5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	101
5.6 PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO AO EFLUENTE TÊXTIL REAL	112
5.7 PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO À SOLUÇÃO DE CORANTE	134
6 CONCLUSÃO	151
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	153
REFERÊNCIAS	155

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor têxtil e de confecção se destaca, sendo a maior cadeia completa do Ocidente, com faturamento de R\$ 193,2 bilhões em 2022, uma produção média de 2,1 milhões de toneladas e 8,07 bilhões de peças confeccionadas. Ele integra 24.300 empresas formais que empregam diretamente 1,33 milhão de trabalhadores, totalizando 8 milhões com os indiretos, contribuindo significativamente para a geração e distribuição de renda. Mundialmente, o país está entre os cinco maiores produtores e consumidores de jeans e entre os quatro na fabricação de malhas, segundo os dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – ABIT (ABIT, 2024).

Apesar do papel socioeconômico fundamental, associado ao número de empregos e volume produzido, a indústria têxtil é o segmento de produção que mais gera poluição (Behera *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2020). A contaminação de recursos hídricos por efluentes industriais é crescente, principalmente pelos advindos dessa categoria (Mohanraj *et al.*, 2021).

Na cadeia produtiva têxtil, as etapas do processamento úmido (desengomagem, lavagem, branqueamento, tingimento e acabamento) são responsáveis por um grande consumo de água (Saleem *et al.*, 2021). Esse consumo gera quantidades excessivas de efluentes contaminados por corantes e poluentes recalcitrantes capazes de reduzir a fotossíntese e ocasionar toxicidade aos seres vivos (Santos *et al.*, 2020), pois surfactantes, sais, produtos químicos auxiliares e corantes inserem carga orgânica nos corpos receptores (Garcia; Rosa; Borrely, 2020).

A mudança na coloração das águas causada pelos compostos recalcitrantes reduz a penetração de luz, afetando os processos biológicos aquáticos, promovendo a eutrofização dos locais em que os efluentes são despejados (Bahadur; Das; Bhargava, 2020). A alta solubilidade, baixa biodegradabilidade e a cor residual desses componentes exigem grandes esforços na busca por tratamentos eficazes (Garcia; Rosa; Borrely, 2020).

Muitos métodos de tratamento são discutidos na literatura, como a floculação-coagulação, flotação por espuma, filtração por membrana, osmose reversa, adsorção, troca iônica, precipitação, ozonização, degradação bacteriana e degradação enzimática de tratamento de lodo ativado. Porém, nenhum deles exclusivamente consegue aliar eficiência, economia e sustentabilidade ambiental (Bapat; Jaspal; Malviya, 2021).

Nas empresas de pequeno e médio porte, normalmente, as estações de tratamento de águas residuais compreendem duas etapas. Antes do tratamento secundário, que pode ser físico, químico ou biológico, o

efluente têxtil é submetido a um pré-tratamento. Por razões econômicas e técnicas, o tratamento terciário não é amplamente adotado, mas regulamentações mais rígidas aumentam a procura por sistemas de tratamento aprimorados que incluam uma terceira etapa que seja de baixo custo e ecologicamente correta (Bencheikh *et al.*, 2021).

No tratamento primário, a associação de coagulação e floculação é o processo mais utilizado, com a inserção de cal e polieletrólito. Na etapa seguinte, estão inclusos o tratamento biológico e adsorção. O tratamento biológico pode reduzir de maneira eficiente a demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente), mas em relação aos corantes, a remoção não é expressiva (Karmakar; Roy; De, 2021).

O aperfeiçoamento dos métodos de tratamento existentes ou a criação de novas práticas mais economicamente viáveis surgem principalmente para atender às necessidades de empresas com operação em pequena escala, pois os processos de troca iônica, filtração por membrana e coagulação-floculação são de custos elevados (Khatri; Rana, 2020).

Os processos oxidativos avançados (POAs) estão se sobressaindo no tratamento de águas residuais têxteis como um terceiro procedimento, sendo eficientes na remoção de corantes persistentes e de outras substâncias tóxicas (Arcanjo *et al.*, 2018). A fotocatalise, por exemplo, demonstrou ser uma alternativa promissora tanto em questões econômicas quanto ambientais para a degradação de diferentes corantes orgânicos (Tavker; Sharma, 2020).

A fotocatalise consiste na desintegração de moléculas de corante por meio de um fotocatalisador e uma fonte de luz visível, infravermelho ou ultravioleta. Óxidos de metal semicondutores, como ZnO, TiO₂ e Fe₂O₃, são empregados na fotocatalise heterogênea de diversos corantes pela habilidade de atuação em reações ácido-base e redox (Khatri; Rana, 2020).

Compósitos de ferro sintéticos demonstram potencial como catalisadores. Entretanto, o uso fica limitado para aplicação em escala real. Uma alternativa viável seria a utilização de minerais naturais contendo Fe (Rahimi *et al.*, 2021). A pirita (FeS₂) é um mineral natural abundante na crosta terrestre e os carvões com alto teor de enxofre (6-8% em peso) são ricos em pirita (Shaida; Sen; Dutta, 2018).

O carvão desempenha um papel importante como combustível. Porém, ele contém quantidades significativas de outros minerais, que na queima, se tornam cinzas, e enxofre (na forma orgânica e inorgânica) que limita seu uso devido à poluição ambiental gerada quando queimado, como a chuva ácida. Para melhorar a qualidade do carvão e reduzir os

impactos ambientais, o processo de beneficiamento é realizado, retirando constituintes como a pirita (Sahinoglu, 2018). No entanto, quando presente em rejeitos, esse dissulfeto de ferro é responsável pela DAM – drenagem ácida de minas (Dold, 2020).

Os fotocatalisadores devem apresentar características como baixo custo, não toxicidade e fotoatividade em uma ampla faixa do espectro solar, principalmente na região do visível, pois é onde se encontra a maior incidência de radiação (Tavker; Sharma, 2020). A pirita exibe alto coeficiente de absorção óptica e *band gap* de 0,95 eV, configurando-se como um material semiconductor e conseqüentemente como potencial fotocatalisador (Nawaukkaratharnant *et al.*, 2020). Além disso, sua facilidade de oxidação em meios ácidos é vantajosa para a remoção de contaminantes (Kaur *et al.*, 2020).

Rahimi *et al.* (2021) salientam que a pirita proveniente de resíduos pode ser empregada como um catalisador no tratamento de águas residuais, conciliando custo reduzido com a preservação ambiental. Alguns estudos confirmam essa relação custo e eficiência na remoção de poluentes.

Tian *et al.* (2015) avaliaram a decomposição do corante azul de metileno e do fenol sob luz visível e constataram que filmes de nanotubos de pirita exibiram atividade fotocatalítica superior a filmes de nanotubos de hematita e a filmes de micropartículas empilhadas de pirita, com taxas de degradação do azul de metileno de 75%, 65% e 37%, respectivamente. A fotodegradação do fenol alcançou taxas inferiores a 10% para a hematita, 40% para as micropartículas e atingiu 60% para os nanotubos de pirita.

Resíduo piritoso bruto e beneficiado de depósitos de carvão de Santa Catarina foram empregados como catalisadores na descoloração do corante *Reactive Blue 21* ($C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$) em processo do tipo Fenton, com as respectivas concentrações do corante e de peróxido de hidrogênio de 150 mg/L e 2 g/L. O material bruto (tamanho médio das partículas de 10,9 μ m) promoveu uma descoloração entre 99,1% e 99,5% para uma variação de dosagem entre 0,5 g/L e 5,0 g/L. Já para a amostra beneficiada (tamanho médio das partículas de 7,4 μ m) a descoloração ficou entre 92,0% e 99,4% (Cechinel *et al.*, 2022).

Estudos comprovam o potencial de aplicação da pirita da mineração de carvão como catalisador no processo Fenton (Cechinel *et al.*, 2022; Shaida; Sen; Dutta, 2018). No entanto, não há pesquisas na literatura envolvendo sua utilização em processos de fotocatalise, apenas relatando o uso de piritas sintéticas (Liu *et al.*, 2013; Morales-Gallardo *et al.*, 2016).

Buscando a valorização tecnológica do resíduo, pesquisadores desejavam obter nanopartículas de pirita proveniente da mineração de carvão por meio de moagem de alta energia a úmido, mas apenas um diâmetro hidrodinâmico de 1.257 ± 36 nm foi alcançado (Oliveira *et al.*, 2019).

Não há relatos da obtenção de nanopartículas do resíduo piritoso da mineração de carvão por moagem de alta energia a úmido. Sabendo que a elevada área de superfície específica dos nanomateriais proporciona um aumento da atividade catalítica, pois amplia o contato com o poluente (Kurian, 2021), parâmetros desse processo de moagem foram investigados para a produção de fotocatalisadores com tamanhos nanométricos, objetivando elevar a eficiência do tratamento de um efluente têxtil real por fotocatalise.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir nanopartículas de pirita a partir dos rejeitos da mineração de carvão e investigá-las como fotocatalisadores no tratamento de efluente têxtil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar os melhores parâmetros de moagem para a obtenção de nanopartículas com elevada área de superfície específica e cristalinidade;
- Verificar alterações na composição e estrutura cristalina do resíduo piritoso no processo de redução do tamanho de partícula por moagem de alta energia;
- Identificar a quantidade ideal de nanopartículas no tratamento do efluente têxtil para alcançar a maior descoloração no menor tempo possível;
- Estudar a descoloração com nano e micropartículas de resíduo piritoso para justificar a moagem de alta energia;
- Avaliar a reutilização das nanopartículas para minimizar a geração de resíduos secundários;
- Comparar a eficiência do tratamento por fotocatalise com a da metodologia empregada na indústria de confecção para validar o processo proposto.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

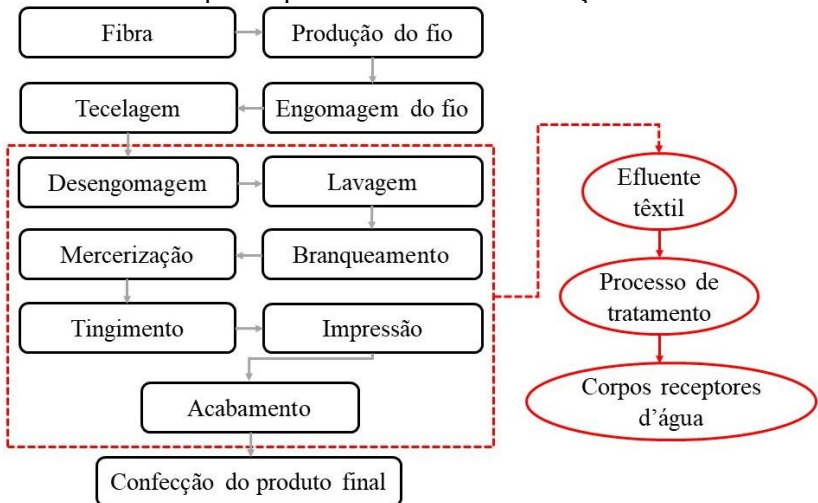
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Dentre os diferentes segmentos industriais, o têxtil vem se destacando pelo seu rápido crescimento (Pavithra *et al.*, 2019). Embora os aspectos econômicos sejam benéficos para o desenvolvimento dos países em que as empresas estão localizadas, os problemas ambientais associados à produção são alvos de grandes preocupações (Tavker; Sharma, 2020). Devido a essas limitações, o crescimento desse setor muitas vezes é restringido (Holkar *et al.*, 2016).

A indústria têxtil engloba desde os processos mecânicos, como a confecção dos fios e tecidos, até os produtos acabados. A cadeia produtiva inicia com a preparação e transformação das fibras em fios, a conversão em tecidos e posterior submissão ao processamento úmido, que compreende as etapas de pré-tratamento, tingimento, impressão e acabamento, com o objetivo de conferir características específicas para cada aplicação final (CV; C, 2018).

As etapas do processamento úmido estão representadas na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma representativo da cadeia produtiva da indústria têxtil com as etapas do processamento úmido realçadas em vermelho.



Fonte: Baseado em Holkar *et al.* (2016) e Tayyab *et al.* (2020).

As fibras são divididas em duas classes principais: naturais e sintéticas. As plantações ou agricultura são a base para a confecção das fibras naturais e as manufaturadas são produzidas por processos químicos (Treilles *et al.*, 2020).

As fibras naturais são classificadas de acordo com sua origem em vegetais, compostas principalmente de celulose (as mais conhecidas são algodão, linho, cânhamo, sisal e juta); animais, como seda e lã; minerais, que abrangem o amianto (Daria; Krzysztof; Jakub, 2020).

As fibras sintéticas subdividem-se em artificiais, que têm como matéria-prima polímeros naturais, e na outra categoria encontram-se as provenientes de produtos da indústria petroquímica (Treilles *et al.*, 2020). Viscose, liocel e acetato de celulose são fibras artificiais e dos recursos do petróleo destacam-se a poliamida (náilon), poliéster, poliolefina, poliacrílico, elastano etc. (CV; C, 2018; Peets *et al.*, 2017).

As fibras são convertidas em fios por processos como descaroçamento, abertura, mistura, cardagem, penteação, estiramento, fiação e torção, aplicados conforme o tipo de material (CV; C, 2018).

Após a formação dos fios, eles são expostos a produtos químicos como carboximetilcelulose, álcool polivinílico, poliacetato, ácido poliacrílico e ácidos policíclicos para aumentar sua resistência (Kishor *et al.*, 2021a). Compostos como amido, gelatina, óleo e cera também são empregados para proteger o fio contra a abrasão na etapa de tecelagem, que envolve a fabricação do tecido (CV; C, 2018).

O tecido é encaminhado a uma série de etapas de pré-tratamento como desengomagem, lavagem, branqueamento e mercerização, preparando-o para as fases subsequentes de tingimento, impressão e acabamento, a fim de assegurar a qualidade do produto (Panda; Sen; Mukhopadhyay, 2021).

No processo de desengomagem, que sucede a tecelagem, os produtos químicos da engomagem são removidos pela ação de enzimas bacterianas e ácidos minerais para garantir maior absorção pelas fibras dos produtos das etapas posteriores (Kishor *et al.*, 2021a).

Em seguida, o tecido é submetido a uma limpeza com agentes alcalinos, como glicerol, éteres, hidróxido de sódio, detergente ou sabão, para eliminar gordura, ceras, óleos, surfactantes e materiais não celulósicos das fibras para o encaminhamento à etapa de branqueamento (Kishor *et al.*, 2021a).

O branqueamento remove os materiais corantes das fibras e possibilita a reprodução das tonalidades. Ácido peracético e peróxido de hidrogênio são aplicados como agentes clareadores (Panda; Sen; Mukhopadhyay, 2021).

Após o branqueamento, o processo de mercerização realizado com soda cáustica aumenta o brilho e a tingibilidade do tecido, melhorando também suas propriedades mecânicas (Panda; Sen; Mukhopadhyay, 2021).

A coloração é atribuída ao tecido nos processos de tingimento e impressão com corantes contendo os grupos cromóforos azo, carbonil, nitro; grupos quinóide e auxocromo, como amina, carboxil, sulfonato e hidroxil. Na fase de tingimento, o corante é empregado como uma solução e na impressão, na forma pastosa para limitar a área (Holkar *et al.*, 2016). Produtos químicos auxiliares também são usados para aumentar a fixação dos corantes às fibras (Kishor *et al.*, 2021a).

Na etapa final do processamento úmido (acabamento), são conferidas propriedades específicas ao tecido, como impermeabilização, proteção UV, atividade microbiana, maciez e retardamento de chama, com o auxílio de produtos químicos orgânicos sintéticos ou inorgânicos, e de proteção e manutenção, como biocidas (Kishor *et al.*, 2021a).

As indústrias têxteis são classificadas em duas categorias: de processos secos, que englobam a fabricação de fios e tecidos, e de processos úmidos, que estruturam o tecido acabado (Ismail; Sakai, 2022). Sobras de tecido e fios (incluindo os que não se enquadram nas especificações, com defeitos) e embalagens descartadas compõem os resíduos sólidos provenientes das indústrias de tecido seco (Bhatia, 2017) e os líquidos compreendem os resíduos das indústrias de tecido úmido (Holkar *et al.*, 2016; Pavithra *et al.*, 2019).

A quantidade de água utilizada e a água residual gerada no processo de formação do tecido dependem das operações de processamento das fábricas de tecido úmido (Holkar *et al.*, 2016).

Uma empresa de porte médio com produção diária de aproximadamente 8.000 kg de tecido consome cerca de 1,6 milhão de litros de água todos os dias (Agrawal *et al.*, 2017). Por isso, as indústrias têxteis são responsáveis por 17% a 20% dos efluentes industriais em todo o mundo (Pavithra *et al.*, 2019).

Uddin (2019) ressalta que o consumo de água, energia e produtos químicos são parâmetros que podem indicar os potenciais danos causados por uma indústria têxtil ao meio ambiente. A Tabela 1 apresenta uma estimativa para os principais setores da cadeia produtiva.

A água e os produtos químicos estão presentes em todo o ciclo produtivo têxtil, mas o processamento úmido é responsável pelos maiores consumos destes insumos e de energia em toda a produção (Eid; Ibrahim, 2021). Sela *et al.* (2020) destacam que a quantidade de água gasta nas etapas de fiação e na manufatura do tecido e das roupas é irrelevante se

comparada à seção de pré-tratamento, tingimento, impressão e acabamento.

Tabela 1 – Consumo de água, energia e produtos químicos nas principais etapas de processamento da indústria têxtil.

Processo	Consumo (%)		
	Água	Energia	Produtos químicos
Produção de fios	2	8	22
Produção de tecido	10	8	12
Processamento úmido	86	79	65
Produção de roupas	2	5	1
Total	100	100	100

Fonte: Adaptado de Uddin (2019).

Estima-se que o efluente do tingimento e da lavagem do tecido tingido são responsáveis por cerca de 10% a 50% do corante total liberado no meio ambiente. Cerca de 200.000 toneladas podem ser descartadas mundialmente todos os anos, pois o processo de tingimento não é totalmente eficiente e uma parcela não é absorvida pelo tecido (Uddin, 2019).

Dos poluentes perigosos lançados nas águas, como herbicidas, pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos, águas residuais da indústria têxtil, metais pesados, compostos farmacêuticos entre outros, os corantes representam 30% dos contaminantes liberados no mundo anualmente (Kaur *et al.*, 2020).

3.2 EFLUENTES TÊXTEIS E TRATAMENTO

As águas residuais têxteis são compostas por produtos químicos como ácidos, bases, sais, dispersantes e corantes, que juntos elevam a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) do efluente (Khan; Anas; Malik, 2019). Essas águas são caracterizadas por DQO de 150 mg/L a 10.000 mg/L, DBO de 100 mg/L a 4.000 mg/L e pH com variação entre 6 e 10 (Asghar; Abdul Raman; Wan Daud, 2015). As concentrações dos poluentes presentes no efluente têxtil estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Poluentes encontrados em efluentes têxteis.

Poluente	Concentração (mg/L)
Surfactantes	50-500
Cloretos	200-6.000
Sais de sódio, cromo, zinco, ferro, mercúrio e chumbo	400-7.000
Corantes	10-7.000
Sólidos dissolvidos	1.500-12.000
Sólidos suspensos	15-8.000
Sólidos totais	6.000-7.000
Fosfato total	< 10

Fonte: Baseado em Zhang *et al.* (2021a).

Os corantes e os produtos químicos alteram a aparência visual das águas, são tóxicos após a decomposição e sendo assim, podem contaminar as águas superficiais e os solos próximos. Por isso, realizar o tratamento desses efluentes é fundamental para proteger o meio ambiente, além de permitir sua reutilização para irrigação ou no próprio processo produtivo das indústrias têxteis (Yaseen; Scholz, 2019).

A baixa fixação dos corantes no tecido resulta na descarga de efluentes altamente coloridos pelas indústrias têxteis, tornando o corante o principal poluente (Sghaier *et al.*, 2019). A água residual em contato com a água limpa altera o nível adequado dos parâmetros orgânicos e inorgânicos e ocasiona a redução da penetração de luz solar e o esgotamento de oxigênio, impactando o ecossistema aquático (Javaid; Qazi, 2019).

Os corantes afetam a função fotossintética das plantas e os organismos aquáticos devido ao crescimento excessivo de algas (Pavithra *et al.*, 2019). Os seres humanos, indiretamente, são acometidos pelo consumo de alimentos aquáticos (Din *et al.*, 2021). No solo, reduz a fertilidade pelo acúmulo de poluentes tóxicos e metais (Kishor *et al.*, 2021b).

O tratamento correto das águas residuais têxteis é de extrema importância, pois é uma maneira de preservar o equilíbrio ambiental e a sustentabilidade (Bapat; Jaspal; Malviya, 2021), uma vez que estes efluentes caracterizam-se como os mais prejudiciais, em função da sua complexidade e toxicidade, ameaçando a vida dos ecossistemas (Mishra; Maiti, 2018; Navaneetha Pandiyaraj *et al.*, 2021; Senthil Kumar; Saravanan, 2017).

O processo de tratamento consiste em três estágios elencados conforme o princípio de funcionamento em físico, químico e biológico (Behera *et al.*, 2021).

Os métodos físico-químicos como floculação-coagulação, filtração por membrana, adsorção, troca iônica e sedimentação empregados no tratamento de efluentes têxteis são mais eficientes na remoção de cor. No entanto, essas técnicas têm um alto custo e originam uma grande quantidade de lodo como resíduo secundário (Kishor *et al.*, 2021b).

Os métodos biológicos têm um custo reduzido, não são tão agressivos ao meio ambiente e são muito utilizados no tratamento de águas residuais. Porém, a literatura não traz muitos estudos envolvendo a descoloração de efluentes têxteis reais por esses métodos, e as poucas pesquisas existentes focam somente neste aspecto, ignorando os subprodutos oriundos da degradação dos poluentes e sua toxicidade no meio ambiente (Kishor *et al.*, 2021b).

Os processos biológicos removem de maneira eficiente a demanda bioquímica de oxigênio e os sólidos suspensos, mas muitos corantes, devido à estrutura química e elevada massa molecular, não são biodegradáveis e o efluente permanece altamente colorido após o tratamento (Arcanjo *et al.*, 2018).

Os corantes apresentam uma estrutura complexa e estável quimicamente (Leon *et al.*, 2020) e juntamente com outros compostos aromáticos tóxicos, são muito resistentes à biodegradação natural. A heterogeneidade da composição das águas residuais têxteis, baixa biodegradabilidade e toxicidade dificultam a descoberta de um tratamento adequado e eficiente (Rathour *et al.*, 2019).

Embora os métodos já citados sejam comumente empregados, a produção de resíduos sólidos secundários pós-tratamento de efluentes requer novos procedimentos e custos adicionais extras. Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma alternativa na degradação de contaminantes orgânicos, pois não geram subprodutos residuais (Navaneetha Pandiyaraj *et al.*, 2021). Kishor *et al.* (2021b) ressaltam que a técnica consegue degradar e descolorir o efluente em um pequeno intervalo de tempo.

Pesquisas focadas em tratamentos mais simples e com custos reduzidos devem ser implementadas, já que as abordagens atuais são normalmente mais caras e exigem um entendimento aprofundado, dificultando a prática nas indústrias têxteis que se concentram em grande parte em países em desenvolvimento (Forss *et al.*, 2017). Todavia, Rathour *et al.* (2019) salientam que muitos estudos envolvendo a biodegradação de corantes têxteis avaliam a descoloração de um único

componente ou algumas combinações, mas quando aplicados no efluente têxtil real, os tratamentos muitas vezes são ineficientes.

Além disso, certos tipos de corantes apresentam um determinado grau de toxicidade e os produtos de degradação tornam-se mais prejudiciais que o próprio corante (Hassan; Carr, 2021). Garcia, Rosa e Borrely (2020) destacam que produtos tóxicos podem ser formados mesmo após a biodegradação e sendo assim, é importante analisar o efluente posteriormente à realização do processo oxidativo avançado.

Os POAs compreendem métodos que por meio de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), superóxido ($\text{O}_2\bullet$), hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), alcoxila ($\text{RO}\bullet$), sulfato ($\text{SO}_4\bullet$) ou cloro ($\text{Cl}\bullet$) gerados *in situ*, conforme o catalisador ou o oxidante aplicado (Antonopoulou *et al.*, 2021), promovem a degradação de poluentes orgânicos presentes no meio aquoso (Babu *et al.*, 2019). Por técnicas como oxidação fotocatalítica, eletroquímica, Fenton ou ozonização (Du *et al.*, 2020) os poluentes são convertidos em água, dióxido de carbono e sais inorgânicos (Zhao *et al.*, 2021b).

3.3 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise, uma classe dos processos oxidativos avançados, consiste em uma técnica para degradação de poluentes persistentes (Kumar *et al.*, 2019). Na fotocatalise heterogênea, dois estados diferentes da matéria se encontram simultaneamente no sistema, pois o fotocatalisador está presente na fase sólida. O contrário é observado na fotocatalise homogênea (V. M. Starling *et al.*, 2021).

O fotocatalisador, quando se encontra disperso na solução aquosa na forma de um pó suspenso, permite uma transferência rápida dos compostos poluentes entre a superfície do semicondutor e a solução. Além disso, há um aproveitamento mais efetivo da radiação luminosa combinada com a disponibilidade de uma grande área de superfície específica para as reações. No entanto, pode ocorrer a aglomeração de partículas se inserido em uma elevada concentração e sua recuperação exige processos demorados de separação ou filtração para permitir a reutilização (Iervolino *et al.*, 2018; Vaiano *et al.*, 2015).

Considerado um método econômico, não tóxico e com a possibilidade de empregar um recurso renovável (luz solar), a fotocatalise aplica TiO_2 , CdS , ZnO , GaP , ZnS , ZrO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , entre outros catalisadores semicondutores na fotodegradação para a transformação de poluentes orgânicos em compostos menos tóxicos (Kumar *et al.*, 2019).

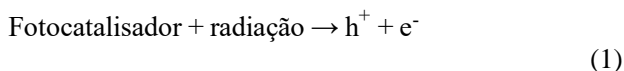
Os materiais semicondutores apresentam um *gap* de energia que estabelece a sua sensibilidade ao comprimento de onda da radiação

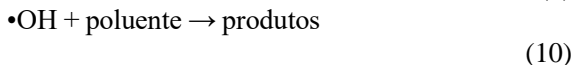
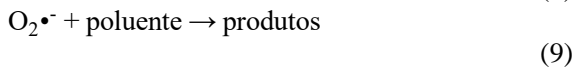
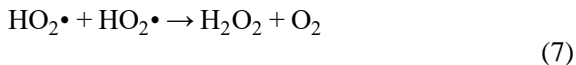
(Javanbakht; Mohammadian, 2021). O princípio da fotocatalíse é baseado na absorção de fótons com energia igual ou superior ao *band gap* do fotocatalisador, que promove a excitação dos elétrons para a banda de condução e a formação de buracos carregados positivamente na banda de valência (Miklos *et al.*, 2018). Essa operação ocorre em um período de femtossegundos e na sequência, o elétron retorna para o estado de menor energia (Pavlopoulos, 2021).

As reações fotocatalíticas exigem que diversos processos fotofísicos e eletrocatalíticos aconteçam em diferentes períodos de tempo (Pavlopoulos, 2021). Ainda assim, o fotocatalisador permanece estável quimicamente durante e após a reação (Rueda-Marquez *et al.*, 2020).

Todo o processo é dividido em três etapas: (I) com a incidência da radiação, são gerados elétrons e buracos no interior do material (Equação 1); (II) os elétrons (e^-) e buracos (h^+) fotogerados deslocam-se para a superfície dos fotocatalisadores, sendo que uma fração destes portadores de carga se recombinam durante o processo (Equação 2); (III) os elétrons fotoexcitados compõem a reação de redução e simultaneamente os buracos a reação de oxidação (Pang *et al.*, 2021; Wei; Liu; Shangguan, 2020).

Os elétrons reagem com o oxigênio na banda de condução. Na banda de valência, ocorre a reação de oxidação envolvendo o h^+ e água e/ou OH^- . Como resultado, são gerados radicais superóxidos ou hiperóxidos ($O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$, H_2O_2) e ($\bullet OH$), como demonstram as Equações 3, 4, 5, 6, 7 e 8. A ativação do O_2 dissolvido e/ou H_2O/OH^- forma espécies reativas que oxidam os poluentes orgânicos e inorgânicos recalcitrantes existentes nas águas residuais, conforme as Equações 9 e 10 (Hasija *et al.*, 2019; Pang *et al.*, 2021).





Com a descrição da técnica, verifica-se que a atividade fotocatalítica é impactada pela cinética de reação, absorção da radiação e pela separação de carga, sendo determinantes os dois últimos fatores (Zhang *et al.*, 2021b).

Baseada na termodinâmica da degradação fotocatalítica, a escolha adequada do material fotocatalisador é importante para o desempenho do processo, pois a posição das bandas de valência e condução é característica de cada um e determina a capacidade de absorção dos fótons (Wei; Liu; Shangguan, 2020).

A atividade fotocatalítica se intensifica em materiais com intervalo de banda mais estreito (Zhu; Zhou, 2019). O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais difundidos por suas propriedades físico-químicas como fotoestabilidade, biocompatibilidade, inércia química, não toxicidade e baixo custo (Zhao *et al.*, 2021a). No entanto, em função do seu *band gap* largo (3,0-3,2 eV) só absorve a luz na região ultravioleta, cerca de 5% da radiação solar, e as frações infravermelha e visível não são totalmente aproveitadas, resultando em uma baixa eficiência (Zhang *et al.*, 2021b).

Com o objetivo de melhorar a capacidade fotocatalítica de semicondutores como o TiO_2 , e desta forma aumentar a utilização de energia solar, técnicas envolvendo a junção de semicondutores, dopagem metálica e não metálica vêm sendo estudadas para reduzir o intervalo de banda, proporcionando uma maior absorção na região do visível a partir de fotocatalisadores como a pirita – FeS_2 (Rashid *et al.*, 2018).

A luz solar que atinge a superfície terrestre é dividida em: ultravioleta, que corresponde a 3% ou 5% do espectro, com comprimento de onda (λ) < 400 nm e Energia (E) > 3,1 eV; luz visível, em torno de 42% ou 43%, com 400 nm < λ < 700 nm e 3,1 eV > E > 1,8 eV; e infravermelho próximo, que representa 52% ou 55%, com λ > 700 nm e E < 1,8 eV (Li *et al.*, 2016; Tian *et al.*, 2019). Gao *et al.* (2021) destacam que a luz visível e infravermelho equivalem a 46% e 49%, respectivamente.

Chen, Takata e Domen (2017) relatam que valores de *band gap* com energia compatível entre a região do visível e infravermelho próximo proporcionam a utilização de uma fração maior do espectro. Dessa maneira, investigações com fotocatalisadores com intervalo de banda nessa região ganham destaque (Pan *et al.*, 2020).

De acordo com a Tabela 3, muitos semicondutores usuais respondem à luz na região ultravioleta. Contudo, a baixa absorção da radiação limita a aplicação prática da tecnologia fotocatalítica e com isso, o uso na produção industrial é restrito (Liu *et al.*, 2020).

Tabela 3 – Valores de *band gap* de diferentes fotocatalisadores.

Fotocatalisador	<i>Band gap</i> (eV)
SnO ₂	3,8
ZnS-cúbico	3,6
NiO	3,5
SrTiO ₃	3,4
ZnO	3,3
TiO ₂ (Anatase)	3,2
TiO ₂ (Rutilo)	3,0
WO ₃	2,8
CdS	2,4
GaP	2,2
α -Fe ₂ O ₃	2,1
CdSe	1,7
CdTe	1,4
WSe ₂	1,2
Si	1,1
FeS ₂	0,95

Fonte: Baseado em Karthikeyan *et al.* (2020), Ouertani *et al.* (2020), Akbari *et al.* (2020) e Nawaukaratharnant *et al.* (2020).

Embora Sai, Ezzaouia e Nofal (2021) ressaltem que não são encontradas provas conclusivas sobre o *band gap* da pirita (FeS₂) ser direto ou indireto, os pesquisadores determinaram que ela exibe um intervalo de banda direto com largura de 0,90508 eV. Rahman e Edvinsson (2019) relatam que o *band gap* indireto da pirita de ferro é aproximadamente 0,95 eV, enquanto o direto situa-se entre 1,05 eV e 1,10 eV.

Em função das suas propriedades ópticas, como *band gap* e alto coeficiente de absorção óptica ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para $h\nu > 1,3 \text{ eV}$), a pirita se torna adequada para a utilização em dispositivos fotovoltaicos,

fotodetectores, reação de evolução de hidrogênio e fotocatalise. No entanto, a pureza do material tem forte influência sob grande parte das potenciais aplicações, dado que a presença de marcassita ortorrômbica com *band gap* menor (0,34 eV) afeta o desempenho em geral (Morales-Gallardo *et al.*, 2016).

A exposição da pirita ao ar e à água provoca sua oxidação superficial e produtos como óxidos de ferro são identificados em sua superfície (Chandra; Gerson, 2010).

Nas condições ambientais, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é a forma mais estável do óxido de ferro, sendo empregada na purificação e tratamento de águas e na degradação de poluentes orgânicos persistentes (Fawzi Suleiman Khasawneh; Palaniandy, 2021).

O uso promissor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como fotocatalisador baseia-se no seu estreito intervalo de banda e capacidade de absorver fótons com comprimentos de onda de até 600 nm (luz visível), podendo coletar até 40% da energia solar total. Todavia, a alta taxa de recombinação elétron-buraco limita sua eficiência em aplicações práticas (Khasawneh *et al.*, 2021).

3.4 PIRITA

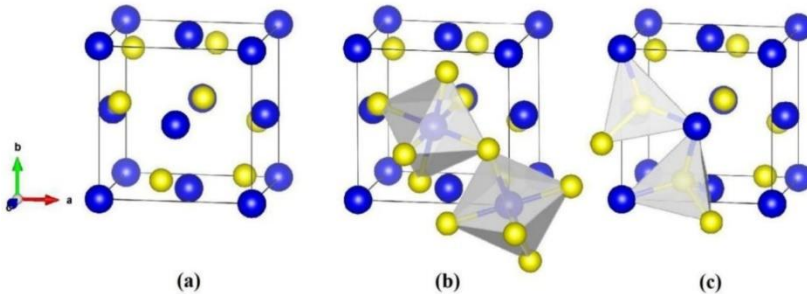
O dissulfeto de ferro (fórmula química FeS_2) é um sulfeto de metal de transição, abundante na terra e não tóxico. Além disso, tem duas estruturas cristalinas comuns, a pirita – sistema cúbico – e a marcassita, do sistema ortorrômbico. Porém, quase todas as pesquisas relacionadas ao FeS_2 são desenvolvidas com a estrutura da pirita (Qin *et al.*, 2018).

A pirita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada semelhante à do NaCl (Liu; Zhang, 2020). Cada átomo de ferro é coordenado a seis átomos de enxofre em um octaedro e o átomo de S configura uma coordenação tetraédrica com três átomos de Fe e um átomo de S circundante, como demonstrado na Figura 2 (Wei *et al.*, 2020).

A razão das proporções molares entre S/Fe é próxima a 2, indicando uma pequena variabilidade estequiométrica desse mineral (Abraitis; Pattrick; Vaughan, 2004). O desvio da razão estequiométrica ideal está relacionado à ausência de átomos de S na rede de FeS_2 , descrita como vacâncias de S (Rahman; Edvinsson, 2019).

Traços de outros elementos também são identificados na composição da pirita, como Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl e Zn (Abraitis; Pattrick; Vaughan, 2004).

Figura 2 – Representação da (a) estrutura atômica da pirita, onde as bolas azuis e amarelas representam átomos de Fe e S, respectivamente; (b) estrutura do octaedro formada por seis átomos de S e um de Fe no centro e (c) estrutura do tetraedro formada por três átomos de Fe e dois átomos de S, sendo um localizado no centro.



Fonte: Liu e Zhang (2020).

Investigações a respeito das propriedades de superfície de piritas naturais (pedaços de cristais) submetidas a um processo de moagem a úmido revelaram superfícies intrinsecamente super-hidrofílicas (ângulo de contato inferior a 10°) e, portanto, altamente polares. A gota de água torna-se imediatamente dispersa na superfície com uma medição de ângulo de contato zero. Essas descobertas têm aplicações práticas no tratamento de águas residuais por permitirem a compreensão da interação com o material de contato (Rahman; Thy; Edvinsson, 2020).

Kaur *et al.* (2016), ao sintetizarem pirita nanoestruturada para aplicação como catalisador, constataram que o plano (111) apresenta menor densidade de empacotamento e maior número de sítios ativos disponíveis em comparação aos planos (200) e (201). O número de grãos com orientação preferida maior para o plano (111) resulta em uma elevada área de superfície, levando ao aumento na geração de radicais hidroxila, bem como na degradação de corantes durante a fotocatalise.

A pirita proveniente da mineração de carvão contém átomos de carbono em sua rede e, portanto, normalmente é designada como pirita-carvão a fim de distingui-la do minério pirita formado em depósitos de sulfeto, pois estudos apontam que elas apresentam propriedades distintas que podem estar associadas às diferentes condições metalogênicas. A dopagem da rede da pirita com átomos de carbono é capaz de provocar mudanças nas suas propriedades, influenciando significativamente a aplicação em diversos campos (Qi *et al.*, 2019).

3.4.1 Pirita da mineração de carvão

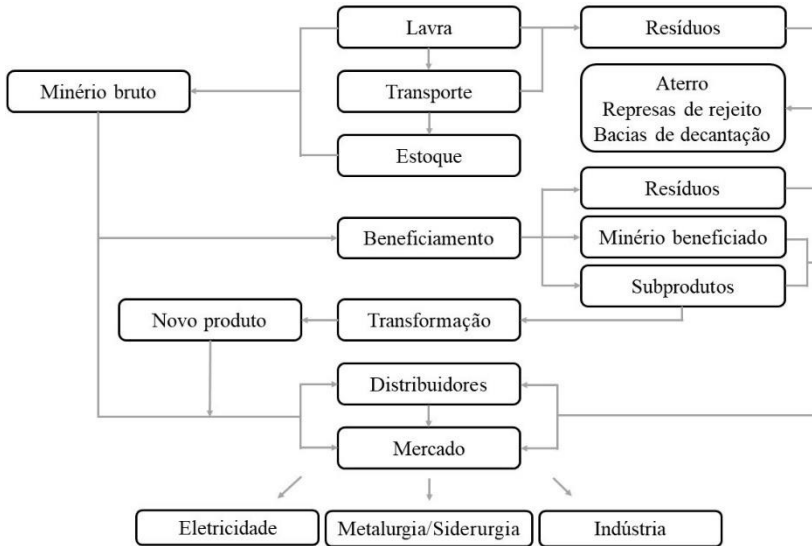
O carvão formado há milhões de anos por processos de coalificação a partir de restos de plantas consiste em uma rocha macia, negra e inflamável. Devido às condições de formação, é classificado em antracito, linhito, turfa e betuminoso (Liang *et al.*, 2019), conforme o teor de carbono e água. O antracito contém o maior teor de carbono (86% a 92%) e menor quantidade de água. Os carvões betuminosos também apresentam um conteúdo de carbono mais elevado (76% a 86%) e baixos níveis de umidade. Linhito e turfa têm mais umidade e teores de carbono menores, variando entre 65% e 70% e inferior a 60%, respectivamente (Breeze, 2015).

O carvão mineral é empregado como combustível sólido na geração de eletricidade e no refino de metais e pode ser aplicado em outras operações quando transformado nas fases líquida e gasosa. Porém, classifica-se como um dos maiores contribuintes nas emissões de gases de efeito estufa (CO₂ e CH₄), gases tóxicos (como CO e NO_x) e substâncias perigosas, tipo arsênio, selênio, mercúrio e chumbo (Liang *et al.*, 2019).

As reservas mundiais de carvão em 2019 eram de 1,070 trilhão de toneladas, concentradas principalmente nos Estados Unidos (23%), Rússia (15%), Austrália (14%) e China (13%) (BP, 2020). A produção mundial no mesmo ano atingiu 7,921 bilhões de toneladas, sendo a China o principal país produtor com 3,693 bilhões de toneladas (46,6%). Como uma das principais fontes de energia em muitos países, o consumo global do carvão em 2019 foi de 5,410 bilhões de toneladas (International Energy Agency (IEA), 2020).

A Figura 3 traz o fluxograma da cadeia produtiva do carvão mineral. A extração pode ser realizada por mineração subterrânea ou de superfície. Mundialmente, 2/3 da produção correspondem à mineração subterrânea, sendo este método predominante no estado de Santa Catarina (SIECESC, [s. d.]). Técnicas como câmara e pilares, frente larga – *Longwall* – e corte e aterro estão inclusas nesse tipo de mineração (Restrepo; Bazzo; Miyake, 2015).

Figura 3 – Fluxograma representativo da cadeia produtiva do carvão mineral.



Fonte: Baseado em CANO (2009).

O minério bruto, após ser lavrado e transportado, é encaminhado para a etapa de beneficiamento, que consiste em subprocessos como: fragmentação, para homogeneizar o tamanho do carvão em uma faixa entre 25 mm e 32 mm; limpeza, para a retirada de uma fração de material inerte e enxofre por meio de separação gravimétrica, visto que o carvão bruto e seus componentes apresentam densidades relativas variando entre 1,30 para o material orgânico mais leve a 2,5 para a rocha. O objetivo desse processo é adquirir o material beneficiado com teores máximos de enxofre de 2,3% e de outros minerais, que na queima se transformam em cinzas, de 43% (National Research Council, 2007; Restrepo; Bazzo; Miyake, 2015). Para fins de utilização, o carvão extraído é beneficiado para a obtenção de um material com menor teor de impurezas que atenda aos padrões impostos pelos variados segmentos de destino (Oliveira *et al.*, 2013), sendo o principal a geração de energia (SIECESC, 2023).

A limpeza do carvão antes da combustão é imprescindível, tanto para melhorar a sua qualidade quanto para preservação do meio ambiente (Xia; Xie, 2017). No entanto, o processo de beneficiamento gera grandes quantidades de resíduos grossos e/ou finos (Weiler; Firpo; Schneider, 2020).

Os resíduos grossos podem ser depositados em áreas adequadas, onde são formadas represas de rejeitos, ou em aterros. O efluente contendo a fração fina é direcionado para bacias de decantação (Castilhos; Fernandes, 2011; National Research Council, 2007).

Em algumas localidades, os rejeitos grossos e finos são rebeneficiados. Entretanto, esse procedimento aplicado aos resíduos grossos expõe a pirita restante ao oxigênio e às águas pluviais, provocando novamente o processo de oxidação e a formação de drenagem ácida de mina (Castilhos; Fernandes, 2011).

Novos produtos, com maior valor agregado, elaborados a partir de subprodutos da produção do carvão, como sínter ou cimento, juntamente com o carvão mineral bruto e beneficiado são distribuídos no mercado e direcionados para geração de eletricidade, uso industrial e metalurgia/siderurgia (Cano, 2009).

Segundo dados do Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC), a produção da Região Sul do Brasil de ROM (*run-of-mine*, carvão bruto) em 2022 foi de 11.528.892 de toneladas, com a maior participação do Estado de Santa Catarina – com aproximadamente 53,36%, seguido do Rio Grande do Sul (44,17%) e Paraná – 2,46% (SIECESC, 2023).

A Tabela 4 demonstra o perfil produtivo de carvão ROM da Região Sul brasileira entre 2015 e 2022 e o montante vendável, discriminados para os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

A partir da correlação dos dados, verifica-se que Santa Catarina é o estado com maior geração de rejeitos. Em média, aproximadamente 65% do carvão ROM minerado é descartado como resíduo sólido e depositado nas pilhas.

Weiler, Amaral Filho e Schneider (2016) estudaram o rejeito da mineração de carvão proveniente da etapa de jigagem (procedimento de separação do carvão da ganga por diferença de densidade) de uma carbonífera situada no município de Criciúma, Santa Catarina. Pelo método de separação gravimétrica em meio denso de ferro-silício, os autores classificaram o resíduo em 3 frações densimétricas: um material rico em silicatos correspondente a 69% em massa do resíduo bruto, uma fração com maior teor de matéria carbonosa (17%) e uma parcela rica em pirita (14%).

Tabela 4 – Perfil produtivo do carvão mineral na Região Sul do Brasil.

Ano	Paraná	Santa Catarina	Rio Grande do Sul	Total
	Produção de carvão ROM (t)			
2015	340.000	6.316.770	6.259.740	12.916.510
2016	209.696	5.986.077	4.840.598	11.036.371
2017	207.230	6.352.556	3.619.998	10.179.784
2018	390.230	6.467.265	3.626.298	10.483.793
2019	301.558	5.518.780	3.613.478	9.433.816
2020	152.547	5.614.266	3.391.575	9.158.388
2021	121.755	5.992.758	5.956.309	12.070.822
2022	283.789	6.152.365	5.092.738	11.528.892
	Produção de carvão vendável (t)			
2015	106.838	2.257.372	3.989.447	6.353.657
2016	103.874	2.102.297	3.739.398	5.945.569
2017	106.172	1.712.217	2.151.022	3.969.411
2018	111.697	1.906.645	2.505.535	4.523.877
2019	120.283	1.959.684	2.307.503	4.387.470
2020	97.298	2.086.437	2.539.637	4.723.372
2021	111.354	2.450.605	5.075.983	7.637.942
2022	130.156	2.270.416	4.185.578	6.586.150
	Rejeitos gerados (%)			
2015	68,58	64,26	36,27	50,81
2016	50,46	64,88	22,75	46,13
2017	48,77	73,05	40,58	61,01
2018	71,38	70,52	30,91	56,85
2019	60,11	64,49	36,14	53,49
2020	36,22	62,84	25,12	48,43
2021	8,54	59,11	14,78	36,72
2022	54,14	63,10	17,81	42,87

Fonte: Baseado em SIECESC (2023).

A pirita é um mineral presente no carvão na forma de impureza (Huang *et al.*, 2021), sendo a principal fonte de enxofre inorgânico. Durante a combustão do carvão, produz a emissão de dióxido de enxofre (SO₂) que desencadeia a chuva ácida. Dessa forma, sua remoção antes da queima é importante (Zhou *et al.*, 2019).

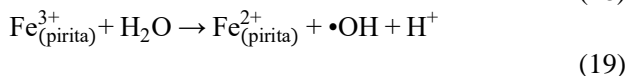
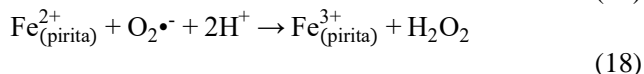
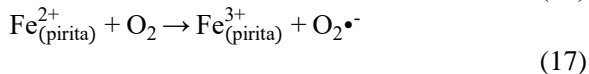
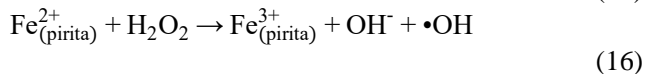
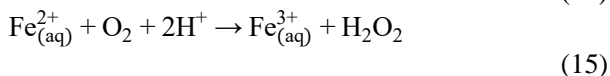
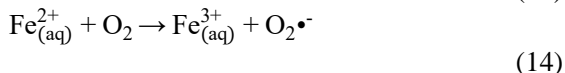
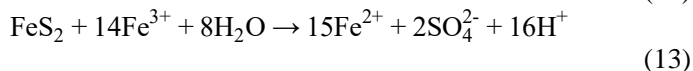
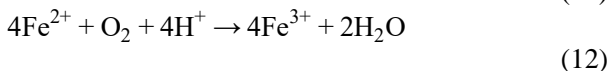
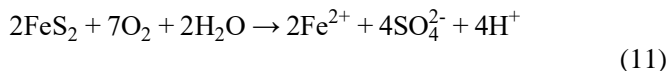
Quando descartada como rejeito, é responsável pela drenagem ácida de mina (DAM) em função da sua oxidação e produção de ácido sulfúrico, que dissolve alguns minerais do próprio rejeito e promove a lixiviação de metais pesados tóxicos (Zhou *et al.*, 2019). Esse processo

prejudica a qualidade da água, seja aquela que permeia em função do represamento e flui para as lagoas ou a própria água das pilhas de rejeito (Rezaee; Rajagopalan; Honaker, 2019).

A busca por tecnologias ambientalmente mais limpas atrai a atenção para a fotocatalise. Os materiais à base de ferro, incluindo a pirita, são estudados para a aplicação nesse processo (Kmentova *et al.*, 2018).

A pirita é capaz de gerar pares elétrons/buraco fotoinduzidos. Além disso, pela instabilidade termodinâmica, o oxigênio presente no ambiente aquoso provoca a oxidação desse material (Equações 11, 12 e 13) (Tian *et al.*, 2015).

A oxidação da pirita ocasiona a liberação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , assim, espécies reativas de oxigênio são geradas, como radicais superóxidos, peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila, segundo as Equações 14, 15, 16, 17, 18 e 19 (Diao *et al.*, 2015; Kaur *et al.*, 2020; Tian *et al.*, 2015). Dessa maneira, Shaida, Sen e Dutta (2018) salientam que a pirita da mineração de carvão pode formar espécies reativas de oxigênio para promover a degradação de corantes.



3.4.2 Pirita aplicada em processos oxidativos avançados

Resultados satisfatórios foram alcançados utilizando pirita sintética como um ativador heterogêneo da oxona (peroximonossulfato de potássio, KHSO_5) no processo catalítico para a mineralização de propanil (3',4'-dicloropropionanilida – $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$), herbicida amplamente aplicado no setor agrícola. Um efeito sinérgico entre a pirita (0,5 g/L) e a oxona (1,0 mM) promoveu uma degradação de 91,9% para uma concentração de 0,01 mM do poluente. Testes mostraram que a atividade catalítica é significativamente aumentada para uma dosagem de pirita mais elevada. No entanto, não é aconselhada por questões práticas, ambientais e econômicas. As espécies reativas dominantes responsáveis pela oxidação do propanil foram $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\bullet\text{OH}$ com contribuição coletiva de 76,8% e individual de 33,1% e 43,7%, respectivamente (Li *et al.*, 2021).

Guo *et al.* (2021) avaliaram a pirita natural como fotocatalisador (0,8 g/L) na degradação da carbamazepina – CBZ ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$), um antiepiléptico típico adotado no tratamento de epilepsia, depressão, neuralgia e arritmia. Em 30 min não foi verificada a degradação de CBZ na concentração de 2,5 mg/L. Porém, a atividade fotocatalítica foi significativamente melhorada, alcançando 36% no mesmo período de tempo, para o fotocatalisador composto $\text{FeS}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido a partir de um tratamento térmico do pó da pirita a 400 °C por 2 h. A melhora no desempenho está relacionada à combinação da pirita com um semicondutor fortemente oxidante que aumenta a eficiência de separação e transferência dos pares elétron/buraco.

Resíduos de mina de pirita foram empregados como um catalisador não tóxico e natural para a ativação de peroxidissulfato – PDS ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e peroximonossulfato – PMS ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) na oxidação de tetraciclina – TTC ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$), um antibiótico muito consumido mundialmente e continuamente detectado em recursos hídricos. Nanopartículas de pirita com tamanho médio de 52,3 nm e teores em peso de S e F de 52,59% e 44,37%, respectivamente, foram adquiridas por meio de diferentes etapas de cominuição sequencialmente executadas: moinho de ágata, peneiramento, moinho cerâmico com velocidade de rotação de 300 rpm por 1 h e moinho de bolas planetário. A melhor eficiência na remoção de TTC (50 mg/L) foi atingida com o sistema pirita/PMS (ambos com concentração de 1 g/L) que proporcionou uma taxa de degradação de 98,3% e mineralização significativa de 46% para o tempo de reação de 30 e 60 min, respectivamente (Rahimi *et al.*, 2021).

Um comparativo dentre diversos padrões de pirita destacou que a proveniente de resíduos de mina tem características de desempenho semelhante e/ou melhor que amostras não residuais e sintéticas, apontando o uso promissor deste material como catalisador (Rahimi *et al.*, 2021).

Mashayekh-Salehi *et al.* (2021) também avaliaram nanopartículas de pirita com as mesmas características de Rahimi *et al.* (2021) como catalisador para a degradação de tetraciclina, mas aplicando o processo Fenton heterogêneo. Parâmetros semelhantes foram adotados no procedimento experimental em relação às concentrações do poluente e da pirita, com a inserção de 5 mmol/L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O processo pirita/ H_2O_2 promoveu a degradação de 89% e mineralização de cerca de 67% do antibiótico para o tempo de reação de 30 min. Uma melhor remoção foi alcançada para um tempo de reação de 60 min, com a mineralização de mais de 85% de tetraciclina para o valor de pH ácido (4,1). Após testes de reutilização (4 ciclos), os autores verificaram que as nanopartículas de pirita são catalisadores reutilizáveis, com durabilidade apropriada e alta eficiência de remoção.

Amostras de pirita oriundas de minas de enxofre polimetálico foram empregadas como fotocatalisadores (1 g/L) na remoção simultânea de contaminantes como verde malaquita ($C_{23}H_{25}ClN_2$) e Cr(VI) sob irradiação de luz ultravioleta. A pirita natural, após um processo de cominuição simples, apresentou propriedades como área de superfície específica próxima a 9,60 m²/g, ponto de carga zero (PCZ) de 6,29 e como componentes principais o Fe (47,97%) e S (50,74%). Os experimentos foram conduzidos com pH inicial ideal de 3, porque condições ácidas são favoráveis para a degradação do verde malaquita, e fluxos de ar ou nitrogênio também foram testados. A coexistência dos dois poluentes resultou em uma maior taxa de degradação do corante como também do Cr(VI). A melhor eficiência para a remoção do verde malaquita ocorreu na presença de oxigênio dissolvido, que favoreceu a formação de espécies reativas de oxigênio. A redução de Cr(VI) foi aumentada pelo fluxo de nitrogênio e não pelo oxigênio, mas a diferença não foi tão significativa como para o corante. Sendo assim, o efeito coexistente de degradação e redução dos poluentes é facilitado com o fluxo de ar (Diao *et al.*, 2015).

Li *et al.* (2020) estudaram o uso da pirita natural (4 g/L) como redutor e catalisador com o objetivo de simultaneamente reduzir Cr(VI) – 10 mg/L e ativar o persulfato – PS ($Na_2S_2O_8$) na concentração de 0,4 g/L para degradar o corante laranja ácido 7 ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) – 20 mg/L. O sistema corante/pirita-PS promoveu a remoção de cerca de 99% do corante no período de 30 min, sendo o processo levemente acentuado com

a inserção de Cr(VI) à mistura. Os sistemas Cr(VI)/pirita e corante + Cr(VI)/pirita proporcionam a redução do metal pesado de maneira eficiente. Ao adicionar o persulfato às misturas, ocorre uma diminuição dessa remoção porque parte dos locais de superfície ou Fe^{2+} dissolvidos da pirita priorizam sua função como catalisador para a ativação do persulfato no lugar da redução do metal. Estudos da pirita, antes e depois da reação, por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) indicam que a sua estrutura cristalina após o uso não sofre nenhuma alteração significativa em relação à pirita bruta, assim como os componentes superficiais.

No trabalho de Liu *et al.* (2013), cristalitos de pirita (1 g/L) sintetizados pelo método solvotérmico usando ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como fonte de Fe, pó de enxofre como fonte de S, polivinilpirrolidona – PVP ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) e carbonato de potássio (K_2CO_3) foram empregados como semicondutores no processo fotocatalítico para a degradação de corantes orgânicos como azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$), Safranina T ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}$), alaranjado de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$), rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$) e pironina B ($\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_2$) nas concentrações de 1×10^{-5} mol/L. O estudo apontou que a taxa de adsorção dos cristalitos foi muito superior em relação à degradação fotocatalítica quando o sistema foi irradiado por luz ultravioleta, atingindo 80,2% e 7,7% para o azul de metileno, respectivamente.

Embora a adsorção dos corantes na superfície do catalisador seja importante para as reações fotocatalíticas heterogêneas, a adsorção excessiva prejudica a absorção óptica do catalisador, reduzindo a taxa de degradação do poluente orgânico. Em resumo, a adsorção desempenha efeitos estimulantes e inibitórios no processo (Liu *et al.*, 2013).

Testes de degradação do corante *Basic Blue 41* ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$) com amostras de carvão contendo diferentes percentuais de pirita demonstraram que um teor mais elevado deste mineral proporciona uma maior taxa de degradação, 99,5% (para a dosagem de 1 g/L de carvão, pH 6 e concentração do corante de 20 mg/L) no processo foto-Fenton assistido por radiação solar. O desempenho foi compatível com uma série de fotocatalisadores induzidos por luz solar na degradação de corantes. A mesma amostra estudada com o corante *Trypan Blue* ($\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$) exibiu uma degradação mais lenta imposta pela diminuição da atividade de superfície pela maior adsorção do corante no carvão pirítico (Shaida; Sen; Dutta, 2018).

Um tratamento terciário de águas residuais de tingimento foi proposto por Chen *et al.* (2021) utilizando a pirita natural como um catalisador de reações do tipo Fenton heterogêneas para tratamento em escala industrial. O material amostrado (~95% de pureza) foi cominuído, alcançando dimensões inferiores a 2 mm, e utilizado sem nenhum processo de purificação na dosagem de 24 g/L. Testes industriais revelaram um bom desempenho do material a longo prazo, com remoções de DQO e cor, preservadas no período de 2 anos, superiores a 60% e 97%, respectivamente. As espécies químicas dos principais elementos na superfície da pirita não sofreram alterações significativas, contribuindo para a manutenção da eficiência catalítica do material.

A formação do radical hidroxila é o processo determinante na eficiência de oxidação dos poluentes orgânicos, sendo consequência da reação do peróxido com os íons ferrosos dissolvidos (catálise homogênea) e Fe(II) em superfícies de pirita (catálise heterogênea). No sistema com a pirita no processo homogêneo, uma parcela da remoção do poluente ocorre por ação de uma autorregulação do Fe^{2+} em solução por meio da oxidação e dissolução da pirita por O_2 , H_2O_2 e Fe^{3+} . Como o Fe(II) é gerado essencialmente pela reciclagem de Fe(III) e não pela dissociação da superfície da pirita, isto a torna uma fonte contínua e durável de ferro. Dessa forma, uma maior eficiência do tratamento de oxidação do tipo Fenton catalisado por pirita ocorre em função de uma maior taxa de conversão de H_2O_2 em radicais hidroxila em relação ao processo de Fenton clássico (Chen *et al.*, 2021).

Fathinia *et al.* (2015) prepararam nanopartículas de pirita natural para aplicação como nanocatalisador (0,3 g/L) no processo Fenton heterogêneo. Amostras de pirita obtidas após separação magnética de minério de ferro natural (magnetita) foram submetidas a um processo de moagem em moinho de bolas planetário de alta energia por 2, 4 e 6 h com velocidade de 320 rpm. As impurezas foram removidas após a lavagem com etanol e o material foi seco em estufa a 50 °C por 4 h. A distribuição de tamanho médio de partícula indicou valores entre 20 nm e 100 nm após o processo de moagem de 6 h.

Os pesquisadores demonstraram que a eficiência da degradação do corante laranja ácido 7 (20 mg/L) foi diretamente relacionada com o tempo de moagem, com a melhor descoloração atingida para a maior duração. A pirita primária, nas mesmas condições operacionais, apresentou resultados muito inferiores que estão associados à menor área de superfície e sítios ativos disponíveis. Não foram observadas perdas consideráveis da atividade catalítica após cinco utilizações consecutivas (respeitando o processo de limpeza do catalisador), visto que a

concentração de íons Fe^{2+} na solução sofreu uma redução após o primeiro ciclo e posteriormente atingiu um nível constante, demonstrando que o material pode ser um catalisador promissor e estável (Fathinia *et al.*, 2015).

Khataee, Gholami e Vahid (2016) produziram pirita com tamanho médio de partícula entre 30 nm e 50 nm a partir de uma pirita natural pelo método de plasma de argônio. O material foi destinado ao tratamento de soluções sintéticas com o corante *Reactive Red 84* ($\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$), corante da indústria têxtil, por meio do processo sono-Fenton heterogêneo. Seu desempenho foi consideravelmente melhor (93,7%), em função da maior área de superfície, em comparação com a pirita natural, que apresentou uma degradação próxima a 70% para os testes com dosagem de catalisador de 4 g/L e concentração do corante de 10 mg/L. Verificou-se também que pHs mais baixos exibem melhores resultados devido ao maior potencial de oxidação em meio ácido dos radicais hidroxila na degradação das moléculas do corante. Para valores de pH inferiores ao PCZ de 6,3 do material modificado, a carga superficial é positiva e ocorre um aumento da adsorção de moléculas de corante aniônico na superfície, fazendo com que mais moléculas sejam degradadas pelos radicais reativos adsorvidos.

Com o objetivo de validar a suposição de que a pirita pode ser usada como um catalisador para geração *in situ* de Fe^{2+} no processo eletrôn-Fenton, proporcionando a autorregulação do pH da solução próximo a 3, Labiadh *et al.* (2015) realizaram testes utilizando uma pirita natural, contendo 51,78% de Fe e 46,66% de S em massa, para a degradação oxidativa e mineralização do corante azo AHPS (ácido 4-amino-3-hidroxi-2-p-tolilazo-naftaleno-1-sulfônico, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$). Os ensaios evidenciaram uma estabilidade do pH na faixa de 2,8-3,9 após 15 min da adição de pirita e um aumento da concentração de Fe^{2+} de 0,14 mM para 1,05 mM quando a quantidade do catalisador inserido passou de 0,5 g/L para 6 g/L, promovendo uma aceleração da degradação do corante (175 mg/L). A pirita exibiu superioridade em relação ao processo convencional ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com mais de 90% de mineralização em termos de eficiência de remoção do carbono orgânico total, contra apenas 70% para o mesmo tempo de reação, provando ser um catalisador sólido de baixo custo sem a exigência necessária de acidificação externa.

3.5 NANOPARTÍCULAS COMO FOTOCATALISADORES

Materiais em nanoescala, como nanomateriais fotocatalisadores, têm potencial para apresentar propriedades novas e únicas, com

capacidade de aplicação eficiente em todos os processos oxidativos avançados em ambientes poluídos (Akbari *et al.*, 2020).

Por se tratar de um método simples, com remoção eficiente e mineralização completa do corante, a fotocatalise torna-se vantajosa sobre as outras técnicas, com respostas mais significativas quando aliada à nanotecnologia, que se refere a materiais que apresentam no mínimo uma de suas dimensões entre 1 nm e 100 nm (Din *et al.*, 2021).

Nanocristais semicondutores atraem um interesse considerável, pois suas propriedades estão vinculadas ao tamanho da partícula. A variação das dimensões das nanopartículas permite ajustar o *band gap* do material e, desta forma, ele adquire características intermediárias entre as das moléculas e os semicondutores *bulk* (Morales-Gallardo *et al.*, 2016).

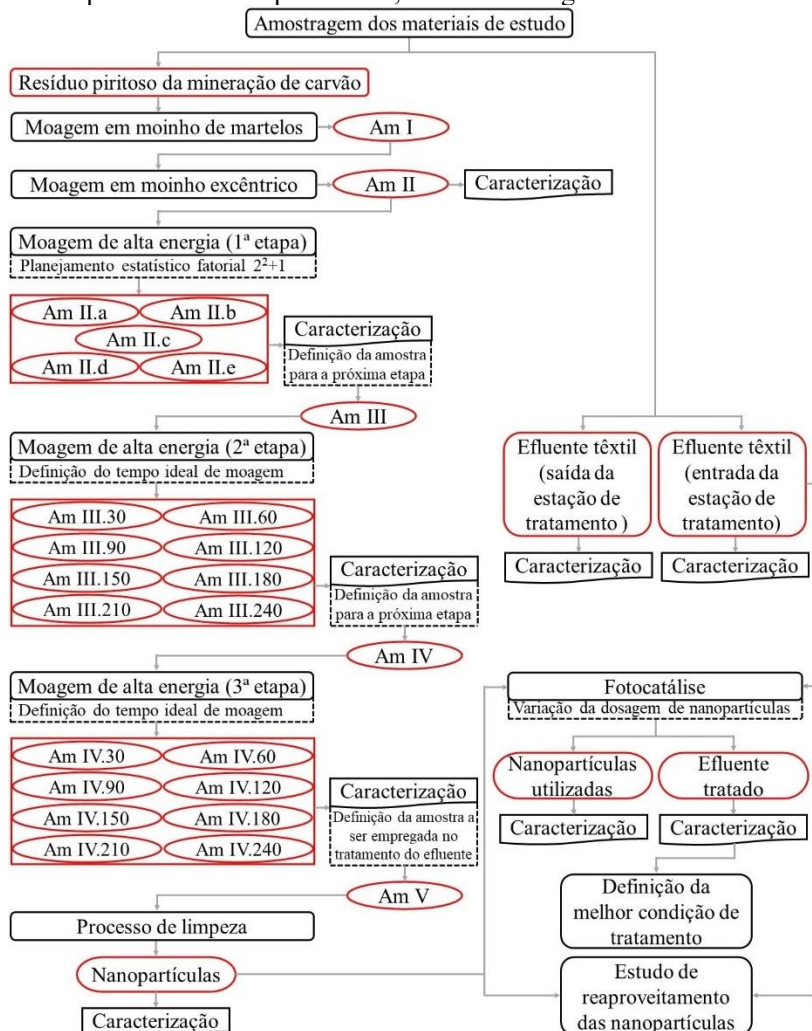
Os comprimentos de onda em nanômetros das radiações eletromagnéticas fazem com que elas sejam compatíveis com os nanocristais dos fotocatalisadores, favorecendo a interação entre ambos. Isso, somado à área de superfície disponível bastante elevada desses materiais, proporciona propriedades superiores em relação aos catalisadores usuais (Din *et al.*, 2021).

Nanocristais de FeS₂ foram sintetizados pelo método hidrotérmico simples preparados com duas soluções precursoras contendo 0,92 g de FeSO₄ e 3,2 g de Na₂SO₃, com 40 ml de água deionizada cada. Os reagentes foram inseridos em uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon e submetidos à temperatura de 180 °C por 2 h e posteriormente o precipitado preto foi separado por centrifugação. O material obtido apresentou uma proporção atômica percentual de Fe:S de 33,2: 66,8 (muito próxima da ideal), *band gap* direto de 1,24 eV e estrutura semelhante a bastonetes com comprimento e diâmetro aproximados de 275 nm e 15 nm, respectivamente. Na investigação da degradação do corante azul de metileno (15 mg/L) sob irradiação de luz ultravioleta, uma taxa de quase 95% foi atingida no intervalo de 60 min para uma concentração de pirita de 0,3 g/L, demonstrando a capacidade da pirita para aplicações em processos fotocatalíticos na degradação de poluentes orgânicos (Morales-Gallardo *et al.*, 2016)

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As principais etapas do procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho estão no fluxograma da Figura 4. O detalhamento é apresentado nas seções seguintes.

Figura 4 – Fluxograma representativo das principais etapas do procedimento experimental, onde “Am” significa amostra.



Fonte: Autora (2024).

4.1 MATERIAIS

O resíduo piritoso foi amostrado após o processo de beneficiamento do carvão mineral e separação do concentrado de pirita em uma empresa localizada no município de Treviso – SC. A amostra recebida da mineradora, ilustrada na Figura 5, apresentou tamanhos entre 2 cm e 5 cm.

Figura 5 – Fotografia do resíduo piritoso amostrado.

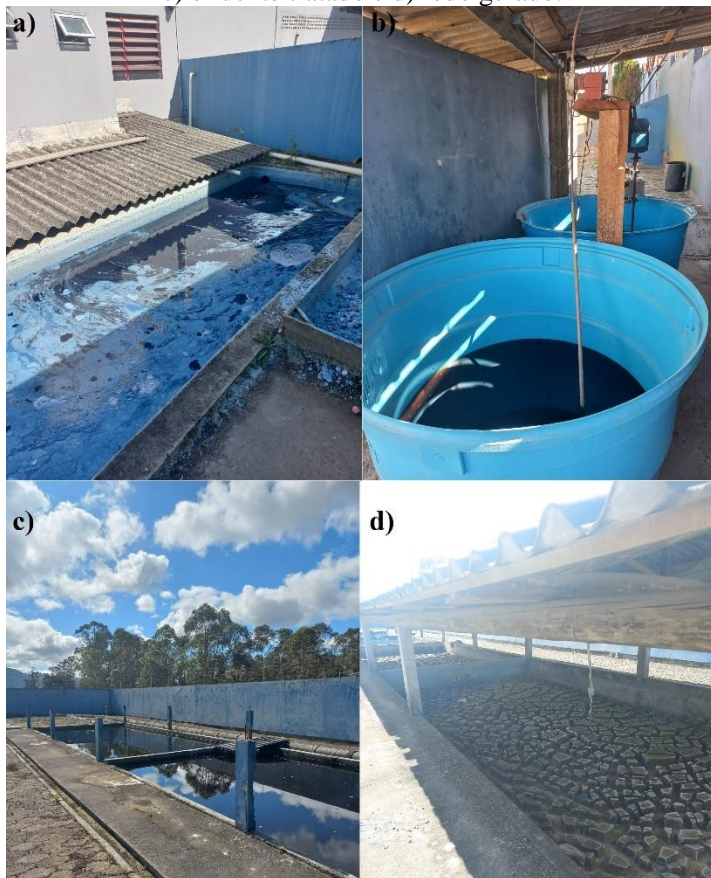


Fonte: Autora (2024).

O efluente têxtil foi amostrado após o processo de tingimento em uma empresa de confecção de jeans localizada na Região Sul de Santa Catarina. Na data da amostragem, o tempo estava ensolarado, com temperatura de 16 °C e sem precipitações nos 5 dias anteriores, período em que a temperatura variou de 6 °C a 21 °C. Obtiveram-se amostras da entrada (Figura 6a) e saída da estação de tratamento (Figura 6c) para avaliar e comparar a eficiência do processo aplicado pela empresa com a do tratamento proposto neste trabalho.

Segundo dados fornecidos pela indústria, em média, são tratados mensalmente 400.000 m³ de efluente por processos de coagulação e decantação, empregando produtos como policloreto de alumínio, soda cáustica e alguns polímeros (Figura 6b). Não há dados sobre a quantidade de lodo gerado (Figura 6d).

Figura 6 – Fotografias dos tanques da estação de tratamento do efluente têxtil, onde a) efluente bruto, b) produto empregado no tratamento, c) efluente tratado e d) lodo gerado.



Fonte: Autora (2024).

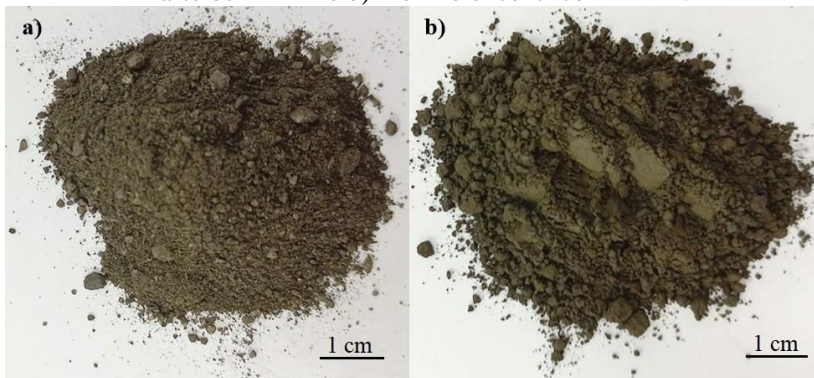
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O resíduo piritoso foi submetido a duas etapas de moagem em moinho de martelos Furlan MM-4F MANCHESTER, com velocidade de rotação de 1.100 rpm e abertura de grelha de 2,5 mm e 1,0 mm, respectivamente, sendo o material resultante (Figura 7a) denominado de Am I. Em seguida, objetivando tamanhos de partícula inferiores a 38 μm (400 mesh), foi encaminhado para um moinho excêntrico SERVITECH

CT-242 com esferas de alta alumina por 30 min. Frações de 600 g foram inseridas em um jarro de porcelana de 1.000 ml com 55% do volume útil ocupado por esferas com diâmetros de 19 mm (20% do volume útil) e 13 mm (80% do volume útil).

Posteriormente à moagem, o material, nomeado como Am II (Figura 7b), foi caracterizado por meio das técnicas descritas a seguir.

Figura 7 – Fotografia do resíduo piritoso cominuído em a) moinho de martelos – Am I e b) moinho excêntrico – Am II.



Fonte: Autora (2024).

O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinado em analisador elementar LECO CHN628. O enxofre foi quantificado por meio do analisador elementar LECO CHN628 Series Sulfur, seguindo as orientações da ASTM D 4239-18e1 (2018).

A análise térmica diferencial e termogravimétrica foi conduzida em um analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, com aquecimento de 35 °C a 1.200 °C, a uma taxa de 10 °C/min, com atmosfera de ar sintético, fluxo de 40 cm³/min, cadinho de alumina e aproximadamente 35,00 mg de amostra.

A área de superfície específica e o volume total de poros foram analisados pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller), com um equipamento Quantachrome, modelo NOVA 1200e. A análise consiste na adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K para uma isoterma de 20 pontos (10 pontos de adsorção e 10 pontos de dessorção), com um tratamento prévio de degaseificação a 300 °C por 3 h.

A densidade real foi avaliada por picnometria a gás hélio em picnômetro Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e.

A composição mineralógica foi identificada com auxílio de um difratômetro de raios X Siemens BRUKER AXS, modelo D-5000 com monocromador curvado de grafite, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e 30 mA de corrente elétrica. O intervalo de medida em 2θ foi de 10° a 80° , com velocidade de varredura de $0,05^\circ/\text{s}$, com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,6 mm.

A distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser foi estimada em um analisador a laser Cilas 1064, com faixa de leitura de $0,04 \mu\text{m}$ a $500 \mu\text{m}$. O material disperso em água foi sonicado por 5 min em sonicador Sonics Vibra-Cell VCX 750.

A determinação do comprimento de onda em que se situa o máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) é fundamental para a escolha da radiação empregada no processo oxidativo avançado, priorizando uma maior eficiência. Assim, esse comprimento de onda foi identificado por meio do espectro de absorção no estado sólido, medido no intervalo de 400-800 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, com resolução de 1 nm, esfera de integração ISR-2200 e a amostra dispersa em sulfato de bário, BaSO_4 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), na concentração de 16% (%m/m).

O teor de ferro foi mensurado por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES PerkinElmer, modelo Optima 8300) pelo método EPA 3051A e SMWW 3120 B.

A forma química do ferro contido na amostra e o percentual de cada fase ferruginosa foram analisados em espectrômetro Mössbauer, operando com uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, movimentada com aceleração constante, e calibrado com $\alpha\text{-Fe}$. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente e os dados numéricos ajustados com funções Lorentzianas.

Os grupos funcionais foram identificados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em um espectrofotômetro Bruker Tensor II com acessório de reflectância total atenuada (ATR), na região de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 200 varreduras.

Para verificar os elementos químicos que fazem parte da composição do material, o resíduo, na forma de pastilha prensada, foi submetido à análise química qualitativa por meio da técnica de fluorescência de raios X em espectrômetro PANalytical Axios^{mAX}. A análise semi-quantitativa pela mesma técnica foi conduzida em equipamento Shimadzu EDX 7000. Para isso, inicialmente, o material foi

conduzido ao teste de perda ao fogo, seguindo a metodologia descrita na ASTM D7348-07 (2010).

A amostra foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390 equipado com um detector Thermo Noran System SIX de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para análise da composição química superficial. O material foi inserido em um *stub* de alumínio, sobre uma fita dupla face de carbono, e recoberto com ouro em equipamento DENTON VACUUM DESK IV®.

A fim de analisar o melhor dispersante a ser empregado no processo de moagem, foram preparadas três soluções contendo 10 mg de pirita, 10 ml de água destilada e dispersantes como dodecil sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ – Sigma-Aldrich Brasil Ltda.), cloreto de cetilpiridínio ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN.H}_2\text{O}$ – Sigma-Aldrich Brasil Ltda.) e polietilenoglicol ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$ – Sigma-Aldrich Brasil Ltda.) nas quantidades de 30 mg, 30 mg e 0,4 g, respectivamente. As suspensões, após agitação ultrassônica por 5 min em banho ultrassônico Unique USC-1400A, foram adicionadas a 2,5 ml de água destilada em cubetas de vidro até que o número de partículas fosse reconhecido como adequado pelo equipamento para análise de potencial zeta. O equipamento utilizado foi um NanoBrook Omni (marca Brookhaven Instruments Corporation), com controle de temperatura e laser padrão vermelho de 640 nm e 40 mW, empregando a técnica de espalhamento de luz eletroforético (do inglês *Electrophoretic Light Scattering*, ELS). Medidas de mobilidade eletroforética (UE) foram realizadas em vinte ciclos, com intervalo de 1 s para cada ciclo, e convertidas em valor de potencial (mV) pelo próprio software do equipamento.

Os efluentes têxteis da entrada e saída da estação de tratamento foram investigados a partir das análises apresentadas na Tabela 5.

O pH do efluente foi mensurado com o auxílio de um pHmetro HANNA Instruments HI 2221. O espectro de absorção na região do UV-visível (300-800 nm) foi medido com um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, com resolução de 1 nm.

Tabela 5 – Análises adotadas para a caracterização dos efluentes têxteis amostrados.

Análise	Método
Alumínio total	SMWW 3120 B
Carbono orgânico total	PO
Chumbo total	SMWW 3120 B
Demanda bioquímica de oxigênio	SMWW 5210 D
Demanda química de oxigênio	SMWW 5220 D
Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	ABNT NBR 12713:2016
Fenóis totais	SMWW 5530 D
Ferro solúvel	SMWW 3120 B
Fósforo total	EPA 6010C
Manganês total	SMWW 3120 B
Nitrogênio amoniacal	SMWW 4500-NH3 F
Óleos e graxas totais	SMWW 5520 D
pH	-
Espectro de absorção no UV-visível	-
Sólidos dissolvidos totais	SMWW 2540 C
Sólidos sedimentáveis	SMWW 2540 F
Sólidos suspensos totais	SMWW 2540 D
Sólidos totais	SMWW 2540 B
Sulfeto	SMWW 4500-S2 D
Surfactantes	SMWW 5540 C
Turbidez	SMWW 2130 B

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

EPA: *Environmental Protection Agency*

NBR: Norma Brasileira

PO: Procedimento operacional interno do laboratório

SMWW: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

Fonte: Autora (2024).

4.3 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PIRITA

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, a obtenção de nanopartículas de FeS₂, o resíduo piritoso da mineração de carvão (Am II) foi submetido à moagem de alta energia em moinho de laboratório NETZSCH LABSTAR LS01 com capacidade de 0,53 L, velocidade de rotação entre 1.000 rpm e 4.500 rpm e esferas de zircônia estabilizada com ítria.

O processamento foi conduzido em três etapas com corpos moedores de diâmetros diferentes e compatíveis com o tamanho inicial da amostra. Na primeira fase, parâmetros como tempo de moagem e velocidade de rotação foram definidos segundo a metodologia estatística de um planejamento estatístico fatorial 2^k com dois fatores e um ponto central, apresentado na Tabela 6. Nas fases seguintes, com o conhecimento da melhor rotação, definida na primeira etapa, coletaram-se as amostras a cada 30 min para estabelecer o tempo ideal de processo.

Tabela 6 – Matriz de dados do planejamento estatístico fatorial $2^2 + 1$ adotado na primeira etapa da moagem de alta energia.

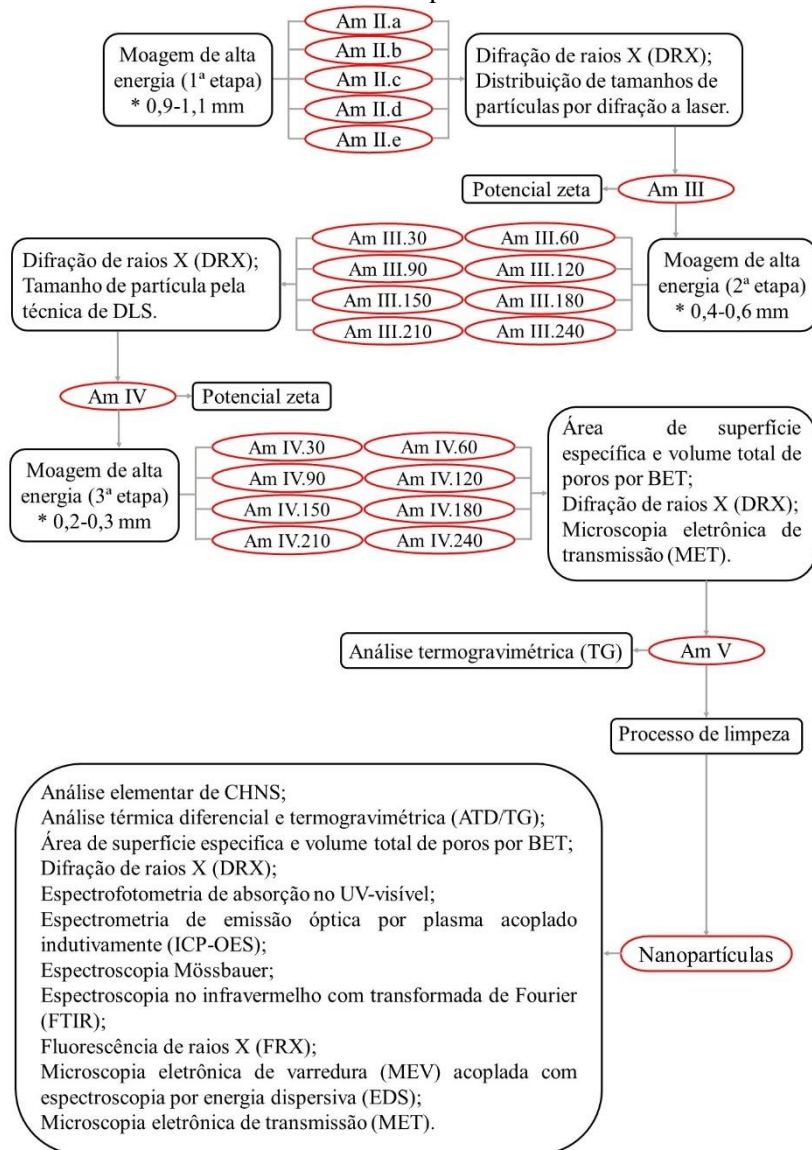
Experimento	Amostra	Níveis		Fatores	
				Rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)
1	Am II.a	-1	-1	2.500	2
2	Am II.b	-1	+1	2.500	4
3	Am II.c	+1	-1	3.500	2
4	Am II.d	+1	+1	3.500	4
5	Am II.e	0	0	3.000	3

Fonte: Autora (2024).

Uma suspensão de 3 L e com teor de sólidos de 9% (%m/m) foi preparada e introduzida no moinho em cada etapa de moagem, cujo volume estava 75% preenchido com esferas de diâmetro 0,9-1,1 mm (1ª etapa), 0,4-0,6 mm (2ª etapa) e 0,2-0,3 mm (3ª etapa).

Sabendo que o cloreto de cetilpiridínio forneceu o maior valor de potencial zeta dentre os dispersantes avaliados, que a sua concentração micelar crítica (CMC) varia entre 0,9 mM (Mukhim *et al.*, 2010) e $0,96 \pm 0,05$ mM (Mirtič *et al.*, 2020) e que, de acordo com Abreu *et al.* (2019) e Perinelli *et al.* (2020), para um efeito dispersivo significativo, a concentração do surfactante deve estar acima da CMC, foram adicionados 2,5 g do dispersante, objetivando uma melhor eficiência no processo de moagem. As amostras resultantes de cada etapa foram nomeadas conforme o fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma representativo das técnicas empregadas na caracterização das amostras obtidas a partir da moagem de alta energia do resíduo piritoso.



Fonte: Autora (2024).

O pH da suspensão foi monitorado em um pHmetro HANNA Instruments HI 2221 durante todo o processo de moagem e, ao término de cada etapa, a fase sólida foi separada em centrífuga FANEM®, modelo Excelsa® II 206-BL, e seca em estufa a vácuo QUIMIS Q819V2 a 40 °C.

A definição da amostra que seguiu para a segunda etapa se deu por meio da avaliação do diâmetro médio das partículas (variável resposta do planejamento estatístico fatorial da Tabela 6), estabelecido em um analisador a laser, com o material disperso em água e sonicado por 5 min. Alterações na cristalinidade do material foram verificadas pela técnica de difração de raios X e consideradas na escolha das amostras em todo o processo.

Na segunda etapa, as investigações sobre o tamanho de partícula das amostras foram realizadas pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (do inglês *Dynamic Light Scattering*, DLS) em equipamento NanoBrook Omni (marca Brookhaven Instruments Corporation), com controle de temperatura e laser padrão vermelho de 640 nm e 40 mW. Para a análise, 10 mg de amostra foram dispersas em 10 ml de água destilada contendo 30 mg do dispersante cloreto de cetilpiridínio e sonicadas em banho ultrassônico Unique USC-1400A durante 5 min. As medidas foram realizadas em cubetas de vidro e em triplicata.

Na terceira etapa, foi estudada a influência do tempo de moagem sobre as variáveis área de superfície específica e tamanho de partícula das amostras. O tamanho foi avaliado por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas com um microscópio FEI® Tecnai G2-20 SuperTwin 60-200 kV, com as amostras dispersas em acetona, gotejadas em uma grade de cobre e recobertas por um filme de carbono.

A amostra processada nas melhores condições identificadas para todas as etapas foi utilizada na continuação do trabalho e denominada de nanopartículas, após o processo de limpeza para remover o dispersante, e caracterizada pelas técnicas detalhadas na Figura 8. As caracterizações seguiram a mesma metodologia adotada para a amostra Am II, com a composição mineralógica avaliada também por um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, 30 mA de corrente elétrica, intervalo de medida em 2θ de 10° a 80° e velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$.

A limpeza das nanopartículas consistiu na adição de 50 g do material em 200 ml de água destilada, agitação mecânica (equipamento Fisatom 713D) por 5 min a 1.000 rpm e separação por centrifugação (equipamento FANEM®, modelo Excelsa® II 206-BL). O ciclo foi repetido cinco vezes e, posteriormente, a amostra foi seca em estufa a vácuo MARCONI MA030/12 a 40 °C.

4.4 FOTOCATÁLISE

Na análise do comportamento das nanopartículas de pirita da mineração de carvão no tratamento do efluente têxtil real por fotocatalise, empregou-se uma câmara em MDF (chapa de fibra de madeira de média densidade, do inglês *medium density fiberboard*), com dimensões de 85 cm x 70 cm x 60 cm (comprimento x largura x altura), revestida com papel alumínio e equipada com cinco lâmpadas fluorescentes com emissão no ultravioleta – UVA (luz negra, 25 W, EMPALUX).

Para investigar o teor ideal de nanopartículas, com base nas pesquisas de Liu *et al.* (2013) e Morales-Gallardo *et al.* (2016), cinco concentrações de pirita variando entre 0,2 g/L e 1,0 g/L foram testadas no efluente têxtil real, além do teor nulo (fotólise). Cada experimento, realizado em triplicata, foi conduzido até que não fossem observadas mudanças nos espectros de absorção na região entre 300 nm e 800 nm. Considerou-se como concentração ideal aquela que possibilita uma maior descoloração em um menor intervalo de tempo, respeitando o limite de pH estabelecido pela legislação para o lançamento do efluente.

O efluente bruto foi submetido à agitação ultrassônica em banho ultrassônico Unique USC-1400A por 10 min para a remoção do corante aprisionado ao material particulado, cujo excesso foi retirado por filtração em uma peneira de abertura de 75 μm (200 mesh), seco ao ar por 24 h e caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Para cada ponto experimental, quantidades específicas de nanopartículas foram adicionadas em frascos Erlenmeyer contendo 50 ml de efluente e sonicadas em banho ultrassônico Unique USC-1400A durante 5 min. Buscando a validação do processo fotocatalítico, mantiveram-se os frascos em ambiente escuro por um intervalo de tempo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção e para que mudanças não fossem observadas nos espectros de absorção do efluente. Na sequência, os materiais foram expostos à radiação. Coletaram-se dos frascos amostras de 5 ml a cada 30 min, sendo elas centrifugadas por 15 min em centrífuga KASVI K14-0815C, a fim de garantir a separação do sobrenadante, seguindo com o registro dos espectros. Após a leitura, as amostras (fase líquida e sólida) retornaram aos frascos para a continuação do ensaio. Durante o tratamento, todos os sistemas foram agitados em mesa agitadora orbital novatecnica NT 145.

A redução de cor foi avaliada de acordo com a Equação 20,

$$\text{Redução de cor \%} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (20)$$

onde

A é a área do espectro de absorção do efluente ou o valor de absorbância em um determinado comprimento de onda medidos em um tempo específico e

A₀ é área inicial do espectro de absorção do efluente (pré-tratamento) ou o valor de absorbância em um determinado comprimento de onda.

Ao final do ensaio, a massa do material sólido foi verificada após a sua separação por centrifugação (equipamento FANEM[®], modelo Excelsa[®] II 206-BL) e secagem em estufa a vácuo MARCONI MA030/12 a 40 °C.

Para analisar a relação entre o teor de nanopartículas e alterações no pH, este foi verificado em um pHmetro HANNA Instruments HI 2221 para o efluente bruto filtrado e para cada ponto experimental, no início e final do processo oxidativo avançado (POA).

Para fins de comparação e para avaliar a potencialidade e aplicabilidade do processo fotocatalítico, o efluente tratado com a concentração ideal de nanopartículas foi caracterizado pelos mesmos ensaios aplicados aos efluentes amostrados na entrada e saída da estação de tratamento da empresa de confecção de jeans (Tabela 5), observando o cumprimento dos limites estabelecidos pela legislação vigente do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011). Investigaram-se as alterações nas nanopartículas de pirita após o uso pela técnica de difração de raios X.

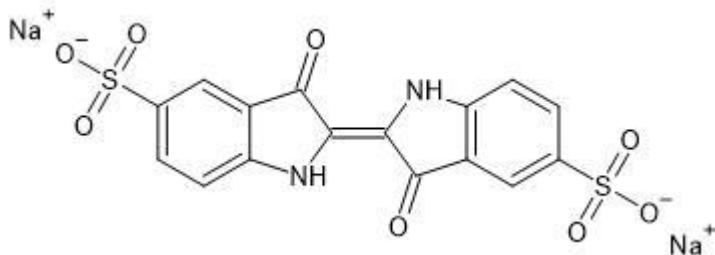
Testes de reutilização foram conduzidos para verificar o número de ciclos que as nanopartículas suportam mantendo sua eficiência. Após cada utilização, o material foi separado por centrifugação (equipamento FANEM[®], modelo Excelsa[®] II 206-BL), seco em estufa a vácuo MARCONI MA030/12 a 40 °C e reutilizado.

A eficiência das nanopartículas de pirita também foi confrontada com a do resíduo piritoso processado unicamente por moagem convencional (Am II), seguindo a mesma metodologia.

Realizaram-se também testes fotocatalíticos com uma solução de corante índigo carmin (C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ – Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda), na concentração de 20 mg/L, com as mesmas dosagens

de nanopartículas empregadas no efluente têxtil. O tratamento foi limitado ao período de 300 min e replicado igualmente para o resíduo piritoso Am II. A estrutura química do corante está representada na Figura 9.

Figura 9 – Representação da estrutura química do corante índigo carmin.



Fonte: Autora (2024).

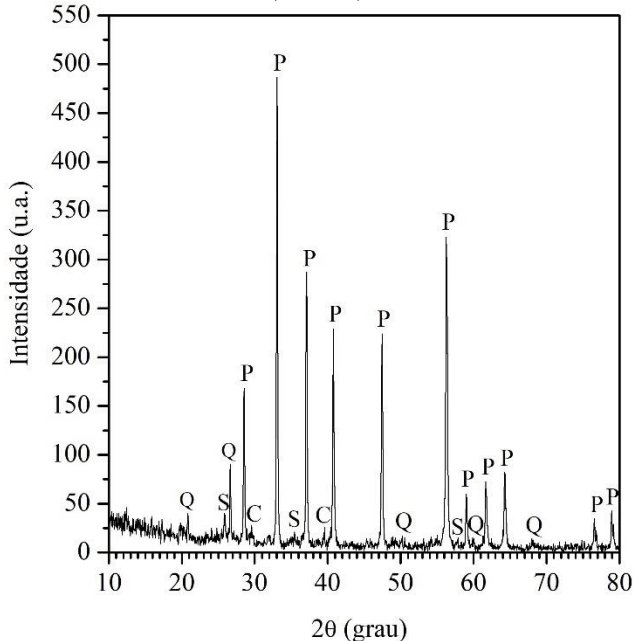
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA COMINÚIDA POR MOAGEM CONVENCIONAL

O resíduo piritoso após o processo de cominuição simples em moinho excêntrico (Am II) exibiu um diâmetro médio de $4,09 \mu\text{m}$, D_{90} de $9,89 \mu\text{m}$, D_{50} de $2,72 \mu\text{m}$, D_{10} de $0,69 \mu\text{m}$, área de superfície específica de $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume total de poros de $0,01242 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cechinel *et al.* (2022), para um tamanho médio de partícula de $10,9 \mu\text{m}$, atingiram uma área de superfície de $2,37 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,0056 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A difratometria de raios X (Figura 10) apontou como principal fase cristalina a pirita – FeS_2 (ICSD: 34841). Além disso, picos característicos de quartzo – SiO_2 (ICSD: 34644), sulfato ferroso monohidratado/szomolnokita – $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD: 759715) e calcita – CaCO_3 (ICSD: 18166) também foram identificados.

Figura 10 – Difratoograma de raios X da amostra Am II, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e C – calcita (CaCO_3).



Fonte: Autora (2024).

A densidade real da amostra Am II de $3,55 \text{ g/cm}^3$ ficou próxima à encontrada na literatura para a pirita proveniente da mineração de carvão ($3,358 \text{ g/cm}^3$) que, normalmente, apresenta um valor inferior ao das piritas em geral, que varia entre $4,9 \text{ g/cm}^3$ e $5,2 \text{ g/cm}^3$ (Wang *et al.*, 2016).

A Tabela 7 traz a composição química qualitativa do resíduo piritoso, composto principalmente pelos elementos Fe e S. Concordando com a análise de DRX, há pequenos percentuais de Si e Ca, associados às fases de quartzo e calcita.

Tabela 7 – Composição química qualitativa pela técnica de fluorescência de raios X da amostra Am II.

	Elemento
Majoritários	S, Fe
Pequenos percentuais	Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca
Traços	P, Ti, Cr, Mn, Zn, Sr, Y, Zr, Pb

Elementos majoritários presentes entre 10% e 100%; pequenos percentuais entre 0,1% e 9,99% e elementos traços em quantidades inferiores a 0,09%.

Fonte: Autora (2024).

O percentual mássico dos elementos enxofre, ferro, carbono, hidrogênio e nitrogênio está exposto na Tabela 8. Nota-se que o somatório dos percentuais não totaliza 100%, pois outros elementos estão presentes na composição do material, conforme demonstrado na Tabela 7.

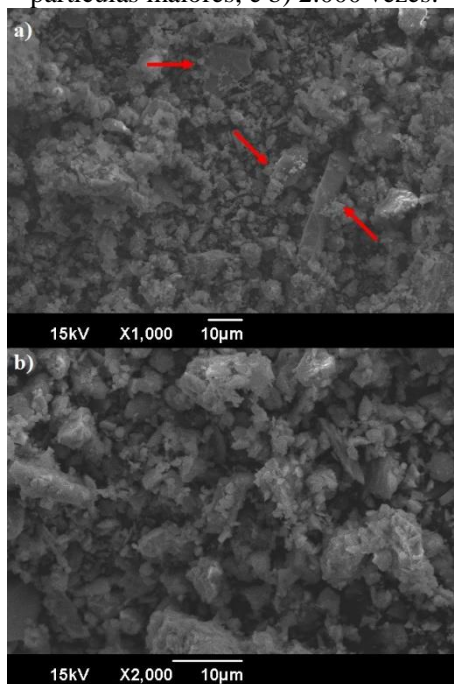
Tabela 8 – Composição química quantitativa da amostra Am II.

Elemento	% m/m
S	32,20
Fe	30,70
C	7,41
H	0,80
N	0,51

Fonte: Autora (2024).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apontam uma distribuição não uniforme dos tamanhos de partículas da Am II, sendo que as maiores dimensões podem ser associadas ao quartzo presente na amostra, como indicam as setas vermelhas na Figura 11a. Na morfologia, destaca-se a irregularidade, com fragmentos aderidos à superfície das partículas (Figura 11b). Características semelhantes também foram observadas na pesquisa de Cechinel *et al.* (2022).

Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Am II com ampliações de a) 1.000 vezes, com destaque para as partículas maiores, e b) 2.000 vezes.

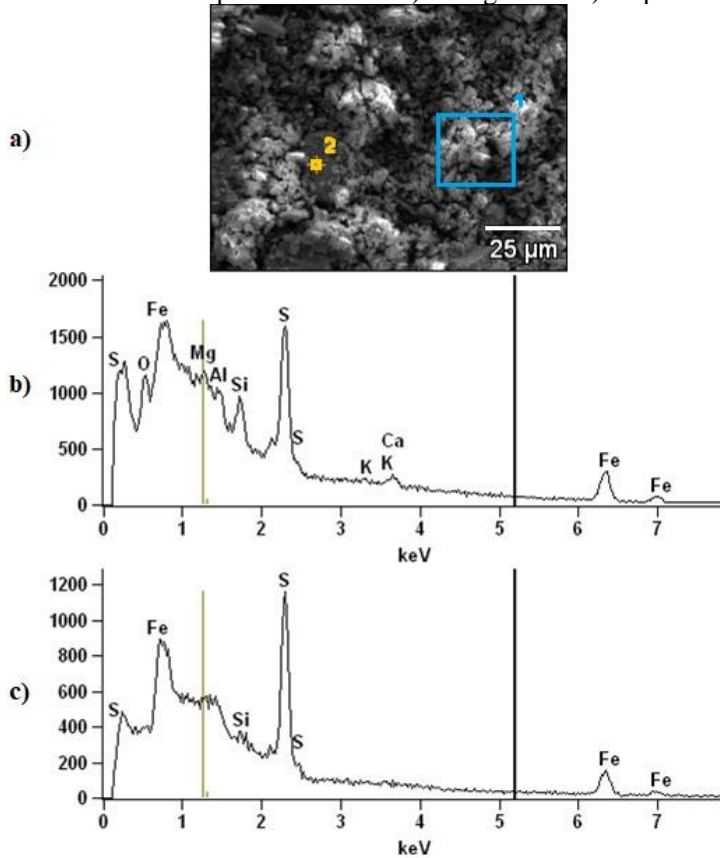


Fonte: Autora (2024).

O espectro de EDS da amostra de pirita na região 1 (Figura 12b) indicou a presença dos elementos Fe, S, O, Mg, Al, Si, K e Ca, concordando com a composição química qualitativa da Tabela 7. Quando avaliado em um único ponto (Figura 12c), apenas os elementos majoritários foram identificados, juntamente com o Si, que está presente na forma de quartzo, como se visualiza na Figura 11.

Os principais componentes do carvão mineral, além do carbono, são Si, seguido de Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, P e Mn (Qi *et al.*, 2021), o que explica os elementos Mg, Al, Si, K e Ca nos espectros de EDS do resíduo piritoso, pois, mesmo após o processo de beneficiamento, uma parcela de carvão permanece junto à pirita.

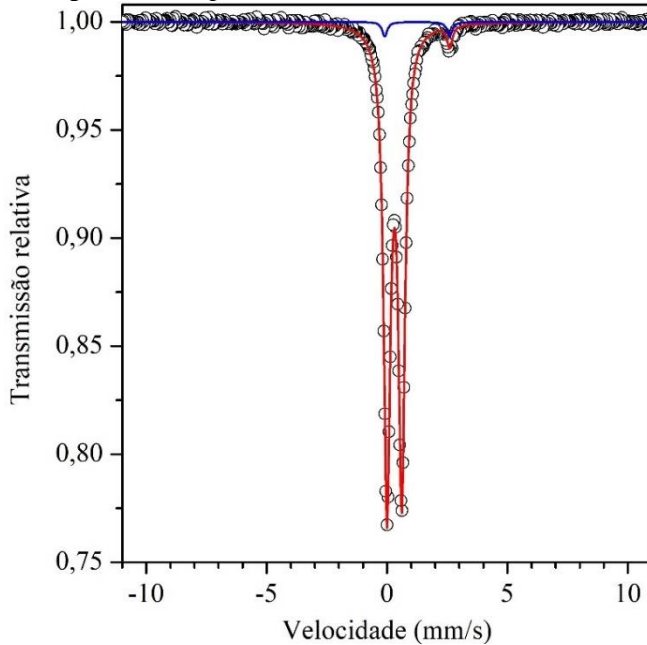
Figura 12 – a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Am II e espectros de EDS b) da região 1 e c) do ponto 2.



Fonte: Autora (2024).

O espectro Mössbauer da Figura 13 revela o ajuste com dois dubletos, referentes ao Fe^{2+} , de acordo com os valores do deslocamento isomérico da Tabela 9. A área espectral aponta que o conteúdo de ferro da amostra Am II corresponde majoritariamente à pirita (96,4%), com um componente minoritário compatível com o sulfato ferroso monohidratado (3,6%).

Figura 13 – Espectro Mössbauer da amostra Am II.



Fonte: Autora (2024).

Tabela 9 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer da amostra Am II.

Subespectro	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)
Pirita	0,32	0,31	0,61	96,4
Szomolnokita	0,25	1,25	2,70	3,6

Γ = largura de linha

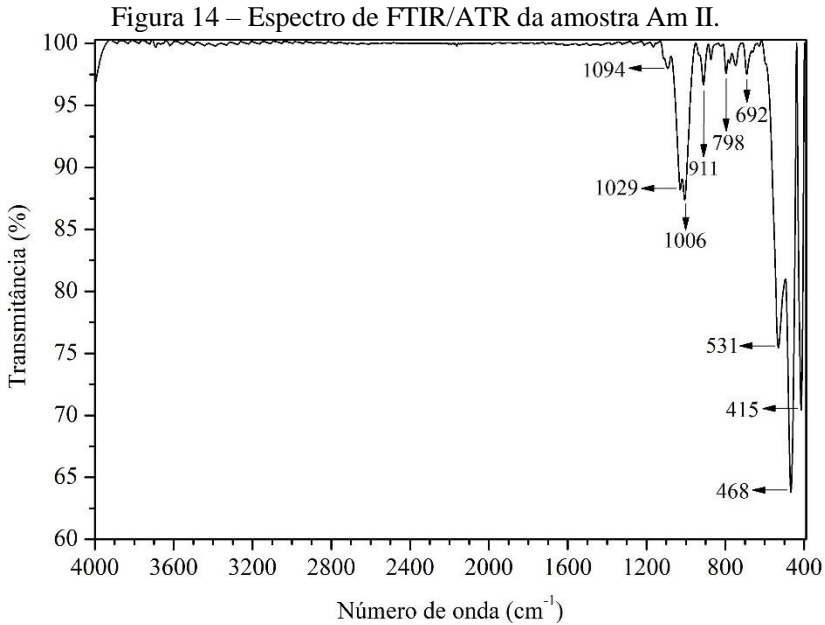
IS = deslocamento isomérico

QS = desdobramento quadrupolar

Fonte: Autora (2024).

No espectro de FTIR/ATR da amostra Am II (Figura 14) são observados picos em 1.094 cm^{-1} , 1.029 cm^{-1} , 1.006 cm^{-1} e 911 cm^{-1} , atribuídos ao sulfato (Khosro *et al.*, 2019; Reyes-Bozo *et al.*, 2015). Aqueles em 531 cm^{-1} e 468 cm^{-1} correspondem à ligação Fe—O, associada à oxidação superficial da pirita (Dong; Liu; Lin, 2023). Os picos em 798 cm^{-1} e 692 cm^{-1} indicam a presença de quartzo (Reyes-Bozo *et al.*, 2015), corroborando com o difratograma de raios X da Figura 10, que identificou esta impureza no material. O pico em 415 cm^{-1} é característico

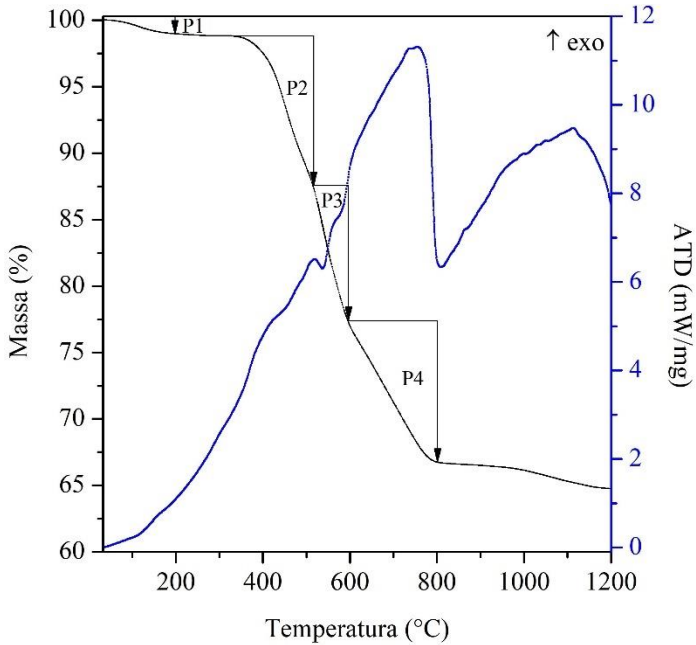
de amostras de pirita (Rahimi *et al.*, 2021), representando o estiramento da ligação S—S (Min *et al.*, 2017).



Fonte: Autora (2024).

As curvas de ATD/TG da Figura 15 apresentam o comportamento térmico da pirita da mineração de carvão em atmosfera oxidante de ar sintético. Uma perda de massa de ~1% é observada até 200 °C (região P1), e refere-se à eliminação da água adsorvida na superfície da amostra e interparticular (Cheng *et al.*, 2013; Yang; Lai; Song, 2019). As três perdas de massa seguintes correspondem a aproximadamente 11,2% (345-515 °C) – P2, 10,2% (515-595 °C) – P3 e 10,6% (595-800 °C) – P4, totalizando 32%.

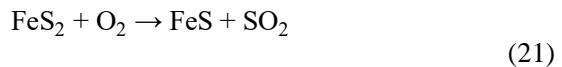
Figura 15 – Curvas de ATD/TG da amostra Am II obtidas em atmosfera de ar sintético.

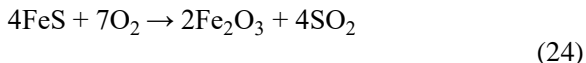


Fonte: Autora (2024).

A decomposição da pirita acontece na faixa de temperatura entre 300 °C e 700 °C. No entanto, para partículas maiores, o processo pode ser deslocado para temperaturas mais elevadas, como consequência da difusão mais lenta dos gases, ou até mesmo ser inibido (Labus, 2021).

Segundo Cheng *et al.* (2013), a reação térmica da pirita pode ser representada pelas Equações 21, 22, 23 e 24, que correspondem, respectivamente, à oxidação da superfície da pirita, à decomposição térmica sem oxigênio do interior da partícula, à oxidação do enxofre proveniente da decomposição da porção interna do material e à oxidação da pirrotita, transformando-se em hematita.





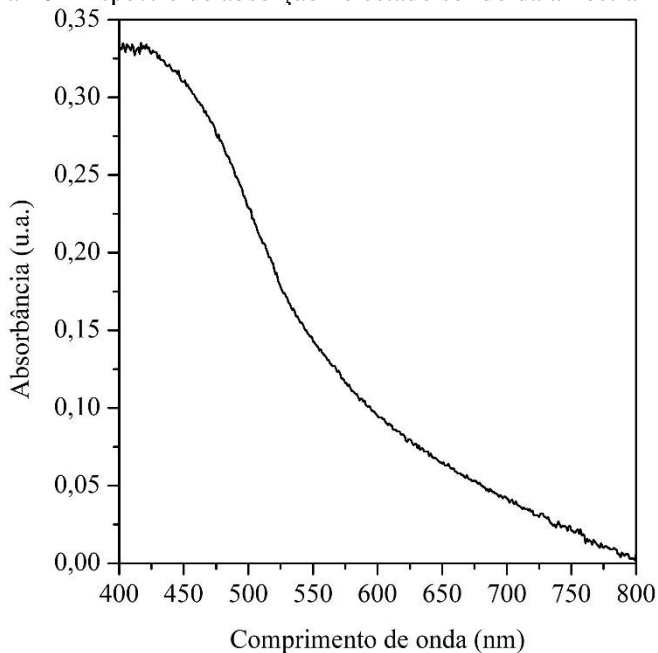
A reação de oxidação da pirita é exotérmica, sendo o evento endotérmico em 540 °C característico da decomposição da pirita sem a presença de oxigênio, como descreve a Equação 22 (Labus, 2021).

Conforme Labus (2021), a decomposição da calcita ocorre entre 700 °C e 820 °C. Portanto, a perda de massa do material piritoso nessa faixa pode ser relacionada a isso, uma vez que o difratograma de raios X da Figura 10 comprova a presença do mineral.

O resíduo piritoso, até 1.000 °C, apresentou uma perda de massa próxima a 33,9%, consistente com a perda teórica de 33,5% relatada na literatura (Ding *et al.*, 2019).

A Figura 16 exhibe o espectro de absorção da amostra Am II, onde se verifica uma banda de absorção na região do visível (400-700 nm) e o máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) entre 400 nm e 420 nm.

Figura 16 – Espectro de absorção no estado sólido da amostra Am II.



Fonte: Autora (2024).

O potencial zeta das suspensões, citado na Tabela 10, varia conforme o tipo de dispersante. Como valores absolutos superiores a 30 mV são considerados suficientes para aumentar a repulsão mútua e garantir a estabilidade da suspensão coloidal (Hamid *et al.*, 2016; Kaasalainen *et al.*, 2012; Mackert; Schroer; Winterer, 2022), adotou-se o cloreto de cetilpiridínio como agente dispersante no processo de moagem de alta energia.

Tabela 10 – Valores de potencial zeta para diferentes agentes dispersantes.

Agente dispersante	Potencial zeta (mV)
Dodecil sulfato de sódio	$-18,0 \pm 0,2$
Cloreto de cetilpiridínio	$58,0 \pm 0,3$
Polietilenoglicol	$5,34 \pm 0,10$

Fonte: Autora (2024).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA PRIMEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A distribuição de tamanhos de partículas da Tabela 11 revela uma redução expressiva do diâmetro médio para todas as amostras, sendo mais acentuada para aquelas processadas em menores rotações (Am II.a, Am II.b e Am II.e). Embora a rotação de 3.500 rpm tenha proporcionado a moagem do material, ela se mostrou menos eficiente. Isso pode estar associado com o número de vezes que uma mesma partícula passa pela câmara de moagem, pois a vazão tende a ser menor quando se trabalha com rotações mais altas, exigindo que o processo tenha maior duração.

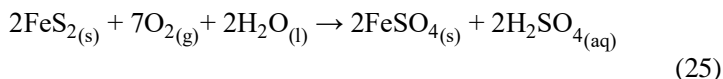
Tabela 11 – Distribuição de tamanhos de partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	D _{médio} (µm)	D ₉₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₁₀ (µm)
Am II (inicial)	4,09	9,89	2,72	0,69
Am II.a	1,97	4,33	1,38	0,53
Am II.b	2,05	5,12	1,28	0,36
Am II.c	2,20	5,23	1,39	0,46
Am II.d	2,27	5,49	1,46	0,37
Am II.e	1,75	3,98	1,22	0,48

Fonte: Autora (2024).

Os difratogramas de raios X da Figura 17, com a redução das intensidades dos picos de pirita, demonstram a amorfização do material após a moagem. Esse fenômeno também é relatado por outros pesquisadores que utilizaram o moinho de alta energia (Camargo *et al.*, 2021; Mariño-Gámez *et al.*, 2022), possivelmente porque o processo provoca a destruição da microestrutura (Zhang *et al.*, 2020).

Nota-se que essa alteração da intensidade é mais evidente tanto para as amostras submetidas a maior rotação, Am II.c e Am II.d, quanto para a amostra Am II.b, processada por um período mais extenso na rotação de 2.500 rpm. Esses parâmetros de moagem também provocaram um aumento nos picos da fase de sulfato ferroso monohidratado por meio da oxidação do material piritoso. Novos picos associados à fase de sulfato ferroso tetra hidratado – FeSO₄.4H₂O (ICSD: 23912) são vistos em relação ao difratograma da amostra Am II (Figura 10). O sulfato ferroso tem sua origem na reação da Equação 25 (Bădulescu, 2023).



A Tabela 12 traz os resultados de pH medidos no início e no final do processo de moagem de alta energia. Para todas as amostras, nota-se um aumento do pH, sendo este mais expressivo para aquelas submetidas aos menores tempos de moagem (Am II.a, Am II.c e Am II.e). Esse aumento pode estar relacionado ao consumo de outros minerais presentes no resíduo, como a calcita – Equação 26 (Lehmann *et al.*, 2023).

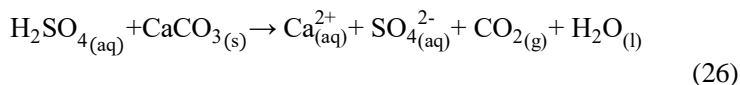
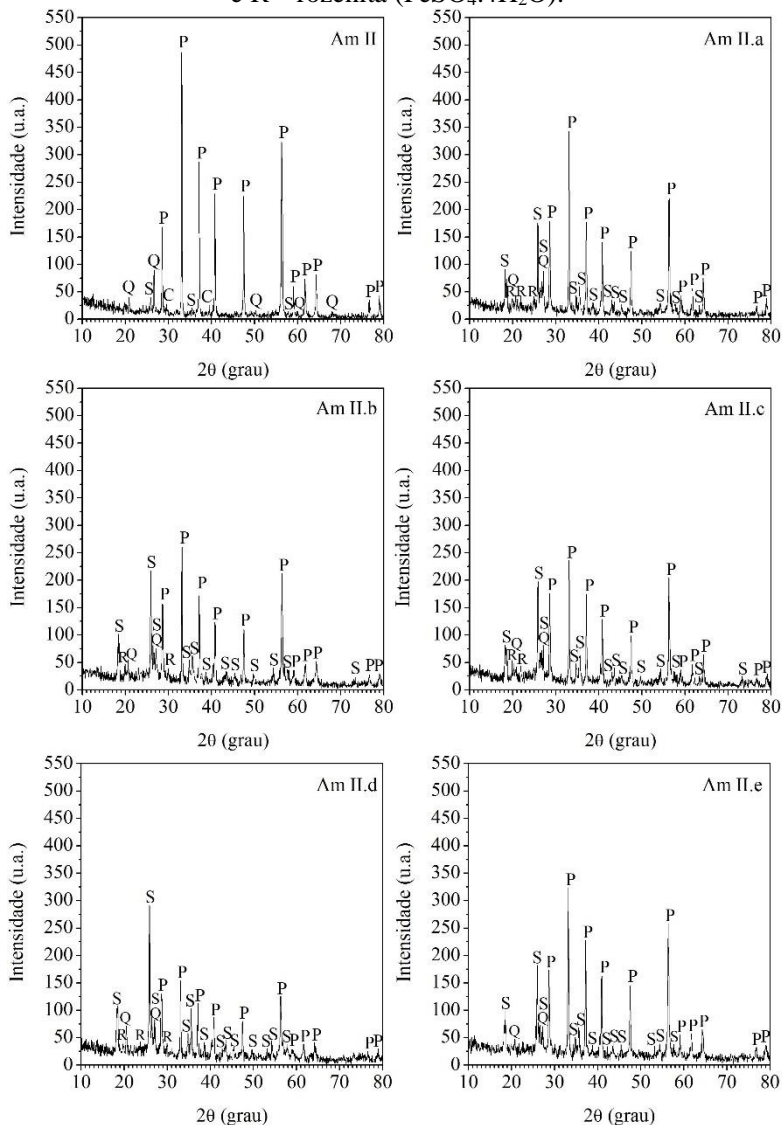


Figura 17 – Difratoigramas de raios X das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), C – calcita (CaCO_3) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Autora (2024).

Alinhados com as reações das Equações 25 e 26, os difratogramas de raios X da Figura 17 apontam uma redução da intensidade dos picos associados à calcita e um aumento das fases de sulfato ferroso, principalmente para as amostras resultantes de 4 h de moagem (Am II.b e Am II.d), o que explica os valores de pH mais baixos ao final do processamento.

Tabela 12 – Valores de pH inicial e final das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	pH inicial	pH final
Am II.a	6,47	7,30
Am II.b	6,47	6,84
Am II.c	6,44	7,33
Am II.d	6,44	7,05
Am II.e	6,66	7,26

Fonte: Autora (2024).

A Tabela 13 exibe a análise de variância ANOVA para o planejamento estatístico da Tabela 6, cujos resultados (variáveis resposta) estão organizados na Tabela 11. Ela mostra que, com 95% de confiança, os fatores rotação e tempo de moagem, parâmetros que variaram no processo de moagem de alta energia, não são significativos ($p > \alpha$, para $\alpha = 0,05$) para o diâmetro médio. Porém, o baixo valor de R^2 e o valor nulo de R^2 ajustado indicam uma não adequação do modelo de planejamento experimental adotado (fatorial $2^2 + 1$). Buscando um melhor ajuste, efetuou-se uma nova análise desconsiderando o ponto central e os resultados são apresentados na Tabela 14. Assim, o modelo passou a explicar 99,956% da variável dependente.

A análise de variância ANOVA da Tabela 14 diz que, com 95% de confiança, os fatores rotação e tempo de moagem são significativos ($p < \alpha$, para $\alpha = 0,05$) para a variável resposta diâmetro médio.

Os menores valores de diâmetro médio estão vinculados à rotação de 2.500 rpm e o tempo de moagem de 2 h, conforme demonstra a curva de contorno da Figura 18. À medida que se eleva a rotação, para um mesmo tempo de moagem, o diâmetro médio é maior. Situação semelhante é observada para maiores intervalos de tempo com a manutenção da rotação.

Tabela 13 – Análise de variância ANOVA, com o ponto central, para o diâmetro médio das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Rotação	0,050625	1	0,050625	0,456061	0,621866
(2) Tempo	0,005625	1	0,005625	0,050673	0,859042
1 x 2	0,000025	1	0,000025	0,000225	0,990447
Erro	0,111005	1	0,111005		
Total SS	0,167280	4			
R ²	0,33641				
R ² ajustado	0				
α	0,05				

Fonte: Autora (2024).

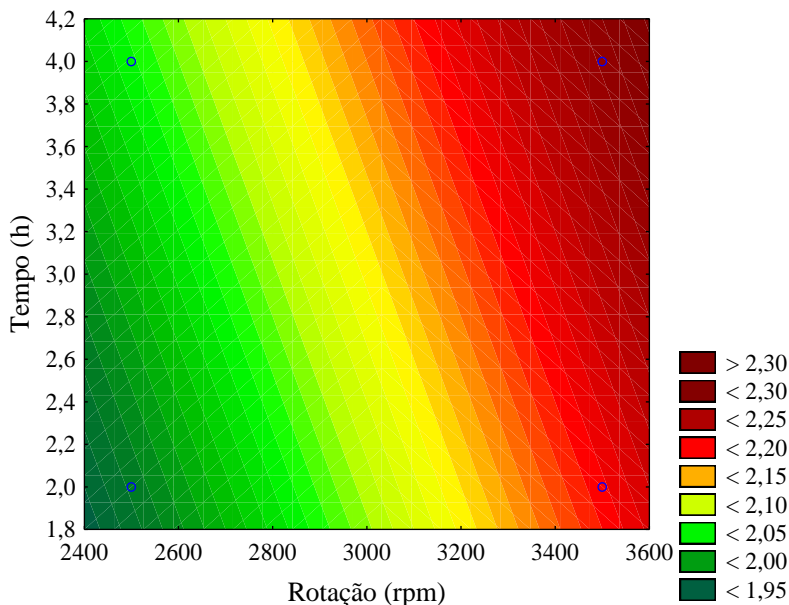
Tabela 14 – Análise de variância ANOVA, sem o ponto central, para o diâmetro médio das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Rotação	0,050625	1	0,050625	2025,000	0,014145
(2) Tempo	0,005625	1	0,005625	225,000	0,042379
Erro	0,000025	1	0,000025		
Total SS	0,056275	3			
R ²	0,99956				
R ² ajustado	0,99867				
α	0,05				

Fonte: Autora (2024).

Em maiores rotações, devido à menor vazão, as partículas permanecem por mais tempo no interior da câmara de moagem e em contato com os corpos moedores. As colisões entre eles e das partículas entre si, somadas ao meio em que estão dispersas, favorecem a formação de sulfato ferroso, sugerindo que este composto eleva o diâmetro das partículas em função da sua estrutura cristalina (Buzatu *et al.*, 2016). Esse fenômeno também pode ser considerado para a amostra Am II.b (2.500 rpm e 4 h), pois em um dado intervalo de tempo, o processo de cominuição contribui apenas para a geração do sulfato ferroso e não para a redução do tamanho de partícula.

Figura 18 – Curva de contorno do diâmetro médio em função do tempo de moagem e rotação.



Fonte: Autora (2024).

Embora os parâmetros de moagem do ponto central tenham resultado no menor valor de diâmetro médio, dada a importância da cristalinidade da pirita para a atividade fotocatalítica, elencaram-se como fatores ideais para a primeira etapa aqueles que produziram a amostra Am II.a (2.500 rpm e 2 h), que, além da cristalinidade, uniram tamanhos de partículas pequenos e menor consumo energético durante o processo.

A maior cristalinidade do material está associada a uma menor quantidade de defeitos, que em semicondutores modificam a concentração dos portadores de carga e a reação da interface, e de um modo geral, o desempenho do fotocatalisador. Sendo assim, são prejudiciais à fotocatalise, pois agem como centros de recombinação de elétrons e buracos (Zafar *et al.*, 2022).

Após a primeira etapa, considerando o material preparado para a fase seguinte, observou-se um ganho de massa de aproximadamente 7%, associado à formação do sulfato ferroso hidratado, que apresenta massa molar superior à da pirita.

A conversão em sulfato ferroso reduz a concentração de pirita. Logo, a geração de espécies reativas de oxigênio é impactada.

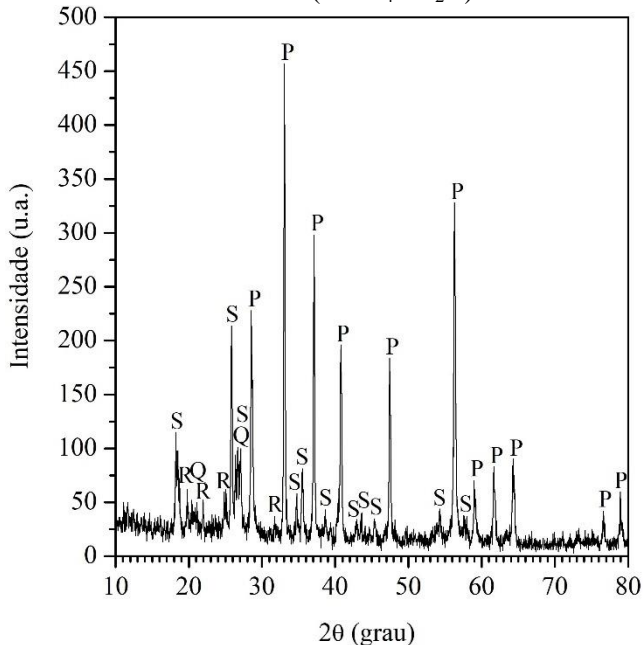
Bouleglimat, Bethell e Davies (2020) e Eskandarloo, Badiei e Behnajady (2014) também relatam que os íons sulfato podem atuar como sequestradores do radical hidroxila, inibindo a degradação fotocatalítica.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA SEGUNDA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Após identificar que a rotação de 2.500 rpm proporciona menores tamanhos de partículas e maior cristalinidade, a segunda etapa da moagem foi conduzida com este parâmetro e com amostras coletadas a cada 30 min para avaliar o tempo ideal de processo.

O difratograma de raios X da amostra nomeada como Am III, preparada conforme as condições estabelecidas na primeira etapa da moagem de alta energia, encontra-se na Figura 19. A segunda etapa iniciou a partir desse material.

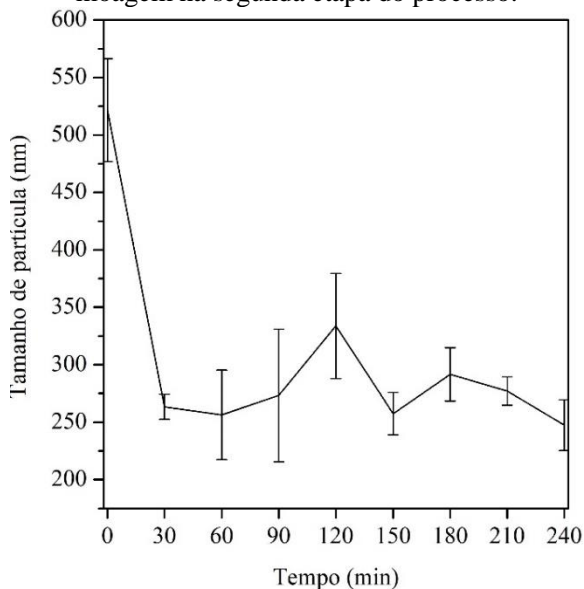
Figura 19 – Difratograma de raios X da amostra Am III, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Autora (2024).

A Figura 20 é uma representação dos dados exibidos na Tabela 15, que se referem aos tamanhos de partículas obtidos a partir da técnica de DLS.

Figura 20 – Gráfico do tamanho de partícula em função do tempo de moagem na segunda etapa do processo.



Fonte: Autora (2024).

Tabela 15 – Tamanho de partícula determinado pela técnica de DLS das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.

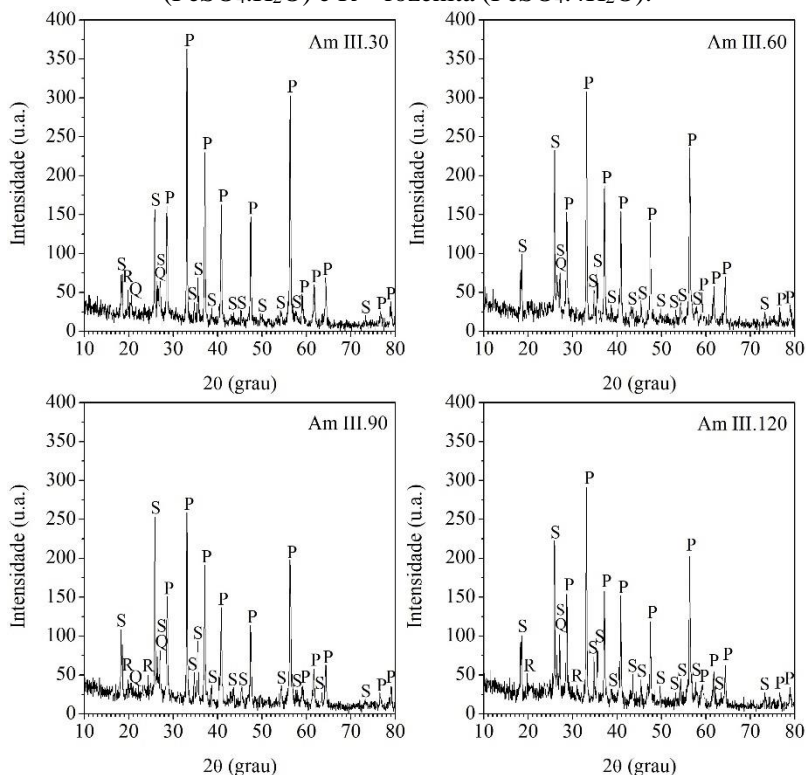
Tempo (min)	Primeira leitura (nm)	Segunda leitura (nm)	Terceira leitura (nm)	Média (nm)
0	478,85	568,11	517,73	521,56 ± 44,75
30	269,48	269,84	250,59	263,30 ± 11,01
60	274,71	211,45	282,64	256,27 ± 39,01
90	253,83	228,04	338,09	273,32 ± 57,56
120	364,28	281,11	355,79	333,73 ± 45,76
150	278,61	247,34	246,03	257,33 ± 18,44
180	312,96	295,27	266,96	291,73 ± 23,20
210	279,13	263,81	288,26	277,07 ± 12,35
240	274,20	242,92	225,13	247,42 ± 22,12

Fonte: Autora (2024).

Observa-se que em 30 min de moagem há uma redução do tamanho de partícula. Após esse período, o processo não é mais eficiente para a cominuição do material, uma vez que os valores de tamanho de partícula se mantêm praticamente constantes até a finalização da moagem, apontando que o limite para a esfera de 0,4-0,6 mm foi atingido.

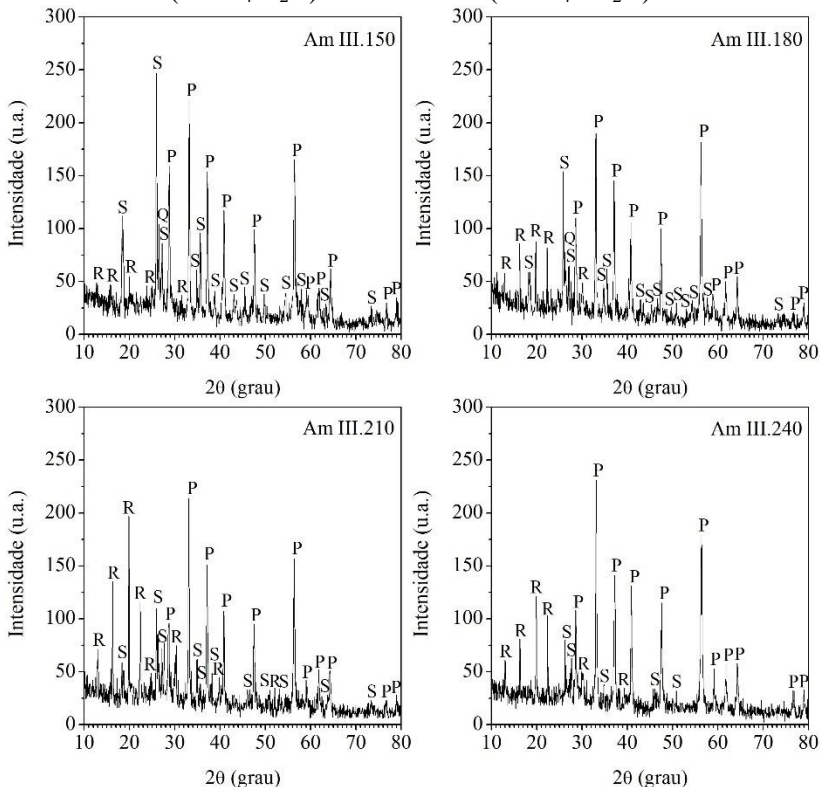
De acordo com os difratogramas de raios X das Figuras 21 e 22, assim como relatado para a primeira etapa, a intensidade dos picos da fase pirita também diminuiu à medida que a moagem evoluiu na segunda etapa, sendo que o tempo de 30 min provocou menores alterações na cristalinidade do material.

Figura 21 – Difratogramas de raios X das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia, no período entre 30 min e 120 min, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Autora (2024).

Figura 22 – Difratogramas de raios X das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia, no período entre 150 min e 240 min, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Autora (2024).

Os picos característicos de sulfato ferroso monohidratado (szomolnokita), principalmente em 2θ igual a $25,9^\circ$, sofreram um aumento de intensidade até 150 min. A partir disso, verifica-se uma mudança no estado de hidratação do composto, pois há um aumento da intensidade dos picos relacionados à fase com quatro moléculas de água (rozenita).

O pH da suspensão, analisado em intervalos de 30 min (Tabela 16), assim como na primeira etapa, sofreu um aumento durante a moagem, porque no processo, há o consumo de outros minerais do material.

A diferença entre os valores de pH medidos nos tempos iniciais das duas etapas de moagem, sendo ele mais ácido na segunda, se justifica pela maior quantidade de sulfato ferroso na amostra Am III em relação à amostra Am II (Aihemaiti *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2019) e pela menor disponibilidade de outros minerais que foram consumidos na primeira etapa, como comprovam os difratogramas de raios X das Figuras 10 e 19 (Am II e Am III, respectivamente).

Tabela 16 – Valores de pH das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.

Amostra	Tempo (min)	pH
Am III	0	2,57
Am III.30	30	3,25
Am III.60	60	3,52
Am III.90	90	3,55
Am III.120	120	3,63
Am III.150	150	3,59
Am III.180	180	3,58
Am III.210	210	3,52
Am III.240	240	3,64

Fonte: Autora (2024).

Li *et al.* (2023) destacam que em condições ácidas, os principais produtos de oxidação da pirita são S^0 , S_n^{2-} e SO ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} e SO_4^{2-}). Além disso, condições fortemente oxidativas, como a presença de Fe^{3+} aquoso, também favorecem a formação de ligações S—O que aceleram a oxidação do material.

Já em condições neutras, a oxidação de Fe(II) por O_2 gera uma camada de hidróxido de Fe(III) na superfície da pirita e, desta forma, o processo oxidativo se torna mais dependente da reciclagem de Fe(III) para Fe(II) na superfície da pirita do que da concentração de Fe^{3+} dissolvido. Para ocorrer a reação, é preciso acontecer a redução do ferro e a dissociação de H_2O para formar a ligação S=O ou S—OH e assim gerar as espécies $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} e SO_4^{2-} (Li *et al.*, 2023).

Observações similares foram registradas por Dong, Liu e Lin (2023) ao estudarem a oxidação da pirita após uma etapa de limpeza para a remoção de impurezas da superfície. Os autores constataram, a partir de testes de lixiviação utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, que o pH seguiu uma tendência decrescente, reduzindo de 6,08 para aproximadamente 3,30 em 1 h, mantendo-se estável até o tempo final de 8 h (3,1). Com isso, a concentração de SO_4^{2-} liberado da

pirita aumentou gradualmente, porém, de forma mais acentuada na primeira hora.

Visto que condições ácidas, como aquelas relatadas na Tabela 16, contribuem para a presença do sulfato, os picos das fases cristalinas szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nos difratogramas de raios X das Figuras 21 e 22 são atribuídos a isto.

O menor valor de pH da suspensão reduziu o potencial zeta no tempo inicial para 24,59 mV, anteriormente caracterizado em $58,0 \pm 0,3$ mV na primeira etapa. Porém, o valor se manteve próximo a 25 mV, que, segundo Mariño-Gómez *et al.* (2022), é o indicado para uma estabilidade adequada, sem causar aglomerações excessivas pelas interações interpartículas.

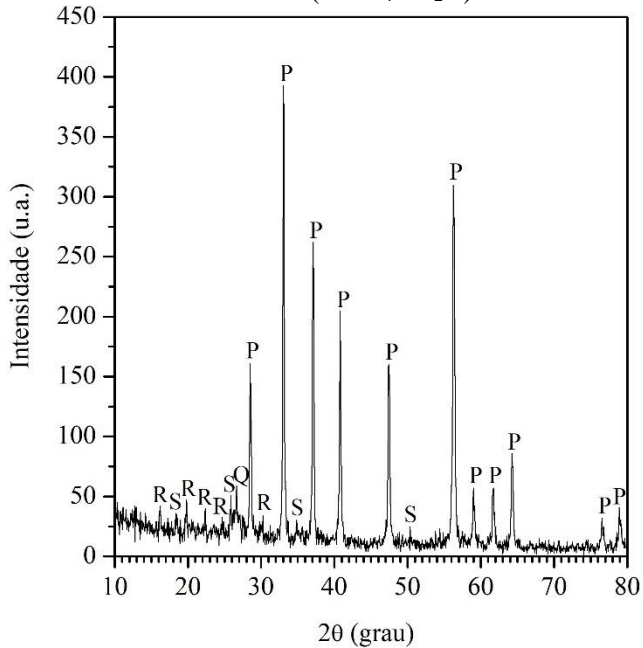
Considerando a proximidade dos resultados de tamanhos de partículas e sabendo que a amostra do tempo de 30 min possui a maior cristalinidade dentre todas, identificou-se este como o intervalo ideal para a sequência do processo cominutivo, pois reúne as melhores características do material com potencial zeta de 27,72 mV.

Parte do sulfato ferroso, por ser um composto solúvel em água (Udayaraj *et al.*, 2023), foi extraída no processo de centrifugação. Além disso, na segunda etapa, verificou-se uma maior aderência do material ao equipamento de moagem. Esses fatores impactaram no rendimento, com uma perda de massa de aproximadamente 23%.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA TERCEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O difratograma de raios X da Figura 23 caracteriza o material escolhido na segunda etapa da moagem de alta energia para ser conduzido ao processo com as esferas (elementos moedores) de menor diâmetro adotado neste trabalho. Conforme já exposto, a amostra foi identificada como Am IV.

Figura 23 – Difratoograma de raios X da amostra Am IV, onde P – pirita (FeS_2), Q – quartzo (SiO_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

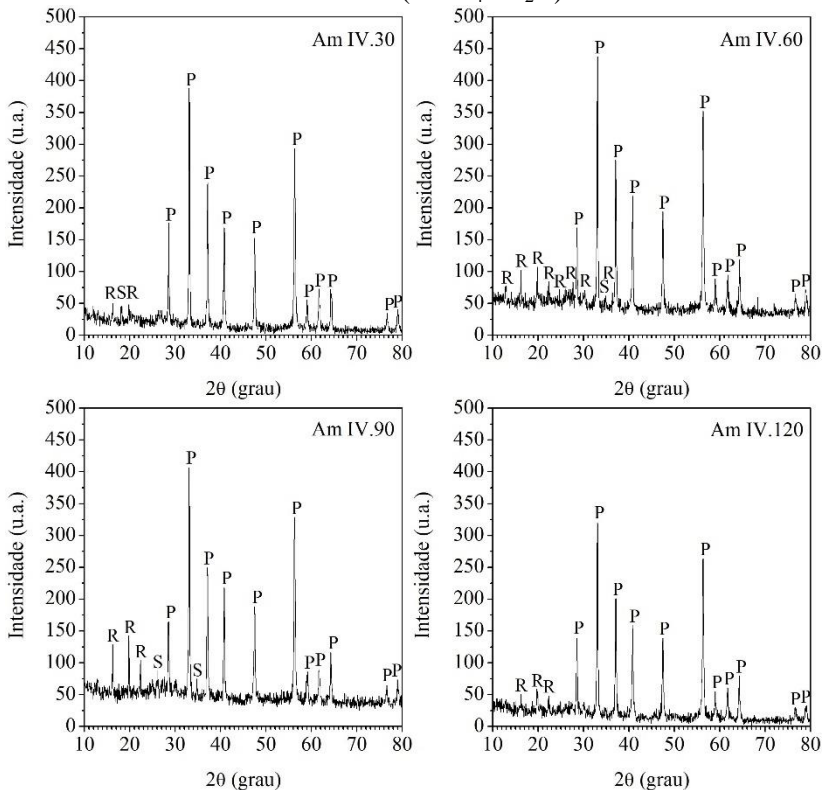


Fonte: Autora (2024).

Diferente do comportamento observado nas etapas anteriores, as Figuras 24 e 25 mostram que, na terceira etapa, há uma estabilidade na formação de sulfato ferroso e também na intensidade dos picos característicos da fase pirita ao longo da moagem.

Os picos de rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) são visualizados desde os tempos iniciais do processo, mas com menores alterações na intensidade que aquelas apresentadas nas outras etapas. É provável que ciclos de cristalização e solubilização aconteceram durante a permanência do material no moinho, justificando a não identificação de sulfato ferroso tetrahidratado para o tempo de 240 min.

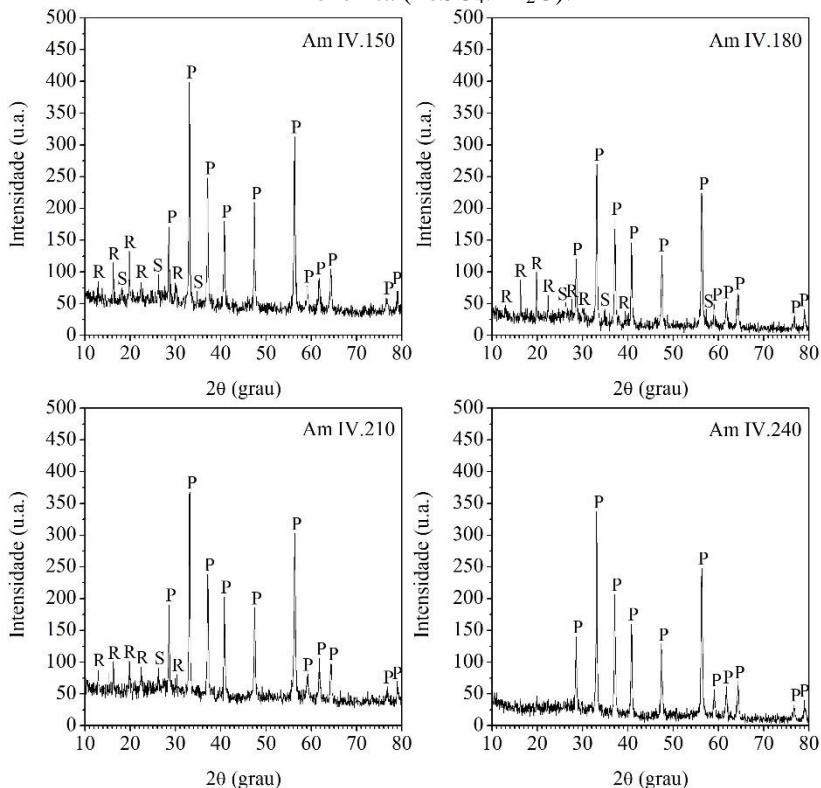
Figura 24 – Difratomogramas de raios X das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia, no período entre 30 min e 120 min, onde P – pirita (FeS_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Autora (2024).

Para algumas amostras, nota-se uma elevação da linha de base, algo não observado nos difratogramas de raios X das etapas anteriores de moagem. Mos *et al.* (2018) apontam dois motivos para isso, sendo o primeiro o fenômeno de fluorescência, presente quando a radiação de cobre é empregada na análise de amostras que contêm ferro, e o segundo é a presença de um alto teor de material amorfo. Durante as análises, para tentar minimizar esse efeito nos difratogramas, foram realizadas alterações na sensibilidade do detector, gerando uma aleatoriedade da linha de base das amostras.

Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia, no período entre 150 min e 240 min, onde P – pirita (FeS_2), S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e R – rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Autora (2024).

A dispersão do feixe difratado pode acontecer de maneira elástica, quando a onda eletromagnética emitida pelo elétron tem o mesmo comprimento de onda do feixe incidente, ou inelástica. No segundo caso, uma parte da energia do feixe incidente é absorvida no processo de retirada do elétron da camada interna do átomo, com emissão de uma radiação fluorescente característica e, desta forma, reduz a intensidade do feixe difratado e o pico no difratograma. Assim, alguns picos podem se tornar imperceptíveis (Mos *et al.*, 2018).

Holder e Schaak (2019) discutem que materiais com pouca cristalinidade ou em escala nanométrica podem apresentar uma baixa

relação sinal/ruído pela presença de componentes que não são capazes de gerar picos com intensidades superiores ao ruído de fundo.

Dessa maneira, considerando a intensidade dos picos das fases de pirita e sulfato ferroso, para as amostras da terceira etapa de moagem, a caracterização por difração de raios X não foi conclusiva para a escolha do tempo adequado do processo de cominuição.

Os resultados da Tabela 17 revelam, até o tempo de 90 min, um aumento da área de superfície específica com a evolução do tempo de moagem do material piritoso. No entanto, a partir de 120 min, ela sofre uma redução gradual, retornando, ao término do processo, a um valor semelhante ao máximo obtido nos tempos anteriores e com um volume total de poros aproximadamente 24% menor, indicando que as partículas exibem um menor tamanho.

Tabela 17 – Valores de área de superfície específica e volume total de poros das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	Tempo (min)	Área de superfície específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)
Am IV	0	18,5	0,05782
Am IV.30	30	18,1	0,08177
Am IV.60	60	21,2	0,07328
Am IV.90	90	23,5	0,07230
Am IV.120	120	16,6	0,06500
Am IV.150	150	9,0	0,05842
Am IV.180	180	7,0	0,03510
Am IV.210	210	6,7	0,03285
Am IV.240	240	23,2	0,05512

Fonte: Autora (2024).

O tratamento prévio de desgaseificação para a análise pelo método de BET é realizado a 300 °C. Nessa temperatura, segundo Kanari *et al.* (2018), o sulfato ferroso sofre desidratação completa. Com essa alteração, é possível que o FeSO₄ tenha revestido a superfície das partículas de pirita, promovendo os menores valores de área de superfície específica e volume total de poros.

A literatura registra piritas em escala nanométrica com menores áreas de superfície específica que a alcançada neste trabalho. No estudo de Rahimi *et al.* (2021), nanopartículas de pirita natural (30-70 nm) obtidas por meio de diversos processos de cominuição apresentaram área de superfície específica de 11,6 m²/g e volume de poros de 0,063 cm³/g,

confirmando que o material natural é pouco poroso. Fathinia *et al.* (2015) atingiu uma área de superfície específica de 11,05 m²/g para uma pirita com distribuição de tamanhos entre 20 nm e 100 nm após moer por 6 h um material com área de superfície de 7,65 m²/g.

A Tabela 18 expõe os valores de pH da suspensão medidos durante o processo em intervalos de 30 min. Diferente da segunda etapa, onde se atingiu a estabilização em 60 min de moagem, no terceiro estágio, o pH aumentou ao longo de todo o processo.

Os difratogramas de raios X (Figuras 24 e 25) não sugeriram a formação de quantidades relevantes de sulfato ferroso nesta terceira etapa, composto que promove a acidificação do meio (Aihemaiti *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2019), justificando o aumento do pH.

Tabela 18 – Valores de pH das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	Tempo (min)	pH
Am IV	0	2,47
Am IV.30	30	3,23
Am IV.60	60	3,72
Am IV.90	90	3,97
Am IV.120	120	3,98
Am IV.150	150	4,04
Am IV.180	180	4,13
Am IV.210	210	4,21
Am IV.240	240	4,28

Fonte: Autora (2024).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a evolução do tamanho de partícula da amostra Am IV com o processo de moagem estão nas Figuras 26 e 27.

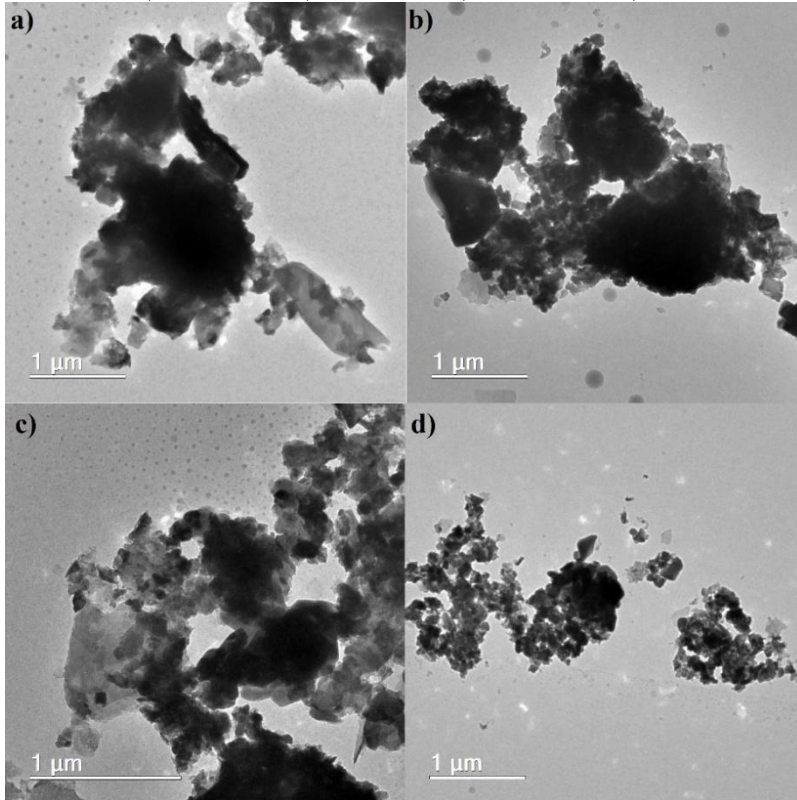
Nos tempos iniciais, observam-se partículas com tamanhos irregulares, algumas com pelo menos uma de suas dimensões próximas a 1 µm. À medida que a moagem avança, há uma redução nos tamanhos, (Figura 26d), sendo o processo mais lento e com características diferentes das etapas anteriores.

Em 150 min (Figura 27a), as amostras passam a exibir partículas com tamanhos inferiores a 500 nm, diminuindo gradualmente até que sejam visualizados aglomerados de aproximadamente 200 nm (Figura 27d).

A aglomeração vista nas imagens resulta da elevada energia superficial após a moagem, dificultando a identificação de partículas

individuais. Esse comportamento, limitou a investigação do tamanho de partícula por DLS, técnica empregada na segunda etapa do processo.

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) Am IV.30, b) Am IV.60, c) Am IV.90 e d) Am IV.120.

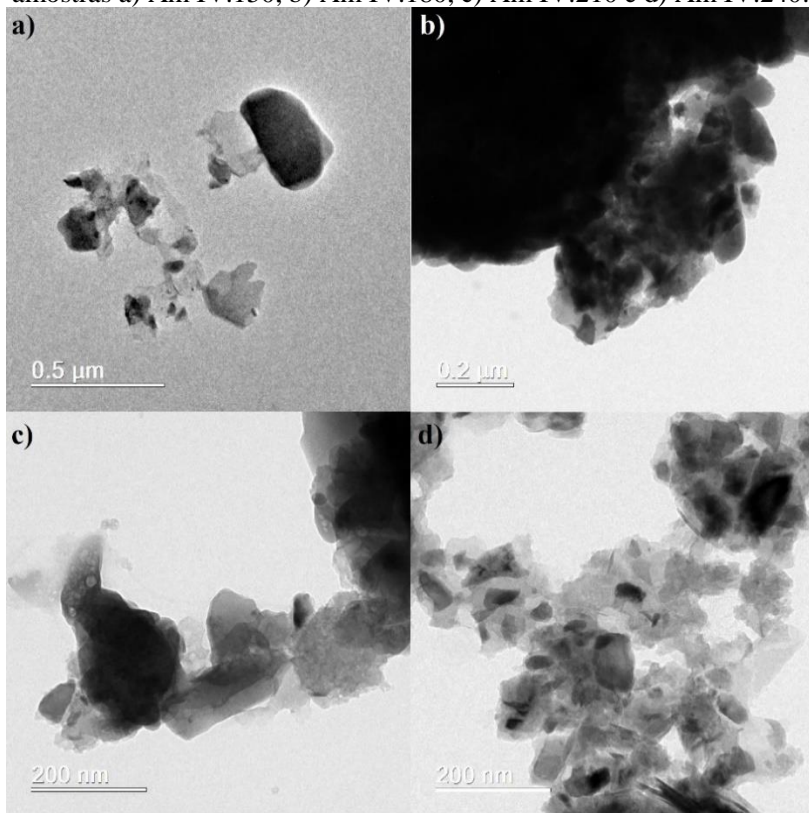


Fonte: Autora (2024).

Embora partículas com dimensões nanométricas sejam detectadas a partir da primeira hora, o tempo final de 240 min garantiu uma homogeneidade dos tamanhos.

Em virtude do diâmetro dos elementos moedores (0,2-0,3 mm), uma nova peneira para retenção das esferas, com abertura de 0,1 mm, precisou ser instalada no moinho, afetando a vazão da suspensão. Logo, a permanência do material no equipamento durante um período maior foi necessária para alcançar tamanhos de partícula mais baixos e regulares, a fim de garantir a eficiência no processo fotocatalítico.

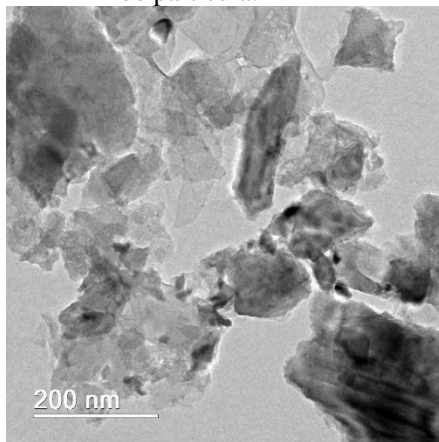
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) Am IV.150, b) Am IV.180, c) Am IV.210 e d) Am IV.240.



Fonte: Autora (2024).

Na moagem do material, com o impacto provocado, ocorre a fragmentação das partículas em tamanhos menores (Kumar; Sahu; Tripathy, 2023). No entanto, na Figura 28, percebe-se que a partícula apresenta uma espessura mais fina e alongada, o que sugere uma esfoliação da superfície e não o seu rompimento. Em razão dessa característica, a cristalinidade do resíduo piritoso foi preservada no processo, permitindo a observação dos planos cristalográficos nas imagens de microscopia eletrônica da Figura 29.

Figura 28 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Am IV.30 para destacar o mecanismo de redução do tamanho de partícula.

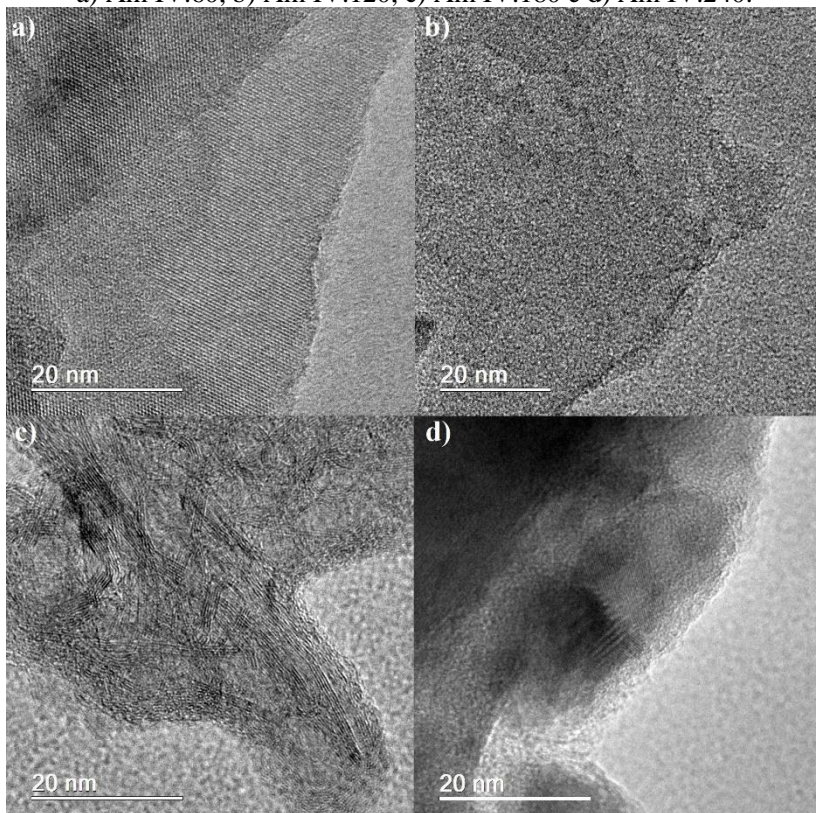


Fonte: Autora (2024).

O tempo de moagem de 4 h (240 min) proporcionou a regularidade dos tamanhos de partícula e elevada área de superfície específica, sem afetar a cristalinidade da pirita, sendo considerado o tempo ideal para a terceira etapa do processo. Nessa condição, contabilizou-se uma perda de material de 1,25%. Contudo, não se pode determinar a parcela perdida pela aderência do material aos instrumentos nos processos de moagem e centrifugação e o acréscimo pela formação do sulfato ferroso hidratado.

Os parâmetros de moagem que resultaram no melhor conjunto de propriedades para a amostra final (Am V) envolveram a rotação de 2.500 rpm e tempos de 2 h (primeira etapa), 30 min (segunda etapa) e 4 h (terceira etapa), totalizando um gasto energético de 5,65 kWh associado ao moinho de alta energia, com rendimento de aproximadamente 81%.

Figura 29 – Planos cristalográficos observados para as amostras a) Am IV.60, b) Am IV.120, c) Am IV.180 e d) Am IV.240.



Fonte: Autora (2024).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

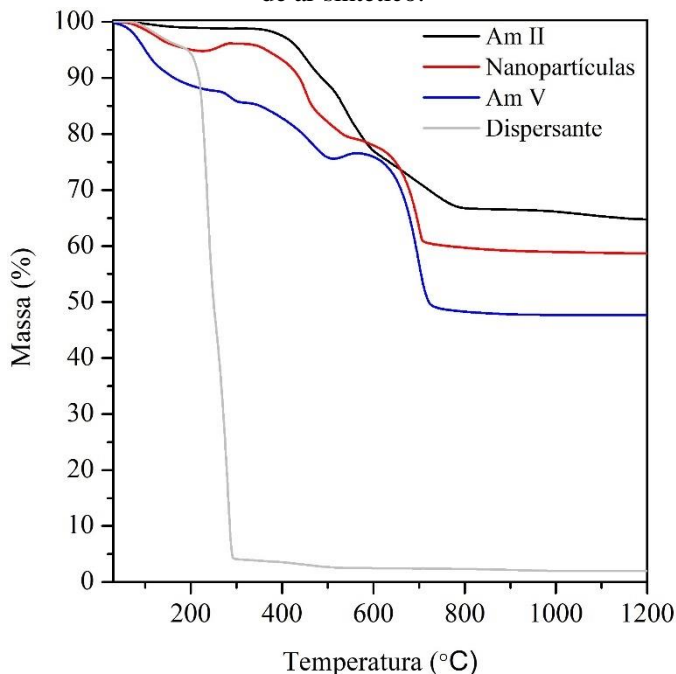
As nanopartículas empregadas no processo oxidativo avançado foram obtidas a partir da amostra Am V, que passou por um processo de limpeza para remoção do dispersante empregado na moagem, resultando em uma perda de material de cerca de 12%. Assim, o rendimento total do processo (moagem e limpeza) foi de aproximadamente 72%.

As curvas termogravimétricas da Figura 30 mostram que o dispersante cloreto de cetilpiridínio tem uma pequena perda de massa até 200 °C, associada à eliminação da água, e que sua decomposição ocorre na faixa de temperatura entre 200 °C e 300 °C. Nesse intervalo, a amostra Am V tem uma perda de massa de aproximadamente 3% e para as

nanopartículas (Am V lavada) não se observa esta variação, indicando que o processo de limpeza foi eficiente para a remoção do reagente.

Uma vez que o processo de limpeza aplicado retira tanto o dispersante como parte do sulfato ferroso da superfície das partículas, a maior perda de massa até 300 °C da amostra Am V em relação às nanopartículas é atribuída a desidratação do composto.

Figura 30 – Curvas termogravimétricas das amostras de material piritoso (Am II, Am V e nanopartículas) e do dispersante obtidas em atmosfera de ar sintético.



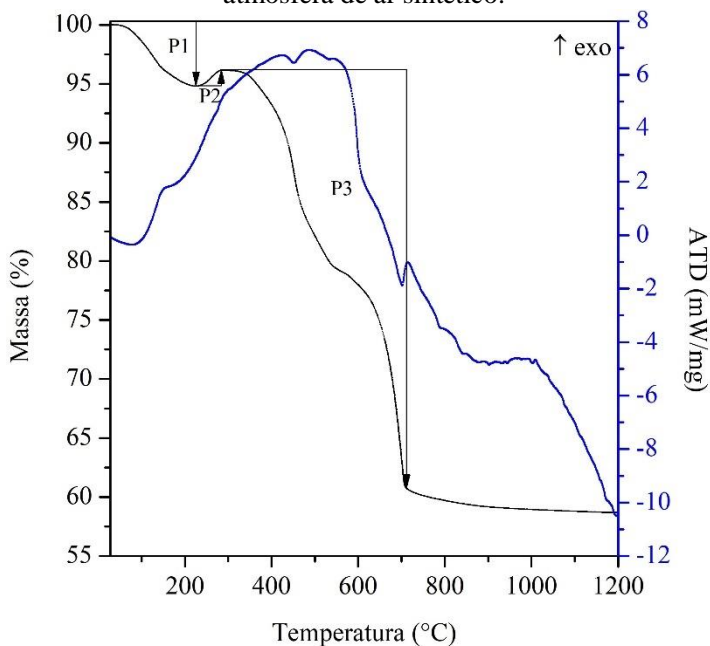
Fonte: Autora (2024).

As nanopartículas exibiram um comportamento térmico diferente do resíduo piritoso cominuído apenas por moagem convencional (Am II). Até 225 °C, a amostra Am II apresentou uma perda de massa em torno de 1,1%, enquanto as nanopartículas perderam 5,2%. Uma perda mais elevada aconteceu também no intervalo entre 300 °C e 1.000 °C, sendo de 37,2% para as nanopartículas e de 32,7% para a amostra Am II. Além disso, a decomposição térmica da Am II ocorreu em temperaturas mais altas. Essas diferenças associam-se com o tamanho de partícula e área de

superfície específica dos materiais, pois o menor tamanho e maior área das nanopartículas tornam-na mais reativa, favorecendo a absorção de umidade e reações.

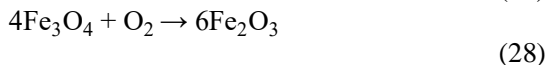
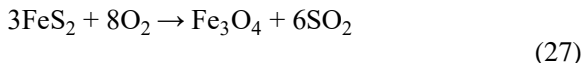
A análise térmica detalhada das nanopartículas encontra-se na Figura 31. Até 225 °C acontece a eliminação da água adsorvida (Zhang *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2018) e desidratação do sulfato ferroso (Tao *et al.*, 2020), somando uma perda de aproximadamente 5,2% (região P1).

Figura 31 – Curvas de ATD/TG das nanopartículas obtidas em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Autora (2024).

Um próximo estágio é caracterizado por um ganho de massa de ~1,4% entre 225 °C e 285 °C (P2). Segundo Zhou *et al.* (2018) a oxidação direta da pirita pode formar magnetita – Fe_3O_4 (Equação 27), e, no intervalo citado, a magnetita é oxidada a hematita (Lysenko *et al.*, 2014), como descreve a Equação 28. Em condições ambientais, a hematita é o óxido de ferro mais estável termodinamicamente (Kment *et al.*, 2020).



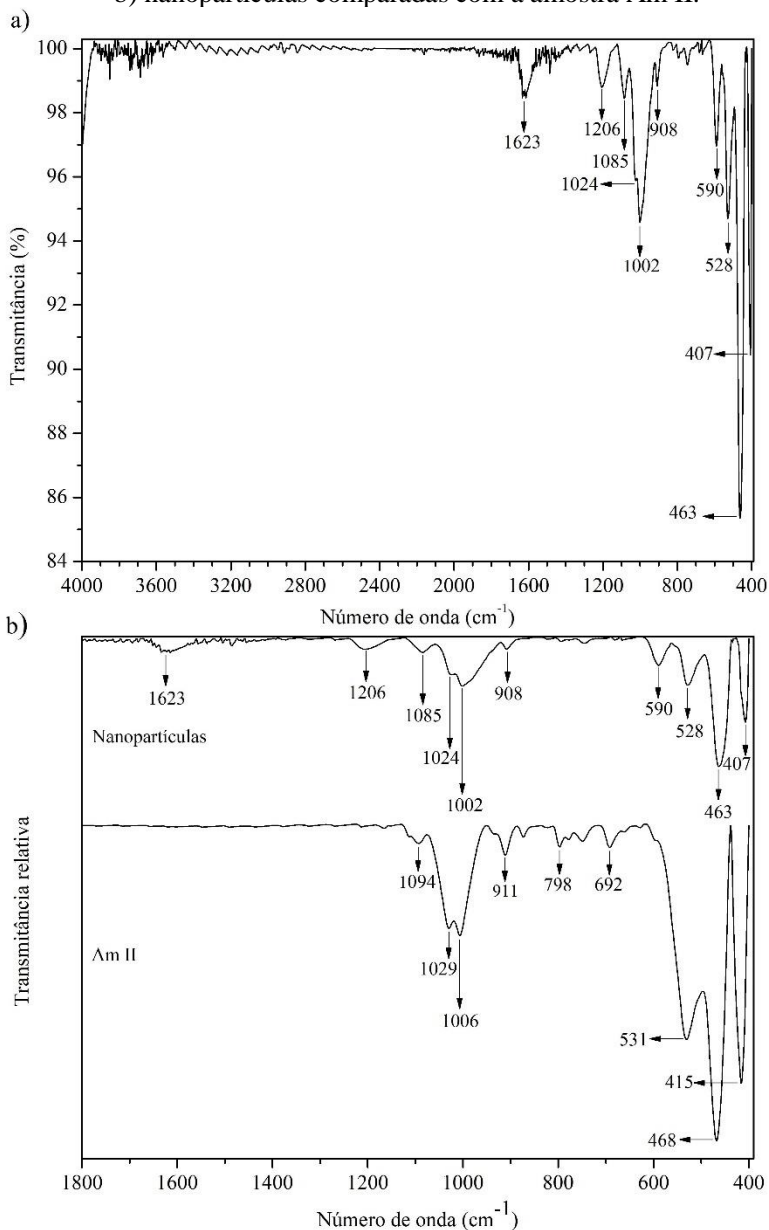
A Figura 32a traz o espectro de FTIR das nanopartículas. A presença de magnetita é confirmada no espectro, onde a banda de absorção em 590 cm^{-1} resulta das vibrações da ligação Fe—O do Fe_3O_4 (Si *et al.*, 2014).

Uma perda de massa de 35,4% ocorre na faixa de temperatura de 285-710 °C (P3), intervalo em que acontece a reação de decomposição térmica (dessulfurização) da pirita (Zhang *et al.*, 2022), tendo a hematita como produto final (Zhou *et al.*, 2018).

O espectro de FTIR das nanopartículas (Figura 32a), indica alterações no material após a moagem de alta energia. A presença de sulfato está explícita nos picos em 1.085 cm^{-1} , 1.024 cm^{-1} , 1.002 cm^{-1} e 908 cm^{-1} . A oxidação superficial do material é comprovada em 528 cm^{-1} e 463 cm^{-1} . O pico em 407 cm^{-1} é específico de amostras de pirita. O deslocamento dos picos após a moagem de alta energia (Figura 32b) foi ocasionado pela alteração nos tamanhos de partículas. A ausência dos picos em 798 cm^{-1} e 692 cm^{-1} , característicos do quartzo, concorda com o difratograma de raios X da Figura 33.

Três novos picos são vistos no espectro, posicionados em 1.623 cm^{-1} , 1.206 cm^{-1} e 590 cm^{-1} . O pico em torno de 1.620 cm^{-1} equivale ao estiramento do grupo O—H e a flexão das moléculas de água (Dong; Liu; Lin, 2023; Min *et al.*, 2017); a região entre 1.300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} está associada às espécies de sulfato (Derycke *et al.*, 2013) e a faixa entre 450 cm^{-1} e 650 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento da ligação Fe—O (Min *et al.*, 2017).

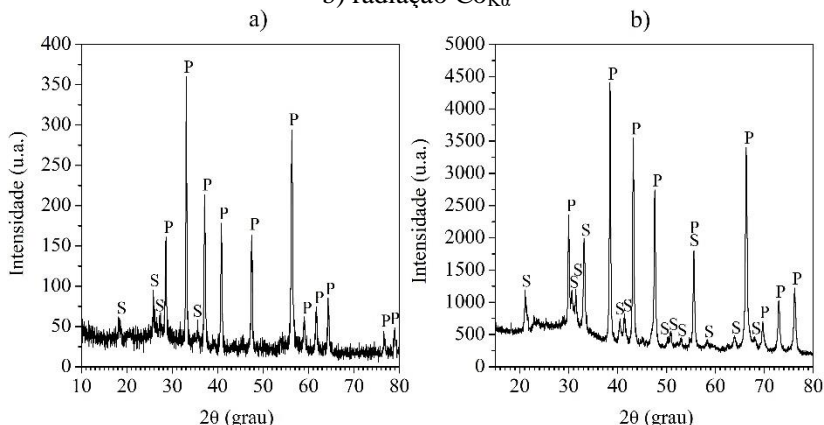
Figura 32 – Espectro de FTIR/ATR das a) nanopartículas e b) nanopartículas comparadas com a amostra Am II.



Fonte: Autora (2024).

O difratograma de raios X das nanopartículas obtido com radiação $\text{CuK}\alpha$ (Figura 33a) revela a presença das fases pirita e szomolnokita, demonstrando que durante a moagem, a calcita foi eliminada, excluindo também o cálcio da composição química da Tabela 19.

Figura 33 – Difratograma de raios X das nanopartículas, onde P – pirita (FeS_2) e S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), obtido com a) radiação $\text{CuK}\alpha$ e b) radiação $\text{CoK}\alpha$



Fonte: Autora (2024).

Ao realizar a mesma análise com radiação $\text{CoK}\alpha$, buscando minimizar o efeito da fluorescência do ferro (Figura 33b), verifica-se uma redução do ruído em relação ao difratograma da Figura 33a. No entanto, a linha de base permanece elevada e, como o material apresenta boa cristalinidade, com a presença de picos estreitos e alongados da fase principal (FeS_2 – ICSD 10377), o deslocamento da linha pode ser causado pelo tamanho de partícula da amostra. Picos com menor intensidade correspondem ao sulfato ferroso monohidratado/szomolnokita (ICSD 39966).

A composição química das nanopartículas (Tabelas 19 e 20) aponta que o processo de moagem de alta energia contaminou o material com fósforo, zircônia e bário, provenientes dos elementos moedores e de resíduos de outros materiais presentes no equipamento. Os elementos alumínio e titânio, embora não quantificados para a amostra Am II, foram apontados pela investigação qualitativa em pequenos percentuais e traços, respectivamente, e talvez não configurem uma contaminação. Além das contaminações, a conversão da pirita – FeS_2 (%Fe = 46,55%; %S = 53,45%) em sulfato ferroso – FeSO_4 (%Fe = 36,76%;

%S = 21,11%; %O = 42,13%) também contribuíram para a redução dos teores de ferro e enxofre.

Tabela 19 – Composição química semi-quantitativa em base óxido da amostra Am II e das nanopartículas.

Elemento	Teor (%)	
	Am II	Nanopartículas
Fe ₂ O ₃	52,06	31,23
SiO ₂	10,30	9,78
CaO	1,46	-
SO ₃	0,67	-
K ₂ O	0,51	0,23
P ₂ O ₅	0,16	5,08
MnO	0,07	-
ZrO ₂	-	5,72
Al ₂ O ₃	-	1,12
BaO	-	0,35
TiO ₂	-	0,05
Perda ao fogo	34,69	46,42

Fonte: Autora (2024).

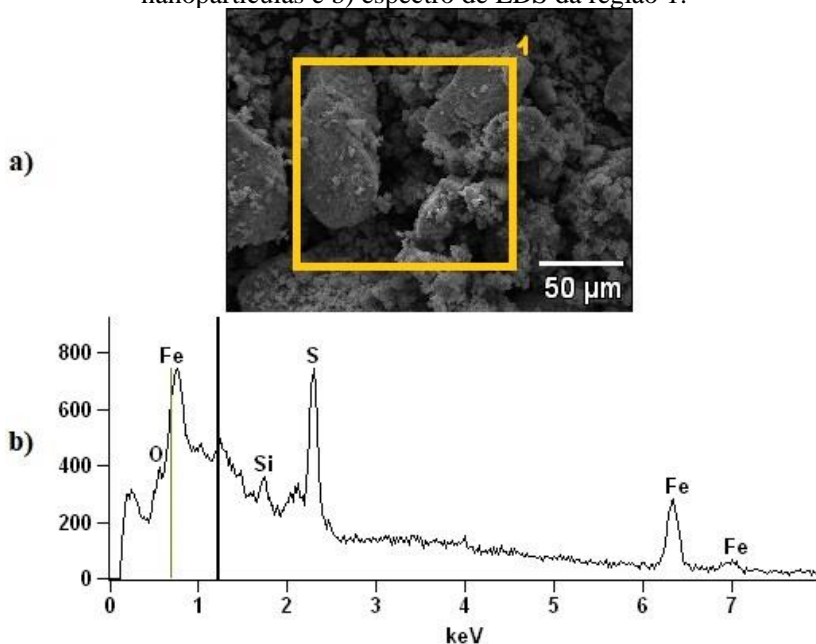
Tabela 20 – Composição química quantitativa da amostra Am II e das nanopartículas.

Elemento	%m/m	
	Am II	Nanopartículas
S	32,20	27,40
Fe	30,70	21,05
C	7,41	7,38
H	0,80	1,97
N	0,51	0,27

Fonte: Autora (2024).

O espectro de EDS das nanopartículas apontou a presença de Fe, S, O e Si na superfície do material, como mostra a Figura 34, concordando com as análises químicas apresentadas, que indicaram estes elementos como majoritários em sua composição. A ausência de cloro confirma a retirada do dispersante (C₂₁H₃₈ClN.H₂O), mencionada na análise térmica da Figura 30.

Figura 34 – a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas e b) espectro de EDS da região 1.

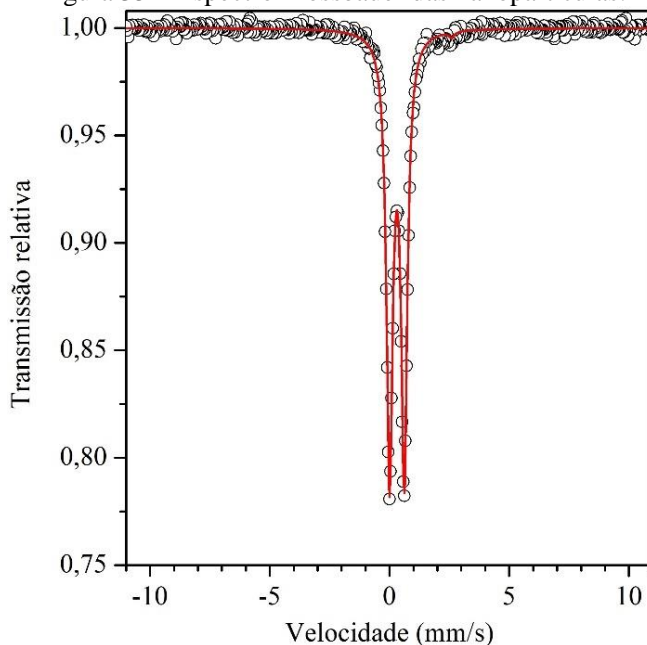


Fonte: Autora (2024).

No espectro Mössbauer das nanopartículas (Figura 35) identifica-se um único dubleto com o valor de deslocamento isomérico de 0,31 mm/s (Tabela 21), característico da pirita. A área espectral de intensidade 100% conduz à informação de que o conteúdo de ferro presente na amostra refere-se somente à pirita, sendo que o material de entrada no moinho de alta energia (amostra Am II) era constituído majoritariamente pelo composto.

Ainda que outras técnicas de caracterização, como o espectro de FTIR e o difratograma de raios X, indiquem a presença de sulfato, a quantidade foi insuficiente para ser detectada por essa técnica.

Figura 35 – Espectro Mössbauer das nanopartículas.



Fonte: Autora (2024).

Tabela 21 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer das nanopartículas.

Subespectro	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)
Pirita	0,31	0,31	0,61	100

Γ = largura de linha

IS = deslocamento isomérico

QS = desdobramento quadrupolar

Fonte: Autora (2024).

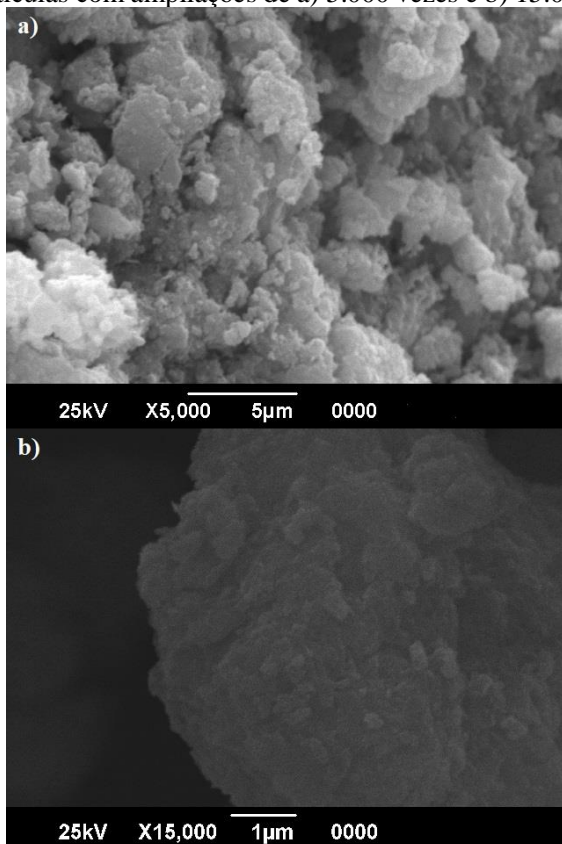
A área de superfície específica das nanopartículas apresentou um aumento expressivo em relação à amostra inicial, com um valor de $29,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,1480 \text{ cm}^3/\text{g}$, contra $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,01242 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, da Am II. A remoção do dispersante e de parte do sulfato ferroso no processo de limpeza contribuiu para uma maior área de superfície específica, anteriormente caracterizada em $23,2 \text{ m}^2/\text{g}$ (Am V).

Liu *et al.* (2024) destacam maiores produções do radical hidroxila para a pirita com elevadas áreas superficiais específicas, pois as forças

externas físicas promovem a quebra das ligações Fe—S e S—S e também há maior exposição de sítios ativos, que favorecem o processo de reações redox na superfície do material, algo importante para a eficiência do processo fotocatalítico.

A Figura 36 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas, caracterizadas por formas mais arredondadas após a cominuição. A superfície irregular destacada na Figura 36b indica que os fragmentos maiores representam aglomerados de partículas.

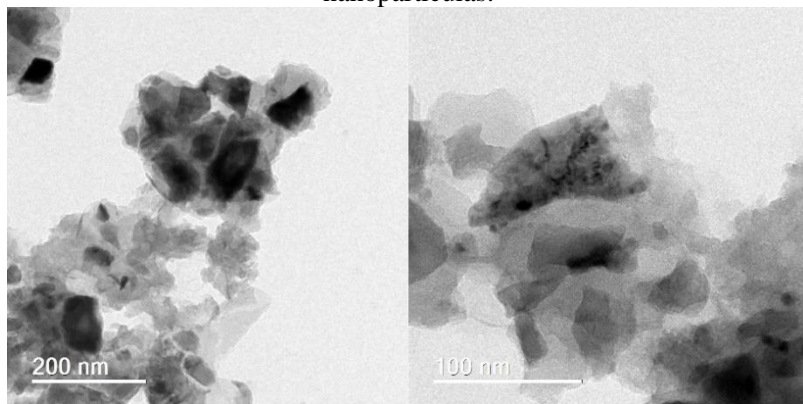
Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com ampliações de a) 5.000 vezes e b) 15.000 vezes.



Fonte: Autora (2024).

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Figura 37, apesar da tendência à aglomeração, constata-se que o material exibe pelo menos uma de suas dimensões abaixo de 100 nm, comprovando que a moagem de alta energia é capaz de produzir partículas nanométricas de pirita. As nanopartículas possuem maior área de superfície específica e energia superficial, fatores que contribuem para maior reatividade química (Song *et al.*, 2022).

Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas.

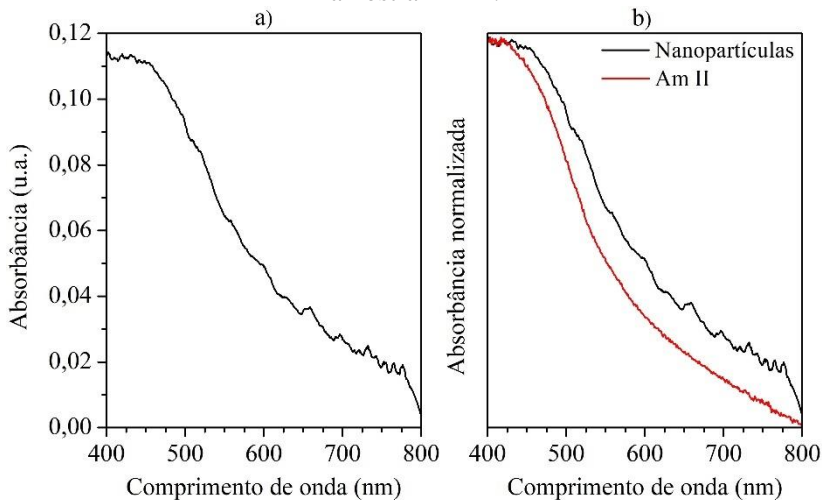


Fonte: Autora (2024).

O espectro de absorção das nanopartículas na Figura 38a possui uma banda de absorção na região do visível (400-700 nm), com o máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) entre 400 nm e 440 nm. Na Figura 38b, nota-se um deslocamento da banda de absorção para a região do visível com a moagem de alta energia, possivelmente associado à variação composicional do material vista na Tabela 19.

Ahmad, Farva e Khan (2018) sintetizaram nanoesferas de pirita de alta pureza e cristalinidade, com tamanho médio de 50 nm, e verificaram para elas uma forte absorção na região do visível. Observações semelhantes foram relatadas por Wang *et al.* (2021), que identificaram que nanopartículas de FeS_2 têm forte resposta à radiação do espectro visível.

Figura 38 – a) Espectro de absorção no estado sólido das nanopartículas e b) espectros normalizados de absorção das nanopartículas e da amostra Am II.



Fonte: Autora (2024).

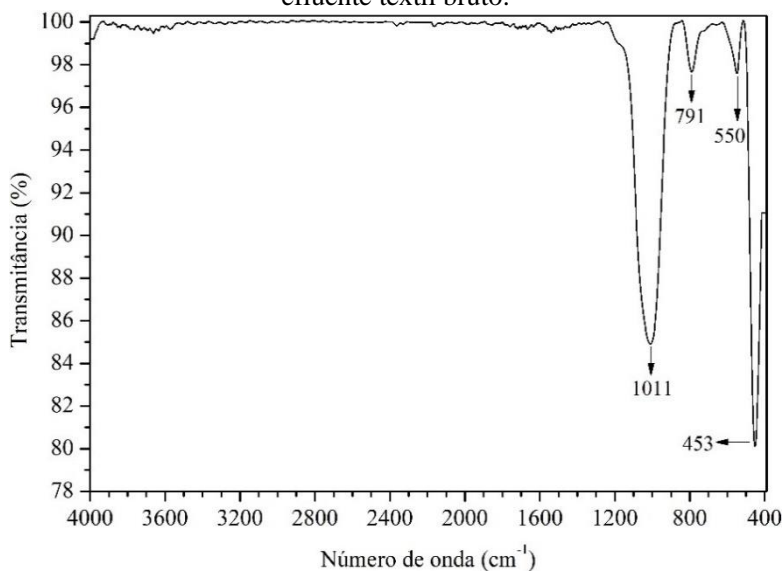
5.6 PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO AO EFLUENTE TÊXTIL REAL

Segundo os dados fornecidos pela indústria de confecção, o efluente têxtil bruto contém, além do corante, componentes utilizados nas etapas anteriores ao tingimento, como desengomante, antimigrante, cloro, metabissulfito e barrilha.

O espectro de FTIR do material sólido removido do efluente bruto (Figura 39) mostra picos característicos de dióxido de silício (Dalagan; Enriquez, 2014), material aplicado como abrasivo no jateamento do tecido para descolorir a superfície das peças (Akgun *et al.*, 2008; Elaissi; Ghith; Alibi, 2022).

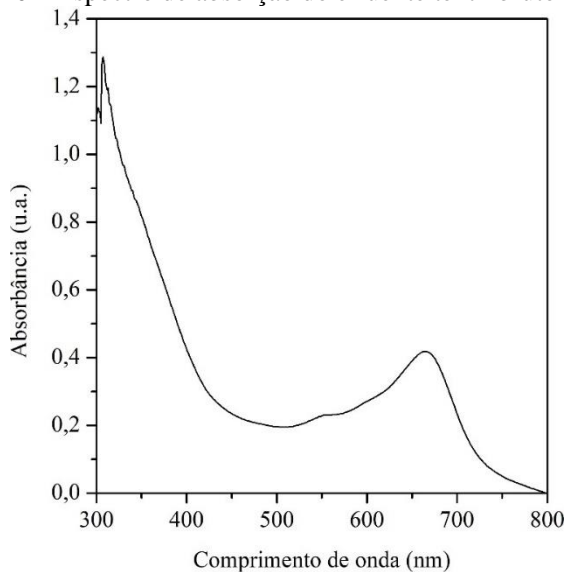
A Figura 40 apresenta o espectro de absorção do efluente após a remoção do material sólido. A região avaliada foi de 300 nm a 800 nm, com os máximos de absorção nos comprimentos de onda em 306 nm e 664 nm.

Figura 39 – Espectro de FTIR/ATR do material sólido presente no efluente têxtil bruto.



Fonte: Autora (2024).

Figura 40 – Espectro de absorção do efluente têxtil bruto filtrado.



Fonte: Autora (2024).

Nas Tabelas com o efeito da concentração de catalisador na descoloração, duas taxas são mensuradas. A primeira refere-se à alcançada para o tempo no escuro (sem a radiação), enquanto a segunda faz menção ao período no claro, com os sistemas expostos às lâmpadas de luz negra. A permanência dos sistemas em ambiente escuro por um intervalo de tempo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção permite a validação do processo fotocatalítico, definido pelas taxas relatadas no claro com a degradação dos contaminantes.

A Tabela 22 detalha a redução de cor do efluente por meio do tratamento com diferentes concentrações de nanopartículas. Verifica-se que a descoloração aumenta quando são utilizadas maiores quantidades do resíduo piritoso, mantendo-se praticamente constante a partir de 0,8 g/L.

Tabela 22 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	90	32,75 ± 0,64	60	2,28 ± 2,22	35,03 ± 1,58
0,2	60	26,77 ± 3,50	60	7,58 ± 1,22	34,35 ± 2,29
0,4	60	37,64 ± 4,25	90	10,14 ± 1,76	47,78 ± 2,60
0,6	60	80,96 ± 1,02	60	0,56 ± 0,25	81,53 ± 1,01
0,8	90	89,37 ± 0,14	60	0,81 ± 0,43	90,18 ± 0,41
1,0	90	90,69 ± 0,38	60	0,78 ± 0,23	91,48 ± 0,15

Fonte: Autora (2024).

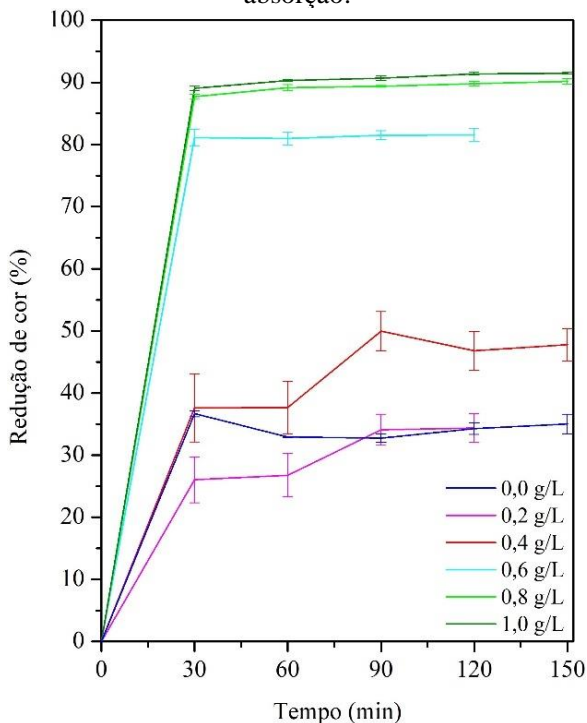
A redução de cor ocorre predominantemente no escuro. No entanto, as concentrações de 0,2 g/L e 0,4 g/L fornecem indícios do processo fotocatalítico, com taxas de degradação (no claro, com uso da radiação) de 7,58 ± 1,22% e 10,14 ± 1,76%, respectivamente. Ao elevar a concentração de nanopartículas, observa-se que a degradação no claro

sofre uma grande redução, mas que a descoloração total atinge valores em torno de 90% para as dosagens de 0,8 g/L e 1,0 g/L, comprovando que a redução de cor acontece preferencialmente por adsorção.

O efluente sozinho (concentração de 0,0 g/L) apresentou descoloração total de $35,03 \pm 1,58\%$, semelhante à obtida com a concentração de 0,2 g/L de nanopartículas ($34,35 \pm 2,29\%$), demonstrando que, apesar da sua área de superfície específica elevada, a quantidade é insuficiente para promover a redução de cor do efluente têxtil.

A Figura 41 permite visualizar que a redução de cor acontece majoritariamente nos 30 min iniciais e que para as concentrações de nanopartículas acima de 0,4 g/L, permanece praticamente inalterada até o final do ensaio.

Figura 41 – Redução de cor do efluente têxtil pelas nanopartículas em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

Entre 60 min e 90 min, para as dosagens de 0,2 g/L e 0,4 g/L, nota-se uma variação na inclinação das curvas, atribuída à degradação do corante ao ser exposto à radiação, comprovando a ocorrência do processo fotocatalítico.

Ao avaliar somente a redução da cor azul (Tabela 23), constata-se que todas as concentrações de nanopartículas avaliadas proporcionam valores de descoloração acima da taxa descrita para o sistema sem a presença da pirita, atingindo quase 100% para as concentrações de 0,6 g/L, 0,8 g/L e 1,0 g/L.

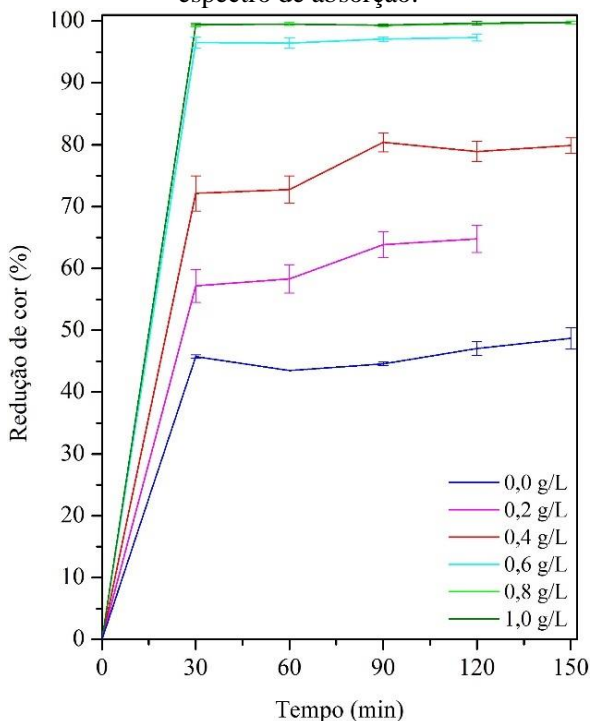
Tabela 23 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	90	44,57 ± 0,27	60	4,11 ± 1,65	48,68 ± 1,71
0,2	60	58,31 ± 2,31	60	6,45 ± 0,86	64,77 ± 2,21
0,4	60	72,76 ± 2,18	90	7,10 ± 1,06	79,86 ± 1,22
0,6	60	96,45 ± 0,82	60	0,87 ± 0,27	97,32 ± 0,55
0,8	90	99,28 ± 0,24	60	0,48 ± 0,41	99,76 ± 0,24
1,0	90	99,35 ± 0,14	60	0,40 ± 0,14	99,76 ± 0,00

Fonte: Autora (2024).

Com a adição das nanopartículas de pirita, aumenta a adsorção do corante na superfície do fotocatalisador, pois a maior disponibilidade de sítios ativos favorece o processo. Esse efeito é claramente visualizado na Figura 42.

Figura 42 – Redução de cor do efluente têxtil pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

Diferente do observado em 664 nm, em 306 nm (Tabela 24), as adições de 0,2 g/L e 0,4 g/L promovem uma taxa de descoloração menor ou próxima à da concentração nula (0,0 g/L).

De acordo com a Figura 43, nos tempos iniciais do processo, a redução de cor para a concentração de 0,4 g/L foi inferior à do efluente sem as nanopartículas, tornando-se superior com a exposição do sistema à radiação.

Esses resultados alcançados para o comprimento de onda de 306 nm com as concentrações de 0,2 g/L e 0,4 g/L podem estar relacionados com a liberação de ferro e um conseqüente amarelamento da solução. Esse efeito é de difícil identificação para as maiores concentrações de nanopartículas porque os processos (liberação de ferro e adsorção/interação dos poluentes) ocorrem principalmente nos

primeiros 30 min. O ferro em solução possibilita o processo fotocatalítico homogêneo e, desta forma, influencia nas taxas de degradação visualizadas após a exposição dos sistemas com as menores dosagens de nanopartículas à radiação.

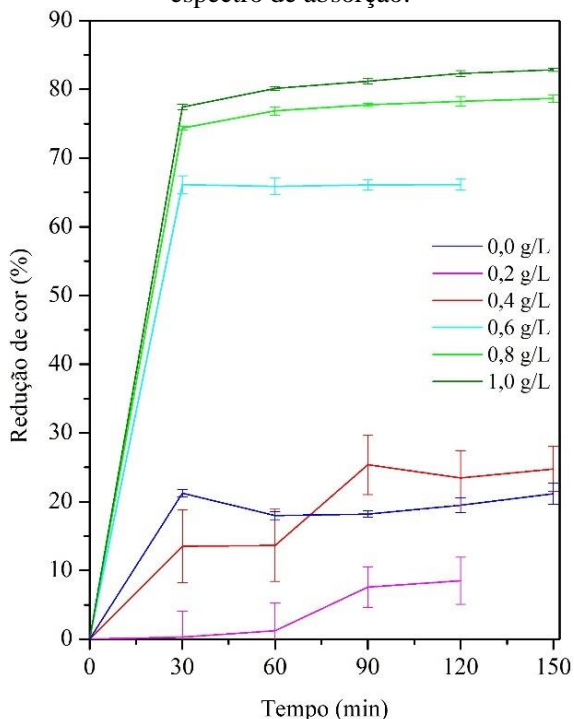
Tabela 24 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	90	18,18 ± 0,45	60	2,99 ± 2,01	21,17 ± 1,56
0,2	60	1,21 ± 4,05	60	7,29 ± 1,05	8,50 ± 3,42
0,4	60	13,64 ± 5,25	90	11,12 ± 1,99	24,76 ± 3,28
0,6	60	65,87 ± 1,20	60	0,26 ± 0,50	66,13 ± 0,77
0,8	90	77,75 ± 0,25	60	0,91 ± 0,32	78,66 ± 0,56
1,0	90	81,19 ± 0,43	60	1,66 ± 0,19	82,85 ± 0,25

Fonte: Autora (2024).

O efluente contém diversas substâncias solúveis e material sólido não removido pela filtração. As nanopartículas, por sua elevada área e energia de superfície, interagem com esses compostos e esta interação provoca a precipitação dos contaminantes pela elevada densidade da pirita. Parte da redução de cor observada nos espectros é atribuída também a isso. A Tabela 25 mostra que a massa removida por centrifugação ao final do tratamento é superior à massa de nanopartículas adicionada.

Figura 43 – Redução de cor do efluente têxtil pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

A massa removida do efluente sem a adição de catalisador é proveniente dos produtos inseridos nas diversas etapas de produção da indústria têxtil. Com as mudanças de temperatura promovidas pelo tratamento, que ocorreu em sistema fechado e com radiação, os compostos precipitaram. Esses dados sugerem que enzimas são empregadas no processo de fabricação, pois elas desnaturam nessas condições. Bisswanger (2017) destaca que as enzimas são sensíveis a mudanças de temperatura e pH.

Tabela 25 – Massa de material sólido removida após o tratamento do efluente têxtil empregando as nanopartículas.

Concentração (g/L)	Material inserido (g)	Material removido	
		(g)	(%)
0,0	0,0000	0,0145 ± 0,0004	-
0,2	0,0100	0,0228 ± 0,0007	228,00 ± 6,93
0,4	0,0200	0,0286 ± 0,0006	143,00 ± 3,12
0,6	0,0300	0,0441 ± 0,0013	147,11 ± 4,43
0,8	0,0400	0,0525 ± 0,0008	131,25 ± 1,89
1,0	0,0500	0,0602 ± 0,0022	120,40 ± 4,36

Fonte: Autora (2024).

Segundo Haddar *et al.* (2023), são utilizadas enzimas no processamento químico de têxteis para substituir produtos químicos perigosos, reduzindo os riscos ambientais. Subdivididas em duas classes, as enzimas oxidoreduções abrangem as transglutaminases, que alteram as propriedades das fibras sintéticas, e as lacases, que descolorem os tecidos. A hidrolase compreende a catalase, amilase, pectinase, lipase e celulose, aplicadas nas etapas de desengomagem, biopolimento, biodecapagem e branqueamento.

Para validar os mecanismos de redução de cor sugeridos para o tratamento do efluente têxtil, realizaram-se ensaios com uma metodologia semelhante à adotada para as nanopartículas, porém, com o resíduo piritoso processado unicamente por moagem convencional (Am II). Os resultados estão listados na Tabela 26.

Verifica-se que a adição da amostra Am II proporciona uma descoloração superior à do efluente sem catalisador, com uma taxa de $44,14 \pm 1,05\%$ para a concentração de 1,0 g/L e de $35,03 \pm 1,58\%$ para 0,0 g/L. No entanto, ao comparar os sistemas com o resíduo, nota-se que não houve diferenças entre eles com o aumento da concentração, diferente do observado para as nanopartículas, demonstrando que a redução do tamanho da pirita impacta na redução de cor do efluente têxtil.

Em função da menor área de superfície específica da amostra Am II, a interação com os produtos presentes no efluente é reduzida, assim como a adsorção do corante pelo material, minimizando sua eficiência em relação às nanopartículas. Contudo, essa menor interação permite que os sistemas quando submetidos à radiação promovam uma certa degradação dos poluentes, analisada por meio da inclinação das curvas entre 60 min e 90 min na Figura 44.

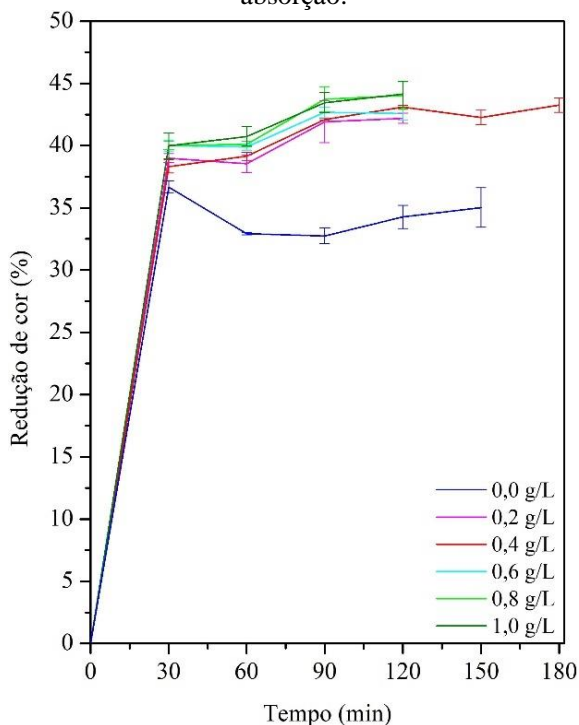
Tabela 26 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	90	32,75 ± 0,64	60	2,28 ± 2,22	35,03 ± 1,58
0,2	60	38,54 ± 0,72	60	3,66 ± 0,52	42,20 ± 0,40
0,4	60	39,15 ± 0,32	120	4,10 ± 0,85	43,25 ± 0,56
0,6	60	39,90 ± 0,26	60	2,70 ± 0,70	42,59 ± 0,51
0,8	60	40,11 ± 0,22	60	3,92 ± 0,96	44,03 ± 1,11
1,0	60	40,74 ± 0,78	60	3,41 ± 0,90	44,14 ± 1,05

Fonte: Autora (2024).

Pesquisadores destacam a pirita da mineração de carvão como um catalisador eficaz no processo oxidativo avançado do tipo Fenton, mas dados de suas próprias pesquisas com efluente têxtil real mostraram que somente o resíduo piritoso na concentração de 2,0 g/L e com diâmetro médio de 0,75 mm, no tempo de 2 h, proporcionou uma descoloração de 82,0%. O efluente, nesse mesmo período, descoloriu 21,2% sem a adição de catalisador. Esses dados foram calculados a partir da diferença das áreas do espectro de absorção na região de 380-720 nm (de Oliveira Guidolin *et al.*, 2023).

Figura 44 – Redução de cor do efluente têxtil pela amostra Am II em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

A descoloração avaliada no comprimento de onda de 664 nm seguiu o mesmo comportamento da análise de todo o espectro de absorção, variando entre $51,11 \pm 0,89\%$ e $57,74 \pm 1,13\%$ entre os teores mínimo e máximo de material adicionados (Tabela 27). A pequena diferença nos resultados está vinculada à maior adsorção do corante para maiores massas de resíduo.

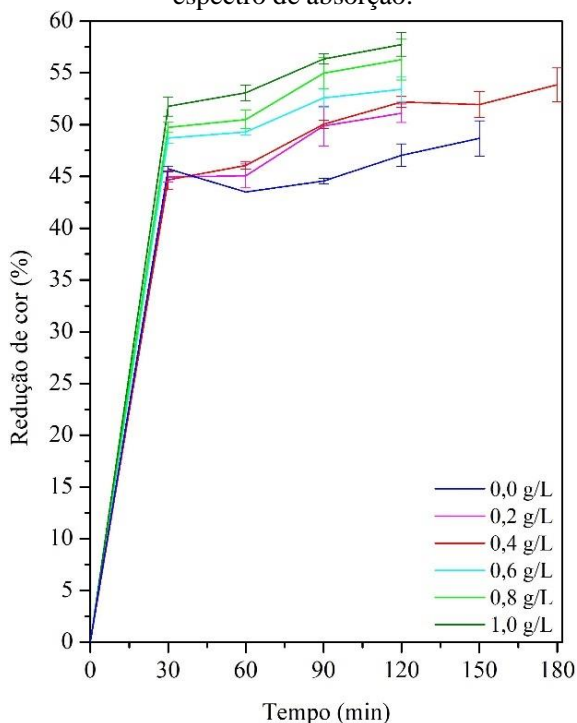
A redução de cor tende a aumentar no decorrer do tempo, como mostra a Figura 45, mas a evolução é lenta, o que dificultaria uma aplicação prática na indústria.

Tabela 27 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	90	44,57 ± 0,27	60	4,11 ± 1,65	48,68 ± 1,71
0,2	60	45,05 ± 1,16	60	6,06 ± 0,99	51,11 ± 0,89
0,4	60	46,07 ± 0,38	120	7,78 ± 1,93	53,85 ± 1,33
0,6	60	49,30 ± 0,29	60	4,12 ± 1,11	53,42 ± 1,17
0,8	60	50,50 ± 0,90	60	5,80 ± 1,18	56,30 ± 2,00
1,0	60	53,07 ± 0,74	60	4,67 ± 1,13	57,74 ± 1,13

Fonte: Autora (2024).

Figura 45 – Redução de cor do efluente têxtil pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 664 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

A Tabela 28 apresenta a descoloração analisada no comprimento de onda de 306 nm. Todas as concentrações de pirita alcançaram resultados superiores ao efluente sem o catalisador, no entanto, na contramão do comportamento verificado em 664 nm, as taxas decrescem com a adição do resíduo, efeito mais bem explorado na Figura 46.

Esse desempenho pode ser reflexo da liberação de ferro do resíduo para a solução, provocando o seu amarelamento. Como a interação das partículas da amostra Am II com os contaminantes presentes no efluente é menos intensa que a observada para as nanopartículas (Figura 47), a superfície do catalisador fica livre, facilitando a liberação do ferro. O ferro em solução, disponível para as reações fotocatalíticas, eleva as taxas de descoloração no período em que os sistemas são expostos à radiação.

Tabela 28 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração do efluente têxtil avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.

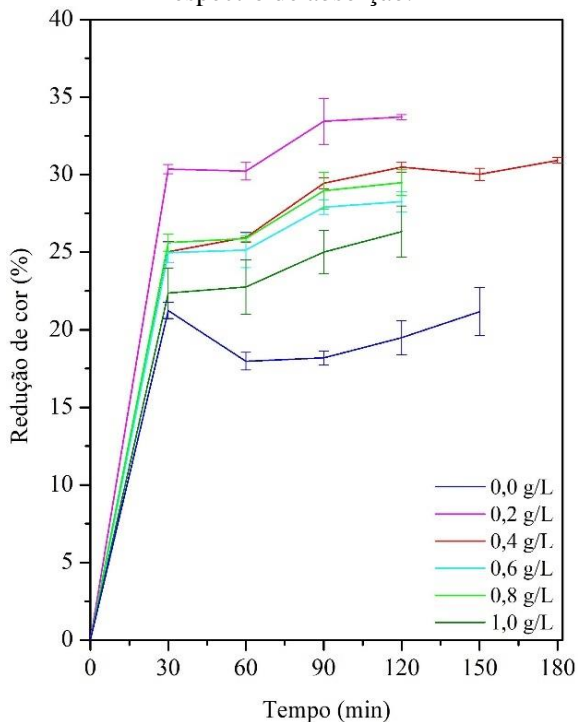
Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	90	18,18 ± 0,45	60	2,99 ± 2,01	21,17 ± 1,56
0,2	60	30,22 ± 0,57	60	3,49 ± 0,42	33,71 ± 0,16
0,4	60	25,95 ± 0,34	120	4,96 ± 0,52	30,92 ± 0,20
0,6	60	25,13 ± 1,12	60	3,13 ± 0,88	28,25 ± 0,66
0,8	60	25,87 ± 0,16	60	3,61 ± 0,82	29,48 ± 0,84
1,0	60	22,76 ± 1,75	60	3,57 ± 1,47	26,33 ± 1,65

Fonte: Autora (2024).

Para baixas concentrações de pirita em escala nanométrica, há evidências de processo fotocatalítico, como o aumento da taxa de descoloração quando os sistemas são expostos à radiação. No entanto, os melhores resultados, com maior redução de cor em menor intervalo de tempo, são observados para os maiores teores de nanopartículas. Para esses pontos experimentais, em 30 min de processo, se atinge praticamente a totalidade da descoloração e, com isto, a influência da radiação no tratamento do efluente têxtil não é perceptível nos espectros de absorção.

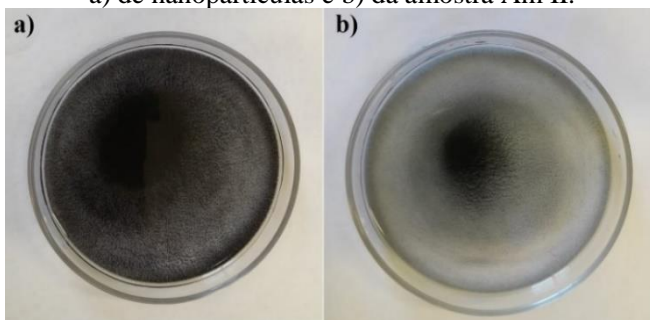
Baseado nisso, confirma-se que os mecanismos de redução de cor são a interação das nanopartículas com os compostos sólidos presentes no efluente e a adsorção do corante solubilizado, uma vez que ao final dos ensaios conduzidos com a amostra Am II também foi removida uma quantidade de material sólido superior à quantidade de resíduo inserida (Tabela 29), como ocorreu com o tamanho de partícula nanométrico, mas o efluente tratado permaneceu com a coloração azul.

Figura 46 – Redução de cor do efluente têxtil pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

Figura 47 – Fotografia do material sólido removido após o tratamento do efluente têxtil empregando a concentração de 1,0 g/L a) de nanopartículas e b) da amostra Am II.



Fonte: Autora (2024).

Tabela 29 – Massa de material sólido removida após o tratamento do efluente têxtil empregando a amostra Am II.

Concentração (g/L)	Material inserido (g)	Material removido	
		(g)	(%)
0,0	0,0000	0,0145 ± 0,0004	-
0,2	0,0100	0,0260 ± 0,0009	260,33 ± 8,50
0,4	0,0200	0,0347 ± 0,0025	173,33 ± 12,49
0,6	0,0300	0,0425 ± 0,0023	141,78 ± 7,60
0,8	0,0400	0,0480 ± 0,0031	119,92 ± 7,72
1,0	0,0500	0,0513 ± 0,0015	102,53 ± 3,04

Fonte: Autora (2024).

O tamanho de partícula, além de interferir na descoloração do efluente, também tem impacto nos valores de pH das soluções. Esse efeito fica evidente com a comparação dos dados das Tabelas 30 e 31.

Tabela 30 – Influência da concentração de nanopartículas no pH do efluente têxtil.

Concentração	pH efluente	pH inicial	pH final	pH final sem nanopartículas
0,0 g/L	6,73	6,92 ± 0,07	8,67 ± 0,04	8,61 ± 0,04
0,2 g/L	6,75	6,59 ± 0,03	8,50 ± 0,02	8,42 ± 0,04
0,4 g/L	6,79	6,35 ± 0,02	8,23 ± 0,03	8,13 ± 0,05
0,6 g/L	6,86	6,07 ± 0,02	7,75 ± 0,03	7,70 ± 0,02
0,8 g/L	6,91	5,85 ± 0,01	5,67 ± 0,07	5,64 ± 0,06
1,0 g/L	6,85	5,65 ± 0,04	5,06 ± 0,01	5,03 ± 0,02

Fonte: Autora (2024).

Tabela 31 – Influência da concentração de amostra Am II no pH do efluente têxtil.

Concentração	pH efluente	pH inicial	pH final	pH final sem Am II
0,0 g/L	6,73	6,92 ± 0,07	8,67 ± 0,04	8,61 ± 0,04
0,2 g/L	6,85	6,95 ± 0,01	8,50 ± 0,02	8,32 ± 0,05
0,4 g/L	6,89	6,99 ± 0,05	8,47 ± 0,03	8,36 ± 0,02
0,6 g/L	6,84	6,90 ± 0,02	8,43 ± 0,02	8,38 ± 0,01
0,8 g/L	6,85	6,87 ± 0,03	8,33 ± 0,03	8,20 ± 0,03
1,0 g/L	6,87	6,82 ± 0,05	8,34 ± 0,05	8,18 ± 0,06

Fonte: Autora (2024).

O aumento da concentração de material nanoparticulado provocou a redução do pH das soluções. Já com resíduo processado unicamente por moagem convencional (Am II), não se observou essa acidificação e todas as concentrações geraram valores de pH semelhantes e que foram maiores ao final dos ensaios. Conforme discutido anteriormente, a oxidação da pirita pelo contato com água e oxigênio produz sulfato ferroso e ácido sulfúrico (Equação 25) e as nanopartículas, por sua elevada área de superfície, são mais reativas.

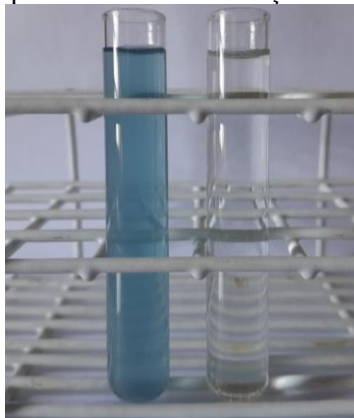
Na ausência do resíduo (0,0 g/L), observa-se que o pH do sistema também foi maior ao final do processo. Isso sugere que as substâncias que estão presentes e livres no efluente, quando submetidas à mudança de temperatura pela exposição à agitação e radiação, promovem a elevação do pH. Além da menor reatividade das partículas maiores, elas interagem menos com esses compostos, logo, o pH do grupo tratado com elas ficou próximo ao do efluente não tratado.

As análises de descoloração do efluente com as nanopartículas de pirita denotam que os melhores resultados são alcançados com as concentrações de 0,8 g/L e 1,0 g/L. Porém, como o efluente tratado com o teor de 1,0 g/L apresentou pH de $5,03 \pm 0,02$, próximo ao limite definido pela Resolução CONAMA n° 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e estabelece valores entre 5 e 9, definiu-se como concentração ideal o teor de 0,8 g/L. O efluente antes e após o tratamento com essa concentração está na Figura 48 .

Sabendo que no ano de 2022 o volume da produção têxtil no Brasil foi de 2,1 milhões de toneladas (ABIT, 2024) e que são consumidos, em média, 200 L de água por quilograma de tecido (Agrawal *et al.*, 2017), estima-se uma geração anual de 420 bilhões de litros de efluentes no país. Nesse mesmo ano, a extração de carvão mineral na Região Sul gerou 4.942.742 de toneladas de rejeitos, com 691.983,88 toneladas que correspondem ao material piritoso (Weiler; Amaral Filho; Schneider, 2016).

Considerando que aproximadamente 72% do resíduo piritoso é convertido em partículas nanométricas pela moagem de alta energia e que 0,8 g/L deste material é necessário para o tratamento das águas residuais, seria possível tratar cerca de 623 bilhões de litros de efluentes, quantidade superior ao volume produzido pelo setor têxtil.

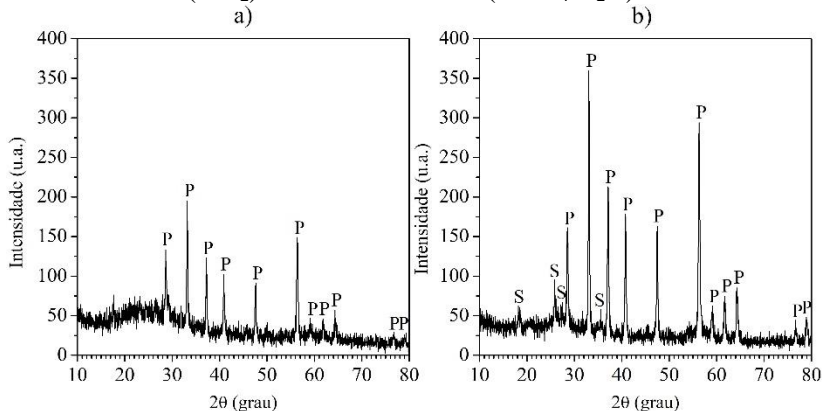
Figura 48 – Fotografia do efluente têxtil bruto filtrado e do tratado com as nanopartículas na concentração de 0,8 g/L.



Fonte: Autora (2024).

A Figura 49a exibe o difratograma de raios X do material sólido removido após o tratamento do efluente têxtil com a concentração ideal de nanopartículas.

Figura 49 – Difratogramas de raios X a) do sólido removido ao final do tratamento do efluente têxtil e b) das nanopartículas, onde P – pirita (FeS_2) e S – szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



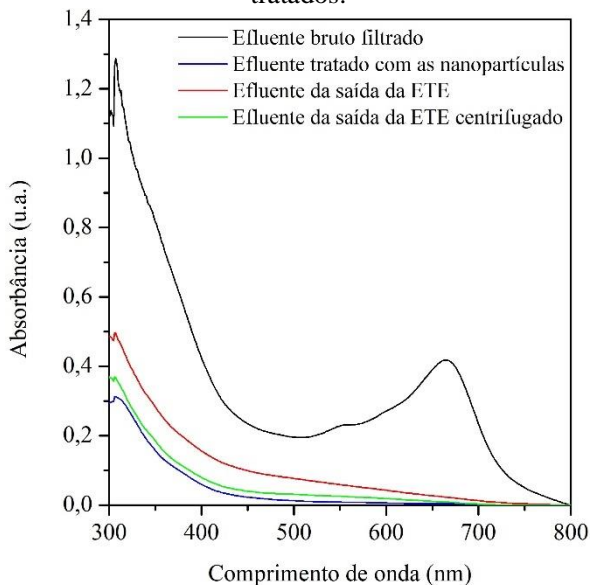
Fonte: Autora (2024).

Os picos no difratograma (Figura 49a) referem-se somente à fase pirita, evidenciando que o sulfato ferroso presente na composição das

nanopartículas (Figura 49b) foi solubilizado durante o tratamento, confirmando que a sua interação com os poluentes do efluente protege a sua superfície e restringe os processos de oxidação. No entanto, os compostos adsorvidos e outros sólidos precipitados provocaram um abaulamento da linha de base e a redução da intensidade dos picos de pirita.

Os espectros de absorção dos efluentes bruto filtrado e tratados da Figura 50 apontam que o tratamento realizado com as nanopartículas proporciona uma maior descoloração (87,38%) em relação ao tratamento aplicado pela indústria de confecção de jeans (70,94%), resultando em uma solução de coloração menos amarelada. Assim, com a implantação do método, seria possível desenvolver um estudo do reaproveitamento da água dentro do próprio processo produtivo. Bilińska e Gmurek (2021) afirmam que fechar os ciclos de água nesse setor é uma forma promissora de desenvolver uma economia circular sustentável.

Figura 50 – Espectros de absorção dos efluentes têxteis bruto filtrado e tratados.



Fonte: Autora (2024).

Uma parcela de material sólido permanece no efluente após os tratamentos de coagulação e decantação aplicados pela empresa, pois a linha do espectro do efluente da saída da estação de tratamento de

efluentes (ETE) está acima da linha do efluente centrifugado. A remoção desse material reduziu os valores de absorvância, principalmente nos comprimentos de onda abaixo de 600 nm, e o espectro de absorção do efluente da saída da ETE centrifugado se mostrou semelhante ao do tratado pelo método proposto neste trabalho.

A comparação entre os efluentes da entrada e saída da ETE e o tratado com as nanopartículas está na Tabela 32.

Em relação ao efluente tratado pela empresa, todos os parâmetros investigados apresentaram valores mais baixos para o efluente tratado com as nanopartículas de pirita, exceto o fósforo total, proveniente de uma possível contaminação do resíduo piritoso; nitrogênio amoniacal, resultante da decomposição de compostos orgânicos; surfactantes e turbidez. As nanopartículas não foram capazes de reduzir o teor de surfactantes e a presença delas, mesmo após a centrifugação do efluente, provocou o resultado observado para a turbidez. No entanto, o efluente tratado respeita os padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA (2011).

A Resolução CONAMA n° 430 de 2011 determina a remoção mínima de 60% de DBO. As nanopartículas promoveram uma redução de ~86%, com reduções expressivas também de COT e DQO. Como esperado, o ferro solúvel não ultrapassou o limite definido de 15 mg/L, provavelmente pelo efeito da interação do resíduo com os compostos presentes no efluente, impedindo os processos de oxidação e lixiviação.

O ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna* apontou a redução do fator de toxicidade (FT) de 4 para 2 com o uso do resíduo piritoso como catalisador, algo não alcançado com o tratamento aplicado pela empresa.

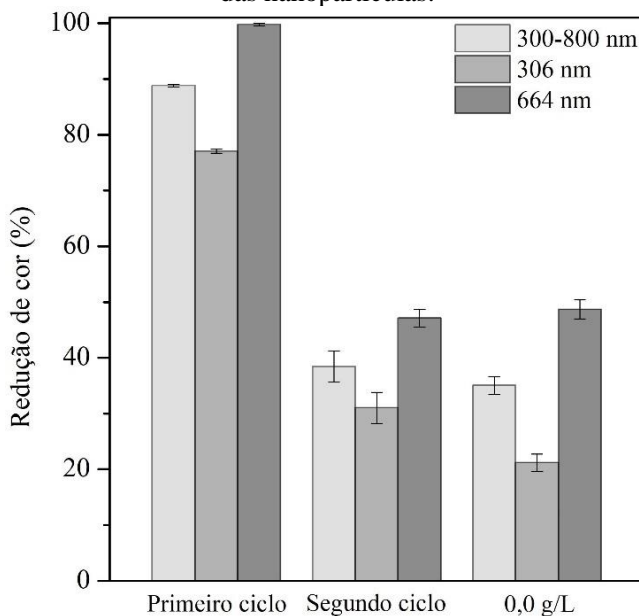
Tabela 32 – Caracterização dos efluentes amostrados na indústria têxtil e do efluente tratado com as nanopartículas de pirita.

Parâmetro	Entrada da ETE	Saída da ETE	Nanopartículas
Alumínio total (mg/L)	0,682	0,366	< 0,100
Carbono orgânico total – COT (mg/L)	145,90	47,10	22,10
Chumbo total (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Demanda bioquímica de oxigênio – DBO (mg/L)	276,00	115,00	38,00
Demanda química de oxigênio – DQO (mg/L)	642,00	224,29	130,75
Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> (FT)	4	4	2
Fenóis totais (mg/L)	0,064	0,181	< 0,054
Ferro solúvel (mg/L)	0,150	< 0,100	< 0,100
Fósforo total (mg/L)	1,429	0,115	0,488
Manganês total (mg/L)	0,346	0,862	< 0,100
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	< 1,00	< 1,00	2,11
Óleos e graxas totais (mg/L)	38,40	< 10,00	< 10,00
pH	7,12	6,84	5,61
Redução de cor (%)	-	70,94	87,38
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	1.314,00	1.555,00	1.230,00
Sólidos sedimentáveis (mg/L)	1,3	< 0,1	< 0,1
Sólidos suspensos totais (mg/L)	1.010,00	30,00	20,00
Sólidos totais (mg/L)	2.675,00	1.639,50	1.351,00
Sulfeto (mg/L)	6,500	0,282	0,021
Surfactantes (mg/L)	0,678	0,108	0,700
Turbidez (NTU)	281,10	14,73	42,84

Fonte: Autora (2024).

A redução de cor do efluente ao reutilizar as nanopartículas de pirita está descrita na Figura 51. Uma queda expressiva na eficiência é observada no segundo ciclo, que exibiu uma taxa de $38,43 \pm 2,79\%$ na análise do espectro de absorção na região de 300-800 nm. Nos comprimentos de onda de 306 nm e 664 nm, alcançaram-se os resultados de $31,02 \pm 2,78\%$ e $47,12 \pm 1,59\%$, respectivamente. Esses valores são próximos aos obtidos com o efluente na concentração nula (0,0 g/L), indicando que as nanopartículas não são reutilizáveis no método proposto neste trabalho.

Figura 51 – Redução de cor do efluente têxtil no ensaio de reutilização das nanopartículas.



Fonte: Autora (2024).

Os valores de pH da Tabela 33 justificam os dados da Figura 51. No segundo ciclo, não ocorreu a acidificação do efluente, pois a superfície das nanopartículas ficou saturada após a primeira utilização.

De acordo com as observações desta pesquisa, uma parcela da descoloração é fruto da interação das nanopartículas de pirita com os compostos do efluente, que precipitam e geram uma massa de material sólido residual superior à quantidade de resíduo adicionada. No segundo ciclo, segundo a Tabela 34, a massa residual foi inferior à inserida, como

consequência de perdas durante o processo e possível desprendimento dos compostos aglomerados na superfície do material.

Tabela 33 – Valores de pH do efluente têxtil nos ciclos de reutilização das nanopartículas.

	Primeiro ciclo	Segundo ciclo
pH efluente	7,01	7,28
pH inicial	6,09 ± 0,00	6,98 ± 0,16
pH final	5,92 ± 0,05	8,39 ± 0,01
pH final sem nanopartículas	5,84 ± 0,08	8,28 ± 0,03

Fonte: Autora (2024).

Tabela 34 – Massa de material sólido removida na reutilização das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil.

	Primeiro ciclo	Segundo ciclo
Material inserido (g)	0,0400	0,0464 ± 0,0012
Material removido (g)	0,0464 ± 0,0012	0,0448 ± 0,0084
Material removido (%)	115,92 ± 3,01	92,57 ± 15,62

Fonte: Autora (2024).

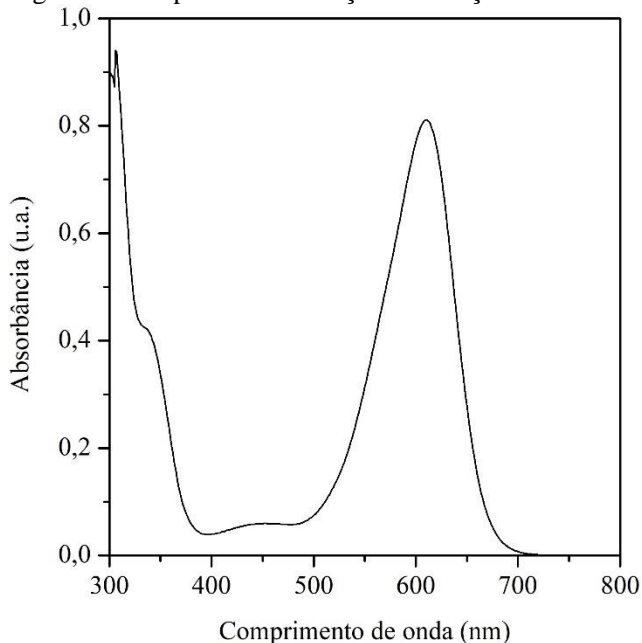
A saturação da superfície da pirita impede os mecanismos de descoloração identificados em análises anteriores (interação das nanopartículas com os poluentes do efluente e a adsorção do corante solubilizado), afetando a eficiência do processo.

5.7 PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO À SOLUÇÃO DE CORANTE

Testes com o corante índigo carmin, muito empregado na indústria têxtil, foram realizados com as mesmas concentrações de nanopartículas e da amostra Am II empregadas no efluente têxtil. Os ensaios foram conduzidos por um período de 300 min porque a estabilização dos espectros não aconteceu em tempos menores.

A Figura 52 traz o espectro de absorção da solução de corante na concentração de 20 mg/L. Os máximos de absorção estão situados nos comprimentos de onda em 306 nm e 610 nm.

Figura 52 – Espectro de absorção da solução de corante.



Fonte: Autora (2024).

A redução de cor avaliada na região do espectro de 300-800 nm (Tabela 35) aponta que os resultados são atribuídos exclusivamente às nanopartículas, pois a taxa de descoloração total da solução na concentração nula foi irrisória ($1,01 \pm 0,21\%$). Sood *et al.* (2015) também constataram que esse corante não sofre degradação por fotólise assistida por luz UV.

O aumento da concentração de nanopartículas impacta diretamente nas taxas apresentadas, principalmente nos valores de adsorção (escuro), revelando que a descoloração ocorre principalmente por este processo, alcançando $60,02 \pm 0,24\%$ para 1,0 g/L de catalisador. Logo, a permanência dos sistemas no escuro foi maior que no claro (com a exposição à radiação), exceto para a concentração de 0,2 g/L.

Tabela 35 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração da solução de corante avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	60	-0,03 ± 0,05	240	1,05 ± 0,16	1,01 ± 0,21
0,2	150	27,18 ± 1,97	150	5,81 ± 0,90	33,00 ± 1,08
0,4	180	37,31 ± 0,68	120	4,84 ± 0,26	42,15 ± 0,43
0,6	180	45,86 ± 0,24	120	5,93 ± 0,61	51,79 ± 0,62
0,8	210	56,34 ± 0,41	90	4,50 ± 0,66	60,84 ± 0,32
1,0	210	60,02 ± 0,24	90	3,77 ± 0,57	63,78 ± 0,76

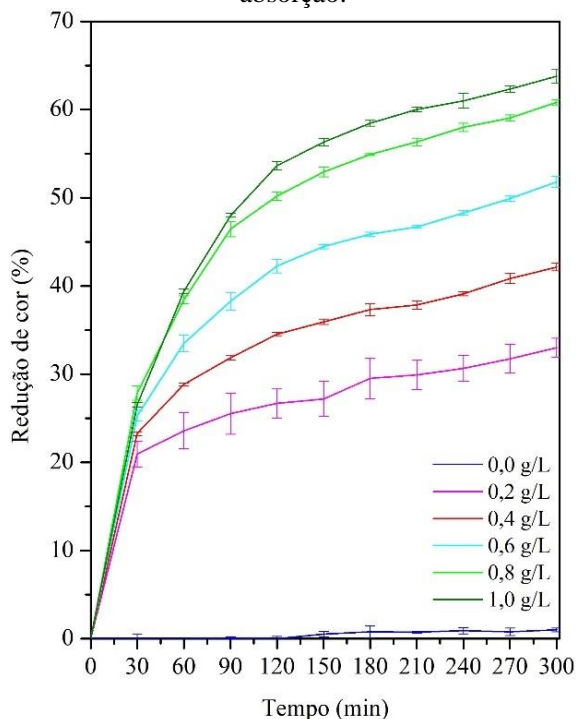
Fonte: Autora (2024).

Inclinações acentuadas nos tempos iniciais do gráfico redução de cor pelo tempo destacam esse efeito (Figura 53), que se torna mais evidente à medida que a concentração de nanopartículas aumenta.

Diferenças nos dados são observadas até a adição de 0,8 g/L de pirita, a partir disto, a proximidade entre as curvas assegura que este é o limite do teor de nanopartículas necessário ao processo quando medidas de controle de pH não são adotadas.

Por se tratar de um processo adsortivo, espera-se resultados melhores de descoloração com uma maior quantidade de material inserida na solução. No entanto, a incorporação do resíduo altera o pH da suspensão e a carga superficial das partículas, afetando, desta maneira, a atração das moléculas de corante, que devem apresentar carga oposta ao adsorvente para otimizar o processo (Giacomni *et al.*, 2017; Guilhen *et al.*, 2022).

Figura 53 – Redução de cor da solução de corante pelas nanopartículas em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

O desempenho de outros catalisadores na degradação do corante índigo carmin por processo fotocatalítico é variável. Pesquisadores alcançaram, em 60 min, um percentual de 70,32% de degradação utilizando 0,5 g/L de nanopartículas de TiO₂. A eficiência foi calculada por meio da concentração, com o valor inicial de 10 mg/L (Sukhadeve *et al.*, 2022).

Nanopartículas de ZnO conseguiram remover aproximadamente 50% da cor em 180 min de processo, para uma solução de 50 mg/L e com 0,1 g de material disperso em 20 ml (Llano *et al.*, 2020).

Ben Aissa *et al.* (2024) avaliaram nanocompósitos de ZnO dopados com 10% de TiO₂ (0,6 g em 150 ml de solução), que adsorveram 89% do corante índigo carmin na concentração inicial de 50 mg/L. Os

autores atribuíram os resultados à área de superfície específica de $15,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e ao tamanho de cristalito de $37,3 \text{ nm}$.

A Tabela 36 expõe a descoloração analisada no comprimento de onda de 610 nm e a Figura 54 destaca que os resultados ocorrem majoritariamente nos primeiros 30 min, evoluindo no tempo restante, porém, com menor intensidade. Além disso, a inclinação das curvas não se altera com a exposição dos sistemas à radiação, indicando um processo contínuo de adsorção e isto prejudica a degradação do corante por meio do processo fotocatalítico.

Tabela 36 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.

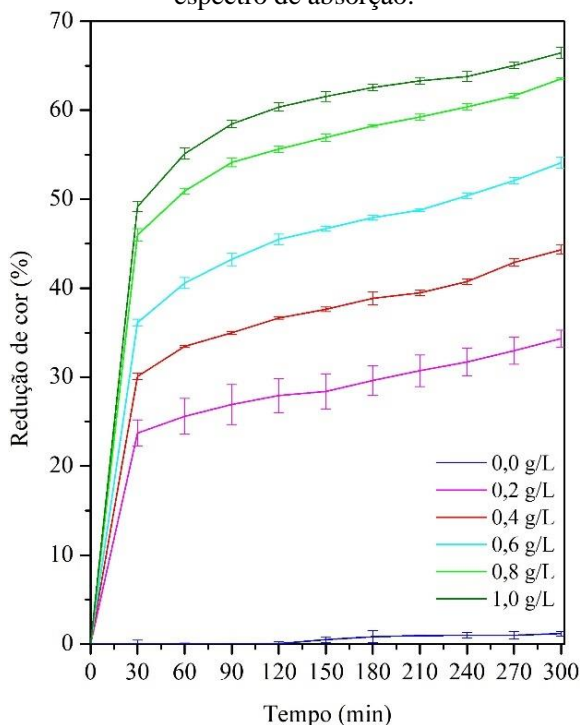
Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	60	$-0,25 \pm 0,12$	240	$1,44 \pm 0,31$	$1,19 \pm 0,26$
0,2	150	$28,38 \pm 1,98$	150	$5,95 \pm 1,04$	$34,33 \pm 0,94$
0,4	180	$38,85 \pm 0,75$	120	$5,47 \pm 0,26$	$44,32 \pm 0,50$
0,6	180	$47,93 \pm 0,26$	120	$6,18 \pm 0,72$	$54,11 \pm 0,61$
0,8	210	$59,24 \pm 0,32$	90	$4,28 \pm 0,21$	$63,53 \pm 0,12$
1,0	210	$63,30 \pm 0,38$	90	$3,16 \pm 0,28$	$66,46 \pm 0,65$

Fonte: Autora (2024).

Liu *et al.* (2013), em sua pesquisa, ao testarem diversos corantes orgânicos, obtiveram taxas de adsorção muito elevadas para uma piritita sintetizada em escala nanométrica, demonstrando que a descoloração decorre principalmente deste processo.

Ligação de hidrogênio, interação eletrostática, preenchimento de poros, interações $n-\pi$ e quimissorção são alguns dos mecanismos de adsorção citados para a remoção do corante índigo carmin (Ahmed; Ahmed; Mohamed, 2023).

Figura 54 – Redução de cor da solução de corante pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

A Tabela 37 retrata a descoloração avaliada no ponto centrado em 306 nm. As taxas alcançadas aproximam-se daquelas apresentadas na Tabela 36, evidenciando que a redução da intensidade dos dois máximos de absorção (306 nm e 610 nm) são proporcionais.

No tratamento do efluente têxtil, a descoloração analisada no ponto do espectro centrado no azul foi muito superior à investigada com base em toda a área do espectro, principalmente para baixas concentrações de nanopartículas, demonstrando que a presença de outros poluentes no efluente real impacta no processo, diferenciando-o do tratamento exclusivo do corante.

Almeida *et al.* (2023) também verificaram que o tratamento de uma solução de corante se distingue do efluente real, pois este apresenta maior turbidez, concentração de sólidos solúveis e partículas em suspensão.

Tabela 37 – Efeito da concentração de nanopartículas na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.

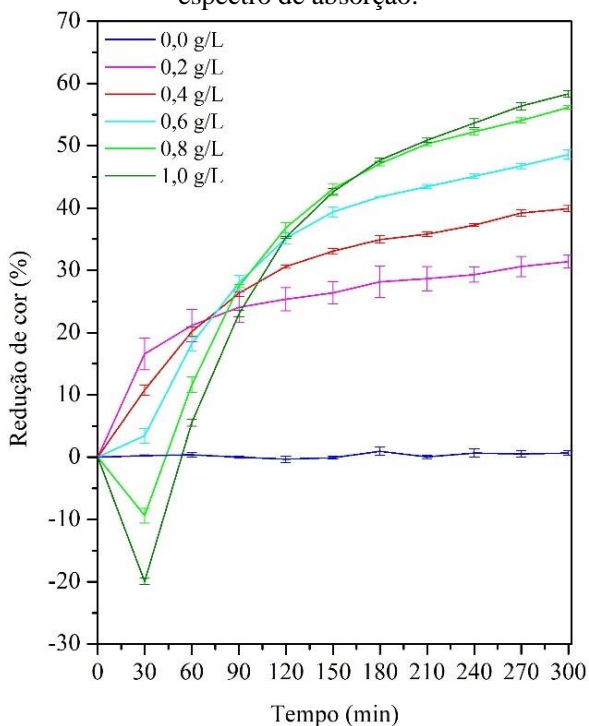
Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	60	0,39 ± 0,32	240	0,28 ± 0,06	0,67 ± 0,34
0,2	150	26,40 ± 1,81	150	5,02 ± 0,75	31,42 ± 1,06
0,4	180	34,95 ± 0,60	120	4,98 ± 0,16	39,92 ± 0,47
0,6	180	41,80 ± 0,06	120	6,78 ± 0,80	48,58 ± 0,76
0,8	210	50,32 ± 0,28	90	5,84 ± 0,49	56,16 ± 0,28
1,0	210	50,88 ± 0,37	90	7,47 ± 0,27	58,35 ± 0,52

Fonte: Autora (2024).

Em 306 nm, quando analisado o tempo final do processo adsorptivo, nota-se que a eficiência das nanopartículas aumenta com o seu teor incorporado. No entanto, nos períodos iniciais, o comportamento é oposto, como mostra a Figura 55.

Em 30 min, a descoloração diminuiu com a adição de pirita, sendo que os teores de 0,8 g/L e 1,0 g/L adicionaram cor ao sistema, assumindo valores negativos de redução de cor. A liberação de ferro para solução provoca esse comportamento. Porém, em intervalos de tempo maiores, o processo de adsorção do corante se sobrepõe a esse efeito e a redução de cor atinge valores positivos.

Figura 55 – Redução de cor da solução de corante pelas nanopartículas em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

Os valores de pH da Tabela 38 reafirmam a rápida ação das nanopartículas na acidificação das soluções, que aconteceu logo após a sua inserção nos sistemas e conservou os baixos valores até a finalização do processo.

Tabela 38 – Influência da concentração de nanopartículas no pH da solução de corante.

Concentração	pH solução	pH inicial	pH final	pH final sem nanopartículas
0,0 g/L	6,28	6,55 ± 0,01	6,95 ± 0,06	6,97 ± 0,02
0,2 g/L	6,37	3,50 ± 0,01	3,55 ± 0,02	3,58 ± 0,02
0,4 g/L	6,43	3,29 ± 0,03	3,20 ± 0,02	3,20 ± 0,02
0,6 g/L	6,45	3,17 ± 0,02	3,09 ± 0,01	3,10 ± 0,02
0,8 g/L	6,34	3,06 ± 0,02	2,97 ± 0,02	2,97 ± 0,03
1,0 g/L	6,28	2,97 ± 0,02	2,95 ± 0,02	2,93 ± 0,02

Fonte: Autora (2024).

Para confrontar a eficiência nas nanopartículas, conduziram-se testes seguindo o mesmo método aplicado às nanopartículas, substituindo-as por partículas de menor área superficial (Am II). Os resultados avaliados na região do espectro de 300-800 nm estão listados na Tabela 39.

Tabela 39 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração da solução de corante avaliado na região de 300-800 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	60	-0,03 ± 0,05	240	1,05 ± 0,16	1,01 ± 0,21
0,2	60	5,47 ± 0,53	240	12,11 ± 0,70	17,58 ± 0,49
0,4	60	8,14 ± 0,73	240	16,98 ± 1,11	25,12 ± 0,72
0,6	60	11,87 ± 1,08	240	16,01 ± 0,79	27,88 ± 0,31
0,8	60	10,85 ± 0,15	240	18,49 ± 0,88	29,34 ± 0,77
1,0	90	13,08 ± 1,21	210	16,77 ± 1,26	29,86 ± 0,10

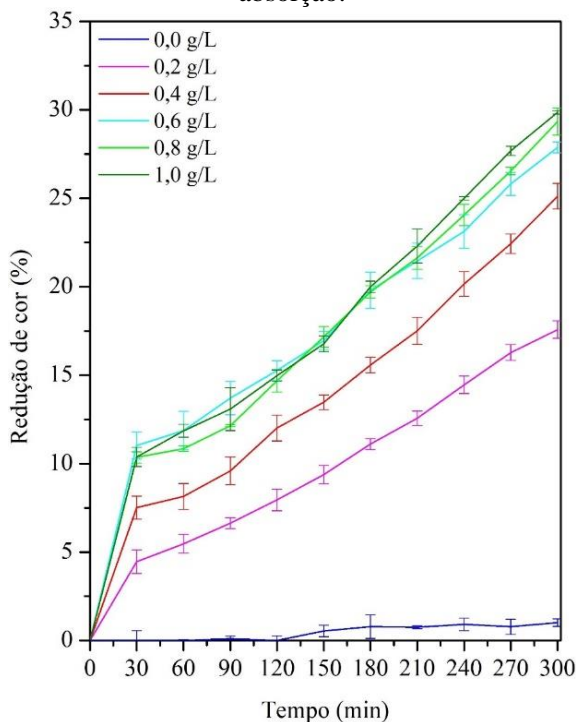
Fonte: Autora (2024).

A descoloração reduziu com o aumento do tamanho de partícula, tendo como melhor resultado a taxa de 29,86 ± 0,10% para a concentração

de 1,0 g/L de pirita, enquanto as nanopartículas, neste mesmo teor, alcançaram $63,78 \pm 0,76\%$.

Assim como constatado para as nanopartículas, as concentrações de resíduo Am II acima de 0,4 g/L, por influência do pH dos sistemas, produziram resultados semelhantes ao longo de todo o ensaio, como se observa na Figura 56.

Figura 56 – Redução de cor da solução de corante pela amostra Am II em função do tempo avaliada na região de 300-800 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

Os dados da Tabela 40 correspondem aos resultados alcançados para o ponto do espectro centrado em 610 nm. Assim como mencionado para os sistemas envolvendo as nanopartículas, aqueles com a amostra Am II não exibiram diferenças expressivas entre as análises do comprimento de onda específico e de toda a região do espectro.

Tabela 40 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.

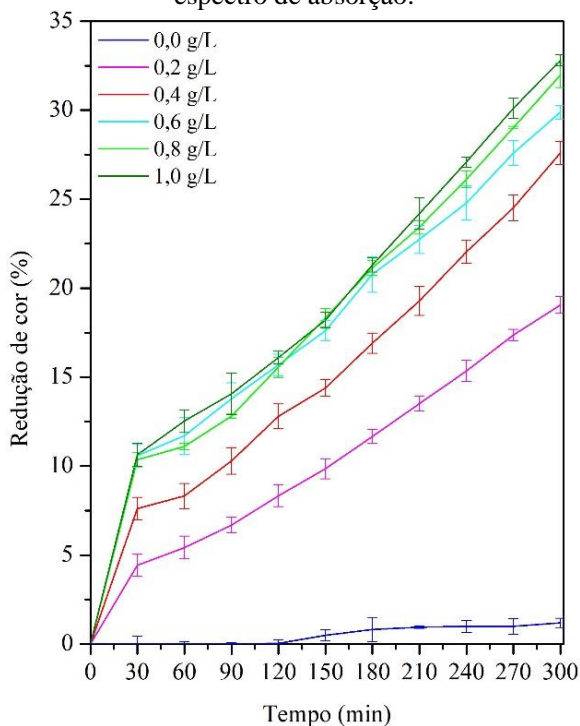
Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	60	-0,25 ± 0,12	240	1,44 ± 0,31	1,19 ± 0,26
0,2	60	5,42 ± 0,64	240	13,63 ± 0,92	19,05 ± 0,47
0,4	60	8,32 ± 0,71	240	19,28 ± 1,08	27,60 ± 0,65
0,6	60	11,70 ± 1,05	240	18,19 ± 0,70	29,89 ± 0,38
0,8	60	11,11 ± 0,19	240	20,85 ± 0,75	31,97 ± 0,69
1,0	90	14,06 ± 1,17	210	18,73 ± 0,94	32,80 ± 0,31

Fonte: Autora (2024).

As menores taxas de adsorção do corante pela amostra Am II possibilitaram maiores percentuais de degradação em relação à pirita nanométrica. Uma pequena alteração na inclinação das curvas a partir de 60 min, exceto para a concentração de 1,0 g/L, que exigiu 90 min no escuro, ilustra esse fato na Figura 57.

A adsorção excessiva afeta a absorção óptica do catalisador, prejudicando sua eficiência na degradação do contaminante (Liu *et al.*, 2013). Morales-Gallardo *et al.* (2016) comprovaram a fotodegradação do corante azul de metileno empregando nanopartículas de FeS₂ sintetizadas. Porém, antes da irradiação, os testes revelaram uma pequena alteração na concentração do corante.

Figura 57 – Redução de cor da solução de corante pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 610 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

As taxas de descoloração mensuradas em 306 nm (Tabela 41) ficaram entre $16,63 \pm 0,64\%$ e $27,41 \pm 0,06\%$ para o mínimo e máximo teor de amostra Am II, atingindo, aproximadamente, a metade do valor alcançado com as nanopartículas.

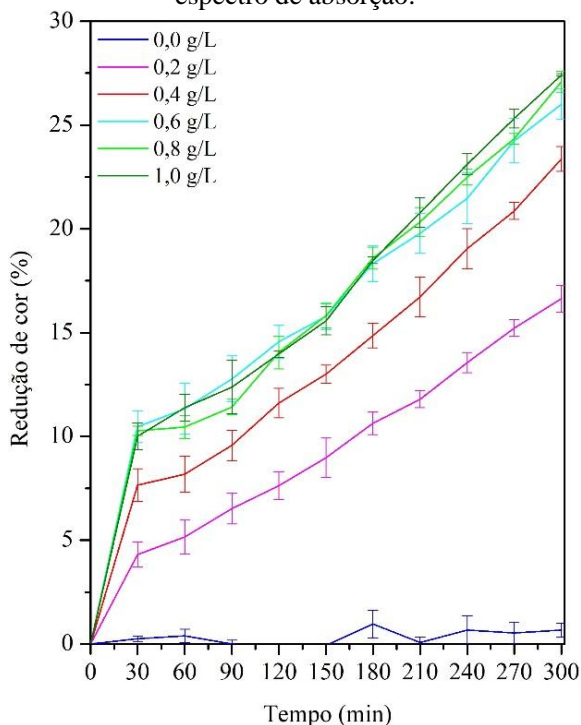
Tabela 41 – Efeito da concentração de amostra Am II na taxa de descoloração da solução de corante avaliado no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.

Concentração (g/L)	Escuro		Claro		Descoloração total (%)
	Tempo (min)	Taxa (%)	Tempo (min)	Taxa (%)	
0,0	60	0,39 ± 0,32	240	0,28 ± 0,06	0,67 ± 0,34
0,2	60	5,16 ± 0,81	240	11,48 ± 0,85	16,63 ± 0,64
0,4	60	8,18 ± 0,87	240	15,18 ± 1,04	23,37 ± 0,60
0,6	60	11,33 ± 1,22	240	14,67 ± 0,54	26,00 ± 0,74
0,8	60	10,45 ± 0,55	240	16,63 ± 0,67	27,08 ± 0,49
1,0	90	12,38 ± 1,29	210	15,04 ± 1,35	27,41 ± 0,06

Fonte: Autora (2024).

A Figura 58 mostra que as taxas de descoloração aumentam com a evolução dos ensaios, indicando que para tamanhos de partículas maiores, a liberação de ferro pela pirita é lenta e o amarelamento da solução em função desta liberação não mascara a redução de cor. A Tabela 42, que resume os valores de pH medidos no início e final dos ensaios, confirma essa afirmação.

Figura 58 – Redução de cor da solução de corante pela amostra Am II em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 306 nm do espectro de absorção.



Fonte: Autora (2024).

O pH final dos sistemas com o resíduo é inferior ao pH inicial, revelando a progressão da acidificação das soluções com o tempo, que não aconteceu de maneira imediata como para as nanopartículas. Sendo a acidificação associada ao ferro em solução, que possibilita o processo fotocatalítico homogêneo, observa-se que a inclinação das curvas para a amostra Am II é mais acentuada que para as nanopartículas, sugerindo que as reações fotocatalíticas tendem a continuar por longos períodos.

As Tabelas 43 e 44 exibem a massa de material sólido removida por centrifugação ao final dos ensaios com a pirita nanométrica e com a amostra Am II, respectivamente. As perdas durante o processo foram maiores para as nanopartículas, resultando em menos de 50% do material inserido. Fatores como a oxidação e lixiviação do material, associados à

sua reatividade, contribuem para isso, assim como o tamanho reduzido das partículas, que dificulta a remoção da solução.

Tabela 42 – Influência da concentração de amostra Am II no pH da solução de corante.

Concentração	pH solução	pH inicial	pH final	pH final sem Am II
0,0 g/L	6,28	6,55 ± 0,01	6,95 ± 0,06	6,97 ± 0,02
0,2 g/L	6,26	5,31 ± 0,04	4,46 ± 0,03	4,54 ± 0,03
0,4 g/L	6,40	5,15 ± 0,04	4,15 ± 0,03	4,18 ± 0,02
0,6 g/L	6,36	4,86 ± 0,01	4,06 ± 0,01	4,07 ± 0,03
0,8 g/L	6,40	4,78 ± 0,01	3,99 ± 0,01	3,96 ± 0,01
1,0 g/L	6,34	4,79 ± 0,03	4,01 ± 0,01	3,97 ± 0,03

Fonte: Autora (2024).

Tabela 43 – Massa de material sólido removida após o tratamento da solução de corante empregando as nanopartículas.

Concentração (g/L)	Material inserido (g)	Material removido	
		(g)	(%)
0,2	0,0100	0,0036 ± 0,0003	35,67 ± 3,21
0,4	0,0200	0,0081 ± 0,0003	40,67 ± 1,44
0,6	0,0300	0,0128 ± 0,0003	42,67 ± 1,00
0,8	0,0400	0,0171 ± 0,0007	42,75 ± 1,75
1,0	0,0500	0,0204 ± 0,0005	40,73 ± 0,90

Fonte: Autora (2024).

Tabela 44 – Massa de material sólido removida após o tratamento da solução de corante empregando a amostra Am II.

Concentração (g/L)	Material inserido (g)	Material removido	
		(g)	(%)
0,2	0,0100	0,0050 ± 0,0004	50,00 ± 4,00
0,4	0,0200	0,0137 ± 0,0003	68,33 ± 1,26
0,6	0,0300	0,0213 ± 0,0003	70,89 ± 0,84
0,8	0,0400	0,0294 ± 0,0008	73,58 ± 1,88
1,0	0,0500	0,0341 ± 0,0005	68,20 ± 0,92

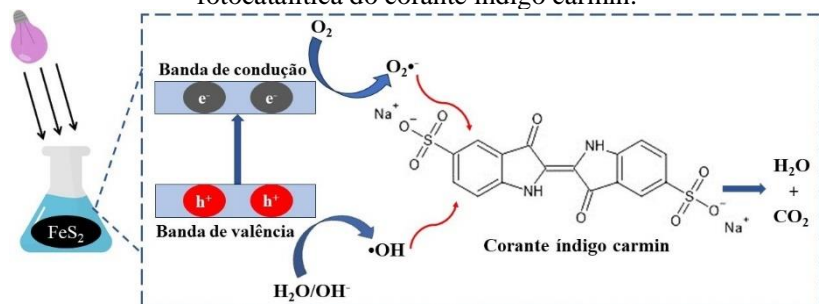
Fonte: Autora (2024).

Conforme discutido na literatura, um mecanismo plausível para a degradação fotocatalítica do corante índigo carmin está descrito na Figura 59. Sob irradiação, os elétrons (e^-) migram para a banda de

condução, gerando lacunas na banda de valência (h^+). O h^+ foto gerado reage com a água, produzindo radicais $\bullet OH$, e as moléculas de oxigênio em contato com o e^- excitado formam os radicais $O_2\bullet^-$. A reação das espécies reativas de oxigênio com as moléculas de corante resulta em subprodutos como água e dióxido de carbono (Kumari *et al.*, 2023).

A degradação do corante índigo carmin inicia pela quebra da ligação do grupo cromóforo $C=C$ pela reação dos radicais hidroxila e superóxido. Produtos intermediários, como ácido sulfônico isatina, são identificados na solução aquosa, sendo convertidos em substâncias menos tóxicas por meio da sua decomposição (Safari *et al.*, 2023).

Figura 59 – Representação do possível mecanismo de degradação fotocatalítica do corante índigo carmin.



Fonte: Baseado em Kumari *et al.* (2023).

6 CONCLUSÃO

A partir da moagem de alta energia a úmido, é possível obter nanopartículas de pirita da mineração de carvão com área de superfície específica de $29,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,1480 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para o moinho adotado, a rotação de 2.500 rpm garante a maior eficiência do processo, conciliando menores tamanhos de partículas e elevada cristalinidade. Rotações mais altas promovem uma maior conversão em sulfato ferroso, reduzindo a concentração de pirita.

O tempo ideal de moagem, para um processo realizado em três etapas com elementos moedores de diferentes diâmetros, totaliza 390 min. Nas primeiras etapas, longos períodos de processo, resultam em maior redução da cristalinidade e na oxidação do material.

A redução do tamanho de partícula promoveu uma alteração na composição do material pela eliminação de impurezas, somando também uma contaminação pelo processamento. A amorfização após a moagem foi confirmada pelos difratogramas de raios X, porém, as nanopartículas ainda apresentaram boa cristalinidade.

Na aplicação das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil, a heterogeneidade desta água residual provoca uma interação do material piritoso com os produtos inseridos no processamento químico da indústria de confecção de jeans. Uma parcela da redução de cor decorre desse mecanismo, que se soma à adsorção do corante solubilizado. Por conta disso, a reutilização das nanopartículas é limitada, pois a saturação de sua superfície impede os mecanismos de descoloração.

A concentração ideal de $0,8 \text{ g/L}$ de nanopartículas promove uma descoloração total de $90,18 \pm 0,41\%$, enquanto o resíduo cominuído por moagem convencional atinge somente $44,03 \pm 1,11\%$, valor próximo ao obtido para o efluente sem catalisador ($35,03 \pm 1,58\%$).

A comparação entre os efluentes amostrados na empresa e o tratado pelo método proposto neste trabalho revela os excelentes resultados da pirita na redução de DBO, DQO e COT, com níveis inferiores aos do efluente da saída da estação de tratamento da empresa. A toxicidade aguda com *Daphnia magna* também reduziu de 4 para 2, valor não alcançado pela indústria.

As nanopartículas de pirita da mineração de carvão se mostraram eficientes como substitutas aos produtos químicos utilizados no tratamento industrial, atuando na precipitação de contaminantes e atingindo resultados satisfatórios em 30 min de processo, na condição ideal. Ao se trabalhar com baixas concentrações de resíduo piritoso nanométrico, há indícios do processo fotocatalítico.

Testes realizados com uma solução de corante índigo carmin na concentração de 20 mg/L mostraram que a redução de cor ocorre, em sua maioria, por adsorção (no escuro). Para a amostra Am II – inicial, que adsorve uma menor quantidade de corante, maiores taxas de degradação são verificadas.

A complexidade do efluente real, envolvendo os seus diversos componentes, exige estudos mais aprofundados para compreender a influência de cada um no processo de tratamento e indicar o melhor método para promover a degradação efetiva desses poluentes.

Os tratamentos de efluentes têxteis tradicionais, de certa forma, atendem às legislações vigentes, mas ainda geram problemas ambientais, como toneladas de resíduos sólidos (lodo) depositadas em aterros sanitários. Utilizar o resíduo da mineração de carvão como substituto aos produtos químicos usuais é uma forma de reduzir os impactos causados pelo segmento têxtil e agregar valor ao resíduo.

As propriedades da piritita em escala nanométrica ampliam o seu potencial de aplicação, incluindo dispositivos fotovoltaicos, por exemplo. Sendo assim, há formas de valorizá-la dando um destino nobre a um material que seria descartado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados alcançados nesta pesquisa, sugerem-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Estudar outros dispersantes na moagem de alta energia a fim de reduzir o tempo de processo;
- Aplicar as nanopartículas de pirita como catalisador em variados tipos de efluentes para verificar a sua eficiência na degradação de diferentes contaminantes;
- Estudar a viabilidade econômica da aplicação das nanopartículas em escala industrial;
- Investigar um método de recuperação do corante aprisionado na superfície das nanopartículas;
- Avaliar outras aplicações para o resíduo em escala nanométrica a partir das características alcançadas com a moagem de alta energia.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Dados gerais do setor**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 fev. 2024.
- ABRAITIS, P.K.; PATTRICK, R.A.D.; VAUGHAN, D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. 1–4, p. 41–59, 2004.
- ABREU, Bárbara; ROCHA, Jessica; FERNANDES, Ricardo M.F.; REGEV, Oren; FURÓ, István; MARQUES, Eduardo F. Gemini surfactants as efficient dispersants of multiwalled carbon nanotubes: Interplay of molecular parameters on nanotube dispersibility and debundling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 547, p. 69–77, 2019.
- AGRAWAL, Shweta; TIPRE, Devayani; PATEL, Bhavesh; DAVE, Shailesh. Bacterial Decolourization, Degradation and Detoxification of Azo Dyes: An Eco-friendly Approach. In: KALIA, V. C.; KUMAR, P. (Eds.). **Microbial Applications, Vol.1**. Springer International Publishing, 2017. p. 91–124.
- AHMAD, Md. Wasi; FARVA, Umme; KHAN, M. Alam. Low temperature synthesis of iron pyrite (FeS₂) nanospheres as a strong solar absorber material. **Materials Letters**, v. 228, p. 129–132, 2018.
- AHMED, Mahmoud A.; AHMED, Mohamed A.; MOHAMED, Ashraf A. Removal of 4-nitrophenol and indigo carmine dye from wastewaters by magnetic copper ferrite nanoparticles: Kinetic, thermodynamic and mechanistic insights. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 27, n. 6, p. 101748, 2023.
- AIHEMAITI, Aikelaimu; CHEN, Jingjing; HUA, Yunhui; DONG, Chunling; WEI, Xuankun; YAN, Feng; ZHANG, Zuotai. Effect of ferrous sulfate modified sludge biochar on the mobility, speciation, fractionation and bioaccumulation of vanadium in contaminated soil from a mining area. **Journal of Hazardous Materials**, v. 437, p. 129405, 2022.

AKBARI, Alireza; SABOURI, Zahra; HOSSEINI, Hasan Ali; HASHEMZADEH, Alireza; KHATAMI, Mehrdad; DARROUDI, Majid. Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107867, 2020.

AKGUN, M.; ARAZ, O.; AKKURT, I.; EROGLU, A.; ALPER, F.; SAGLAM, L.; MIRICI, A.; GORGUNER, M.; NEMERY, B. An epidemic of silicosis among former denim sandblasters. **European Respiratory Journal**, v. 32, n. 5, p. 1295–1303, 2008.

ALMEIDA, Maysa Martins; SACZK, Adelir Aparecida; FELIX, Fabiana da Silva; PENIDO, Evanise Silva; SANTOS, Tatiana Aparecida Ribeiro; DE SOUZA TEIXEIRA, Amanda; MAGALHÃES, Fabiano. Characterization of electric arc furnace dust and its application in photocatalytic reactions to degrade organic contaminants in synthetic and real samples. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 438, p. 114585, 2023.

ANTONOPOULOU, Maria; KOSMA, Christina; ALBANIS, Triantafyllos; KONSTANTINOU, Ioannis. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 144163, 2021.

ARCANJO, Gemima Santos; MOUNTEER, Ann H.; BELLATO, Carlos Roberto; SILVA, Laís Miguelina Marçal Da; BRANT DIAS, Santos Henrique; SILVA, Priscila Romana Da. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 154–163, 2018.

ASGHAR, Anam; ABDUL RAMAN, Abdul Aziz; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826–838, 2015.

ASTM D 4239-18E1. **Standard Test Method for Sulfur in the**

Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. West Conshohocken, 2018.

ASTM D7348-07. **Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues.** West Conshohocken, 2010.

BABU, D. Syam; SRIVASTAVA, Vartika; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M. Suresh. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 696, p. 133961, 2019.

BĂDULESCU, Camelia. The Study of the Biotechnology of Sulfur Minerals. **Mining Revue**, v. 29, n. 3, p. 50–59, 2023.

BAHADUR, Nupur; DAS, Paromita; BHARGAVA, Nipun. Improving energy efficiency and economic feasibility of photocatalytic treatment of synthetic and real textile wastewater using bagasse fly ash modified TiO₂. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 2, p. 100012, 2020.

BAPAT, Shreyas; JASPAL, Dipika; MALVIYA, Arti. Integrated textile effluent treatment method. **Water Environment Research**, v. 93, n. 7, p. 1060–1076, 2021.

BEHERA, Meerambika; NAYAK, Jayato; BANERJEE, Shirsendu; CHAKRABORTTY, Sankha; TRIPATHY, Suraj K. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105277, 2021.

BEN AISSA, Mohamed Ali; KHAIRY, M.; KHALIFA, Magdi E.; ABDELRAHMAN, Ehab A.; RAZA, Nadeem; MASOUD, Emad M.; MODWI, Abueliz. Facile synthesis of TiO₂@ZnO nanoparticles for enhanced removal of methyl orange and indigo carmine dyes: Adsorption, kinetics. **Heliyon**, v. 10, n. 10, p. e31351, 2024.

BENCHEIKH, Imane; AZOULAY, Karima; MABROUKI, Jamal; EL HAJJAJI, Souad; MOUFTI, Ahmed; LABJAR, Najoua. The use and the performance of chemically treated artichoke leaves for textile industrial effluents treatment. **Chemical Data Collections**, v. 31, p. 100597, 2021.

BHATIA, S. C. **Pollution Control in Textile Industry**. 1. ed. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2017. 343 p.

BILIŃSKA, Lucyna; GMUREK, Marta. Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions. **Water Resources and Industry**, v. 26, p. 100160, 2021.

BISSWANGER, Hans. pH and Temperature Dependence of Enzymes. **Enzyme Kinetics**. Wiley, 2017. p. 145–152.

BOULEGHLIMAT, Emir; BETHELL, Donald; DAVIES, Philip R. The photocatalytic destruction of cinnamic acid and cinnamyl alcohol: Mechanism and the effect of aqueous ions. **Chemosphere**, v. 251, p. 126469, 2020.

BP. **Statistical Review of World Energy**. 69. ed. 2020. p. 1–65.

BREEZE, Paul. Coal Types and the Production and Trade in Coal. **Coal-Fired Generation**. Elsevier, 2015. p. 9–16.

BUZATU, Andrei; DILL, Harald G.; BUZGAR, Nicolae; DAMIAN, Gheorghe; MAFTEI, Andreea Elena; APOPEI, Andrei Ionuț. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) — Acid mine drainage and climatological approach. **Science of The Total Environment**, v. 542, p. 629–641, 2016.

CAMARGO, W.F.; MANTAS, P.Q.; SEGADÃES, A.M.; CRUZ, R.C.D. Powder grinding and nano-particle sizing: Sound, light and enlightenment. **Powder Technology**, v. 383, p. 348–355, 2021.

CANO, Telma Monreal. Mineração de Energia. In: DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO E ECONOMIA MINERAL - DIDEM (Ed.). **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2009. p. 51–69.

CASTILHOS, Zuleica C.; FERNANDES, Francisco Rego Chaves. A bacia carbonífera sul catarinense e os impactos e passivos da atividade da indústria extrativa mineral de carvão na territorialidade. In: FERNANDES, F. R. C.; ENRÍQUEZ, M. A. R. DA S.; ALAMINO, R. DE C. J. (Eds.). **Recursos Minerais & Sustentabilidade Territorial:**

Grandes Minas. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2011. p. 361–386.

CECHINEL, Maria Alice P.; DE OLIVEIRA GUIDOLIN, Thays; DA SILVEIRA, Andresa Rodrigues; DOS SANTOS TASCA, Janaina; MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; ARCARO, Sabrina. Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150823, 2022.

CHANDRA, A.P.; GERSON, A.R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. **Surface Science Reports**, v. 65, n. 9, p. 293–315, 2010.

CHEN, Quanyuan; YAO, Yuan; ZHAO, Zheyang; ZHOU, Juan; CHEN, Zhao. Long term catalytic activity of pyrite in Heterogeneous Fenton-like oxidation for the tertiary treatment of dyeing wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105730, 2021.

CHEN, Shanshan; TAKATA, Tsuyoshi; DOMEN, Kazunari. Particulate photocatalysts for overall water splitting. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 10, p. 17050, 2017.

CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu; HUANG, Man; ZHANG, Shilong; FROST, Ray L. Application of TG-FTIR to study SO₂ evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite. **Thermochimica Acta**, v. 555, p. 1–6, 2013.

CONAMA. **Resolução N° 430/2011**, 2011.

CV, Koushik; C, Prakash. Textile Industry - An Overview. **Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2018.

DALAGAN, Juliet Q; ENRIQUEZ, Erwin P. One-step synthesis of mesoporous silica–graphene composites by simultaneous hydrothermal coupling and reduction of graphene oxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 37, n. 3, p. 589–595, 2014.

DARIA, Marczak; KRZYSZTOF, Lejcuś; JAKUB, Misiewicz. Characteristics of biodegradable textiles used in environmental engineering: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**,

v. 268, p. 122129, 2020.

DE OLIVEIRA GUIDOLIN, Thays; DOS SANTOS, Kelvin Goularte; MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; PEREIRA, Fabiano Raupp; ARCARO, Sabrina; CECHINEL, Maria Alice P. Fenton-like process evaluation of textile effluent discolouration using pyrite tailings: Influence of dissolved iron. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111081, 2023.

DERYCKE, Virginie; KONGOLO, Mukendi; BENZAAZOUA, Mostafa; MALLET, Martine; BARRÈS, Odile; DE DONATO, Philippe; BUSSIÈRE, Bruno; MERMILLOD-BLONDIN, Raphaël. Surface chemical characterization of different pyrite size fractions for flotation purposes. **International Journal of Mineral Processing**, v. 118, p. 1–14, 2013.

DIAO, Zeng-Hui; XU, Xiang-Rong; LIU, Fu-Ming; SUN, Yu-Xin; ZHANG, Zai-Wang; SUN, Kai-Feng; WANG, Shi-Zhong; CHENG, Hefa. Photocatalytic degradation of malachite green by pyrite and its synergism with Cr(VI) reduction: Performance and reaction mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 168–175, 2015.

DIN, Muhammad Imran; KHALID, Rida; NAJEEB, Jawayria; HUSSAIN, Zaib. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 2021.

DING, Xueda; DU, Chengfeng; LI, Jianrong; HUANG, Xiaoying. FeS₂ microspheres wrapped by N-doped rGO from an Fe-based ionic liquid precursor for rechargeable lithium ion batteries. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 3, p. 701–708, 2019.

DOLD, Bernhard. Sourcing of critical elements and industrial minerals from mine waste – The final evolutionary step back to sustainability of humankind? **Journal of Geochemical Exploration**, v. 219, p. 106638, 2020.

DONG, Yingbo; LIU, Zhirui; LIN, Hai. Hydrophobic modification of pyrite with a composite of sodium oleate and SiO₂ nanoparticles to inhibit its oxidation for controlling acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109571, 2023.

DU, Junqun; ZHANG, Baogang; LI, Jiaxin; LAI, Bo. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 10, p. 2575–2582, 2020.

EID, Basma M.; IBRAHIM, Nabil A. Recent developments in sustainable finishing of cellulosic textiles employing biotechnology. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124701, 2021.

ELAISSI, Arwa; GHITH, Adel; ALIBI, Hamza. Analysis of silica and silicon carbide abrasives characteristics on denim wear. **Polymer Composites**, v. 43, n. 11, p. 8202–8212, 2022.

ESKANDARLOO, Hamed; BADIEI, Alireza; BEHNAJADY, Mohammad A. Study of the Effect of Additives on the Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye in the Presence of Immobilized TiO₂/NiO Nanoparticles: Artificial Neural Network Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 17, p. 6881–6895, 2014.

FATHINIA, Siavash; FATHINIA, Mehrangiz; RAHMANI, Ali Akbar; KHATAEE, Alireza. Preparation of natural pyrite nanoparticles by high energy planetary ball milling as a nanocatalyst for heterogeneous Fenton process. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 190–200, 2015.

FAWZI SULEIMAN KHASAWNEH, Omar; PALANIANDY, Puganeshwary. Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101230, 2021.

FORSS, Jörgen; LINDH, Markus V.; PINHASSI, Jarone; WELANDER, Ulrika. Microbial Biotreatment of Actual Textile Wastewater in a Continuous Sequential Rice Husk Biofilter and the Microbial Community Involved. **PLOS ONE**, v. 12, n. 1, p. e0170562, 2017.

GAO, Junxian; TANG, Lingling; SHEN, Zhizhang; DONG, Yuming; WANG, Zhenyu; LYU, Jinze; LI, Ji; YU, Hanqing. Efficient solar-light conversion for optimizing the catalytic ozonation of gaseous toluene with PdO_x-LaFeO₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 288, p. 120004, 2021.

GARCIA, Vanessa S.G.; ROSA, Jorge M.; BORRELY, Sueli I. Toxicity and color reduction of a textile effluent containing reactive red 239 dye by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 172, p. 108765, 2020.

GIACOMNI, Fernando; MENEGAZZO, Maira Amanda Benedet; SILVA, Márcia Gomes Da; SILVA, Andreia Bortoluzzi Da; BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas De. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 2, 2017.

GUILHEN, Sabine Neusatz; WATANABE, Tamires; SILVA, Thalita Tiek; ROVANI, Suzimara; MARUMO, Júlio Takehiro; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares; MAŠEK, Ondřej; ARAUJO, Leandro Goulart De. Role of Point of Zero Charge in the Adsorption of Cationic Textile Dye on Standard Biochars from Aqueous Solutions: Selection Criteria and Performance Assessment. **Recent Progress in Materials**, v. 4, n. 2, p. 1–20, 2022.

GUO, Qian; TANG, Guangbei; ZHU, Wenjie; LUO, Yongming; GAO, Xiaoya. In situ construction of Z-scheme FeS₂/Fe₂O₃ photocatalyst via structural transformation of pyrite for photocatalytic degradation of carbamazepine and the synergistic reduction of Cr(VI). **Journal of Environmental Sciences**, v. 101, p. 351–360, 2021.

HADDAR, Wafa; ADEEL, Shahid; SALMAN, Mahwish; GHAFFAR, Abdul; NASEER, Mehwish; USAMA, Muhammad; BEN TICHA, Manel. Ecological Applications of Enzymes in Plants Based Textile Dyeing. **Dyes and Pigments - Insights and Applications**. IntechOpen, 2023.

HAMID, Sharifah Bee Abd; ZAIN, Siti Khadijah; DAS, Rasel; CENTI, Gabriele. Synergic effect of tungstophosphoric acid and sonication for rapid synthesis of crystalline nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 349–355, 2016.

HASIIA, Vasudha; RAIZADA, Pankaj; SUDHAIK, Anita; SHARMA, Kirti; KUMAR, Abhinandan; SINGH, Pardeep; JONNALAGADDA, Sreekantha B.; THAKUR, Vijay Kumar. Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: A review. **Applied**

Materials Today, v. 15, p. 494–524, 2019.

HASSAN, Mohammad M.; CARR, Christopher M. Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review. **Chemosphere**, v. 265, p. 129087, 2021.

HOLDER, Cameron F.; SCHAAK, Raymond E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.

HOLKAR, Chandrakant R.; JADHAV, Ananda J.; PINJARI, Dipak V.; MAHAMUNI, Naresh M.; PANDIT, Aniruddha B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HUANG, Fang; XIN, Shanzhi; MI, Tie; ZHANG, Liqi. Study of pyrite transformation during coal samples heated in CO₂ atmosphere. **Fuel**, v. 292, p. 120269, 2021.

IERVOLINO, G.; VAIANO, V.; SANNINO, D.; RIZZO, L.; GALLUZZI, A.; POLICHETTI, M.; PEPE, G.; CAMPIGLIA, P. Hydrogen production from glucose degradation in water and wastewater treated by Ru-LaFeO₃/Fe₂O₃ magnetic particles photocatalysis and heterogeneous photo-Fenton. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 4, p. 2184–2196, 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Coal information overview and statistical report** International Energy Agency Report, 2020. p. 1–26.

ISMAIL, Guntur Adisurya; SAKAI, Hiroshi. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, p. 132906, 2022.

JAVAID, Rahat; QAZI, Umair Yaqub. Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 11, p. 2066, 2019.

JAVANBAKHT, Vahid; MOHAMMADIAN, Marzieh. Photo-assisted

advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/TiO₂ nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1239, p. 130496, 2021.

KAASALAINEN, Martti; MÄKILÄ, Ermei; RIIKONEN, Joakim; KOVALAINEN, Miiia; JÄRVINEN, Kristiina; HERZIG, Karl-Heinz; LEHTO, Vesa-Pekka; SALONEN, Jarno. Effect of isotonic solutions and peptide adsorption on zeta potential of porous silicon nanoparticle drug delivery formulations. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 431, n. 1–2, p. 230–236, 2012.

KANARI, Ndue; MENAD, Nour-Eddine; OSTROSI, Etleva; SHALLARI, Seit; DIOT, Frederic; ALLAIN, Eric; YVON, Jacques. Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. **Metals**, v. 8, n. 12, p. 1084, 2018.

KARMAKAR, Sankha; ROY, Debashis; DE, Sirshendu. Multicomponent transport model-based scaling up of long-term adsorptive filtration of MOF incorporated mixed matrix hollow fiber membrane: Treatment of textile effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 125103, 2021.

KARTHIKEYAN, C.; ARUNACHALAM, Prabhakarn; RAMACHANDRAN, K.; AL-MAYOUF, Abdullah M.; KARUPPUCHAMY, S. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, p. 154281, 2020.

KAUR, Gurpreet; SINGH, Bikramjeet; SINGH, Paviter; KAUR, Manpreet; BUTTAR, Karmjeet; SINGH, Kulwinder; THAKUR, Anup; BALA, Rajni; KUMAR, Manjeet; KUMAR, Akshay. Preferentially grown nanostructured iron disulfide (FeS₂) for removal of industrial pollutants. **RSC Advances**, v. 6, n. 101, p. 99120–99128, 2016.

KAUR, Gurpreet; KAUR, Manjot; THAKUR, Anup; KUMAR, Akshay. FeS₂ Pyrite Nanostructures: An Efficient Performer in Photocatalysis. In: NAUSHAD, M.; RAJENDRAN, S.; LICHTFOUSE, E. (Eds.). **Green Methods for Wastewater Treatment**. Springer, Cham, 2020. p. 55–71.

KHAN, Sana; ANAS, Mohammad; MALIK, Abdul. Mutagenicity and genotoxicity evaluation of textile industry wastewater using bacterial and plant bioassays. **Toxicology Reports**, v. 6, p. 193–201, 2019.

KHASAWNEH, Omar Fawzi Suleiman; PALANIANDY, Puganeshwary; AHMADIPOUR, Mohsen; MOHAMMADI, Hossein; BIN HAMDAN, Mohammad Razak. Removal of acetaminophen using Fe₂O₃-TiO₂ nanocomposites by photocatalysis under simulated solar irradiation: Optimization study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104921, 2021.

KHATAEE, Alireza; GHOLAMI, Peyman; VAHID, Behrouz. Heterogeneous sono-Fenton-like process using nanostructured pyrite prepared by Ar glow discharge plasma for treatment of a textile dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 213–225, 2016.

KHATRI, Amita; RANA, Pawan S. Visible light assisted photocatalysis of Methylene Blue and Rose Bengal dyes by iron doped NiO nanoparticles prepared via chemical co-precipitation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 579, p. 411905, 2020.

KHOSO, Sultan Ahmed; HU, Yuehua; LIU, Runqing; TIAN, Mengjie; SUN, Wei; GAO, Ya; HAN, Haisheng; GAO, Zhiyong. Selective depression of pyrite with a novel functionally modified biopolymer in a Cu–Fe flotation system. **Minerals Engineering**, v. 135, p. 55–63, 2019.

KISHOR, Roop; PURCHASE, Diane; SARATALE, Ganesh Dattatraya; SARATALE, Rijuta Ganesh; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; BILAL, Muhammad; CHANDRA, Ram; BHARAGAVA, Ram Naresh. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105012, 2021a.

KISHOR, Roop; PURCHASE, Diane; SARATALE, Ganesh Dattatraya; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; BILAL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M.N.; BHARAGAVA, Ram Naresh. Environment friendly degradation and detoxification of Congo red dye and textile industry wastewater by a newly isolated *Bacillus cohnii* (RKS9). **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101425, 2021b.

KMENT, Š.; SIVULA, K.; NALDONI, A.; SARMAH, S.P.; KMENTOVÁ, H.; KULKARNI, M.; RAMBABU, Y.; SCHMUKI, P.; ZBOŘIL, R. FeO-based nanostructures and nanohybrids for photoelectrochemical water splitting. **Progress in Materials Science**, v. 110, p. 100632, 2020.

KMENTOVA, Hana; KMENT, Stepan; HUBICKA, Zdenek; REMES, Zdenek; OLEJNICEK, Jiri; CADA, Martin; KRYSA, Josef; ZBORIL, Radek. Thermal sulfidation of α -Fe₂O₃ hematite to FeS₂ pyrite thin electrodes: Correlation between surface morphology and photoelectrochemical functionality. **Catalysis Today**, v. 313, p. 224–230, 2018.

KUMAR, Arvind; SAHU, Rina; TRIPATHY, Sunil Kumar. Energy-Efficient Advanced Ultrafine Grinding of Particles Using Stirred Mills—A Review. **Energies**, v. 16, n. 14, p. 5277, 2023.

KUMAR, Sudesh; KAKARLA, Raghava Reddy; REDDY, Ch. Venkata; HAQUE, Enamul; SADHU, Veera; NAVEEN, S. Polymeric Semiconductors as Efficient Photocatalysts for Water Purification and Solar Hydrogen Production. In: INAMUDDIN et al. (Eds.). **Nanophotocatalysis and Environmental Applications: Energy Conversion and Chemical Transformations**. 31. ed. Springer, Cham, 2019. p. 125–153.

KUMARI, Neha; CHINTAKULA, Sudhakar; ANANTHA, Immandhi Sai Sonali; MADDILA, Suresh. Sol-gel mediated P3TA/Ni doped TiO₂ nano-hybrid for enhanced visible light photocatalytic degradation of Indigo carmine dye pollutant and antibacterial performance. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100976, 2023.

KURIAN, Manju. Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, p. 100090, 2021.

LABIADH, Lazhar; OTURAN, Mehmet A.; PANIZZA, Marco; HAMADI, Nawfel Ben; AMMAR, Salah. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 34–41, 2015.

LABUS, Małgorzata. Pyrite thermal decomposition in source rocks.

Fuel, v. 287, p. 119529, 2021.

LEHMANN, Nele; LANTUIT, Hugues; BÖTTCHER, Michael Ernst; HARTMANN, Jens; EULENBURG, Antje; THOMAS, Helmuth. Alkalinity generation from carbonate weathering in a silicate-dominated headwater catchment at Iskorasfjellet, northern Norway. **Biogeosciences**, v. 20, n. 16, p. 3459–3479, 2023.

LEON, Vitória Brocardo De; NEGREIROS, Bruno Azevedo Ferraz De; BRUSAMARELLO, Claiton Zanini; PETROLI, Gustavo; DI DOMENICO, Michele; SOUZA, Fernanda Batista De. Artificial neural network for prediction of color adsorption from an industrial textile effluent using modified sugarcane bagasse: Characterization, kinetics and isotherm studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100387, 2020.

LI, Guilian; GUO, Chongshen; YAN, Mei; LIU, Shaoqin. Cs_xWO_3 nanorods: Realization of full-spectrum-responsive photocatalytic activities from UV, visible to near-infrared region. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 142–148, 2016.

LI, Tao; ABDELHALEEM, Amal; CHU, Wei; XU, Weicheng. Efficient activation of oxone by pyrite for the degradation of propanil: Kinetics and degradation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123930, 2021.

LI, Wen; YANG, Shanshan; WANG, Wenxiang; LIU, Qitong; HE, Jiteng; LI, Baoqing; CAI, Zongping; CHEN, Nanwei; FANG, Hongsheng; SUN, Shuiyu. Simultaneous removal of Cr(VI) and acid orange 7 from water in pyrite-persulfate system. **Environmental Research**, v. 189, p. 109876, 2020.

LI, Yubiao; PENG, Ying; WEI, Zhenlun; YANG, Xu; GERSON, Andrea R. Crystal face-dependent pyrite oxidation: An electrochemical study. **Applied Surface Science**, v. 619, p. 156687, 2023.

LIANG, Yuntao; ZHANG, Jian; WANG, Liancong; LUO, Haizhu; REN, Ting. Forecasting spontaneous combustion of coal in underground coal mines by index gases: A review. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 57, p. 208–222, 2019.

LIU, Ruixue; DAI, Yinshun; FENG, Yucheng; SUN, Shiwen; ZHANG, Xiaodong; AN, Chunjiang; ZHAO, Shan. Hydroxyl radical production by abiotic oxidation of pyrite under estuarine conditions: The effects of aging, seawater anions and illumination. **Journal of Environmental Sciences**, v. 135, p. 715–727, 2024.

LIU, Shuling; LI, Miaomiao; LI, Shu; LI, Honglin; YAN, Lu. Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS_2 . **Applied Surface Science**, v. 268, p. 213–217, 2013.

LIU, Tian-Lun; ZHANG, Jian-Min. Feasibility of band gap engineering of iron pyrite (FeS_2) by codoping Os, Ru or Zn together with O. **Materials Chemistry and Physics**, v. 244, p. 122742, 2020.

LIU, Xintong; GU, Shaonan; ZHAO, Yanjun; ZHOU, Guowei; LI, Wenjun. BiVO_4 , Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 photocatalysis: A brief review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 56, p. 45–68, 2020.

LLANO, María Alejandra; GUZMÁN-APONTE, Álvaro; CADAVID-MORA, Yuliana; BUITRAGO-SIERRA, Robinson; CADENA-CHAMORRO, Edith Marleny; SANTA, Juan Felipe. Eliminación del color de las soluciones de tinte índigo carmín utilizando fibras fique modificadas con nanopartículas de ZnO . **Respuestas**, v. 25, n. 2, p. 147–158, 2020.

LYSENKO, E. N.; SURZHIKOV, A. P.; ZHURAVKOV, S. P.; VLASOV, V. A.; PUSTOVALOV, A. V.; YAVOROVSKY, N. A. The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1447–1452, 2014.

MACKERT, Viktor; SCHROER, Martin A.; WINTERER, Markus. Unraveling agglomeration and deagglomeration in aqueous colloidal dispersions of very small tin dioxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 2681–2693, 2022.

MARIÑO-GÁMEZ, Aldo E.; ACOSTA-GONZÁLEZ, Guillermo-E; PECH-CANUL, M.I.; HERNÁNDEZ, M.B.; GARCÍA-VILLARREAL, S.; ZAMBRANO-ROBLEDO, Patricia; VERA BARRIOS, Bertha Silvana; AGUILAR-MARTÍNEZ, J.A. Influence of high energy ball milling on structural, microstructural and optical properties of TiO_2

nanoparticles. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 3362–3367, 2022.

MASHAYEKH-SALEHI, Ali; AKBARMOJENI, Khatare; ROUDBARI, Aliakbar; PETER VAN DER HOEK, Jan; NABIZADEH, Ramin; DEGHANI, Mohammad Hadi; YAGHMAEIAN, Kamyar. Use of mine waste for H₂O₂-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline by natural pyrite nanoparticles: Catalyst characterization, degradation mechanism, operational parameters and cytotoxicity assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, p. 125235, 2021.

MIKLOS, David B.; REMY, Christian; JEKEL, Martin; LINDEN, Karl G.; DREWES, Jörg E.; HÜBNER, Uwe. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MIN, Xiaobo; LI, Yangwenjun; KE, Yong; SHI, Meiqing; CHAI, Liyuan; XUE, Ke. Fe-FeS₂ adsorbent prepared with iron powder and pyrite by facile ball milling and its application for arsenic removal. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 1, p. 192–200, 2017.

MIRTIČ, Janja; PAUDEL, Amrit; LAGGNER, Peter; HUDOKLIN, Samo; KREFT, Mateja Erdani; KRISTL, Julijana. Polyelectrolyte–surfactant–complex nanoparticles as a delivery platform for poorly soluble drugs: A case study of ibuprofen loaded cetylpyridinium-alginate system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 580, p. 119199, 2020.

MISHRA, Saurabh; MAITI, Abhijit. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthroquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 9, p. 8286–8314, 2018.

MOHANRAJ, Rajamanickam; GNANAMANGAI, Balasubramanian Mythili; RAJIVGANDHI, Govindan Nadar; LI, Wen-Jun; VIJAYALAKSHMI, GiriRajan; PONMURUGAN, Ponnusamy; ALHARBI, Naiyf S.; KADAIKUNNAN, Shine; KHALED, Jamal M.; ALANZI, Khalid F. Monitoring the decolourisation efficacy of advanced membrane fabricated phytosilica nanoparticles in textile effluent water treatment. **Chemosphere**, v. 273, p. 129681, 2021.

MORALES-GALLARDO, M.V.; AYALA, A.M.; PAL, Mou; CORTES JACOME, M.A.; TOLEDO ANTONIO, J.A.; MATHEWS, N.R.

Synthesis of pyrite FeS₂ nanorods by simple hydrothermal method and its photocatalytic activity. **Chemical Physics Letters**, v. 660, p. 93–98, 2016.

MOS, Yvonne M.; VERMEULEN, Arnold C.; BUISMAN, Cees J. N.; WEIJMA, Jan. X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration. **Geomicrobiology Journal**, v. 35, n. 6, p. 511–517, 2018.

MUKHIM, T.; DEY, J.; DAS, S.; ISMAIL, K. Aggregation and adsorption behavior of cetylpyridinium chloride in aqueous sodium salicylate and sodium benzoate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, n. 2, p. 511–515, 2010.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Coal: Research and Development to Support National Energy Policy**. Washington, D.C.: National Academies Press, 2007.

NAVANEETHA PANDIYARAJ, K.; VASU, D.; RAMKUMAR, M.C.; DESHMUKH, R.R.; GHOBEIRA, Rouba. Improved degradation of textile effluents via the synergetic effects of Cu-CeO₂ catalysis and non-thermal atmospheric pressure plasma treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 118037, 2021.

NAWAUKKARATHARNANT, Nithiwach; SUJARIDWORAKUN, Pornapa; MONGKOLKACHIT, Charusporn; WASANAPIARNPONG, Thanakorn. Possible use of waste from marcasite jewelry industry as iron pyrite source incorporated with titanium dioxide for photodegradation of lignin under a halogen tungsten lamp. **Materials Letters**, v. 271, p. 127778, 2020.

OLIVEIRA, Camila Machado De; MÜLLER, Thuani Gesser; ANDRÉ, Rafael Alves; OLIVEIRA, Elen Machado De; OLIVEIRA, Elis Machado De; PETERSON, Michael; RAUPP-PEREIRA, Fabiano. Pyrite from coal mining: High-energy milling and analysis of the electrical and optical properties. **Materials Letters**, v. 253, p. 339–342, 2019.

OLIVEIRA, Marcos L.S.; WARD, Colin R.; SAMPAIO, Carlos H.;

QUEROL, Xavier; CUTRUNEO, César M.N.L.; TAFFAREL, Silvio R.; SILVA, Luis F.O. Partitioning of mineralogical and inorganic geochemical components of coals from Santa Catarina, Brazil, by industrial beneficiation processes. **International Journal of Coal Geology**, v. 116–117, p. 75–92, 2013.

OUERTANI, Beya; BIDOUK, Ghada; OUERTANI, Rachid; THEYS, Bertrand; EZZAOUIA, Hatem. Effect of the ruthenium incorporation on iron oxide phases synthesis, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , at low annealing temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, p. 122272, 2020.

PAN, Yuan; LIU, Xiaojuan; ZHANG, Wei; LIU, Zhifeng; ZENG, Guangming; SHAO, Binbin; LIANG, Qinghua; HE, Qingyun; YUAN, Xingzhong; HUANG, Danlian; CHEN, Ming. Advances in photocatalysis based on fullerene C60 and its derivatives: Properties, mechanism, synthesis, and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 265, p. 118579, 2020.

PANDA, Sanjay Kumar Bhikari Charan; SEN, Kushal; MUKHOPADHYAY, Samrat. Sustainable pretreatments in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 329, p. 129725, 2021.

PANG, Xinzhu; SKILLEN, Nathan; GUNARATNE, Nimal; ROONEY, David W.; ROBERTSON, Peter K.J. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123461, 2021.

PAVITHRA, K. Grace; P., Senthil Kumar; V., Jaikumar; P., Sundar Rajan. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 1–19, 2019.

PAVLOPOULOS, Nicholas G. Shining light on the role of shape-controlled nanomaterials in photocatalysis. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, p. 100676, 2021.

PEETS, Pilleriin; LEITO, Ivo; PELT, Jaan; VAHUR, Signe. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 175–181,

2017.

PERINELLI, Diego Romano; CESPI, Marco; LORUSSO, Nicola; PALMIERI, Giovanni Filippo; BONACUCINA, Giulia; BLASI, Paolo. Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All? **Langmuir**, v. 36, n. 21, p. 5745–5753, 2020.

QI, De'e; WU, Shihao; LI, Shenyong; ZHAO, Gui; XING, Jingkai; KANG, Shuai; WANG, Qian; GAO, Wenyue. Enrichment Characteristics, Occurrence and Origin of Valuable Trace Elements in Lignite from Linchang Coal Mine, Guangxi, China. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 09, n. 12, p. 133–150, 2021.

QI, Xin; ZHANG, Haijun; LI, Yuqiong; CHEN, Jianhua. Density functional theory study of the structure and properties of C-doped pyrite. **Physica B: Condensed Matter**, v. 572, p. 168–174, 2019.

QIN, Haiying; JIA, Junkang; LIN, Longxia; NI, Hualiang; WANG, Mudan; MENG, Liang. Pyrite FeS₂ nanostructures: Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 236–237, p. 104–124, 2018.

RAHIMI, Farzaneh; VAN DER HOEK, Jan Peter; ROYER, Sebastien; JAVID, Allahbakhsh; MASHAYEKH-SALEHI, Ali; JAFARI SANI, Moslem. Pyrite nanoparticles derived from mine waste as efficient catalyst for the activation of persulfates for degradation of tetracycline. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101808, 2021.

RAHMAN, Mohammad Z.; EDVINSSON, Tomas. What Is Limiting Pyrite Solar Cell Performance? **Joule**, v. 3, n. 10, p. 2290–2293, 2019.

RAHMAN, Mohammad Z.; THYR, Jakob; EDVINSSON, Tomas. Surface polarity, water adhesion and wettability behaviors of iron pyrite. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 2465–2469, 2020.

RASHID, Jamshaid; SALEEM, Sahar; AWAN, Saif Ullah; IQBAL, A.; KUMAR, Rajeev; BARAKAT, M. A.; ARSHAD, Muhammad; ZAHEER, Muhammad; RAFIQUE, Mohsin; AWAD, M. Stabilized fabrication of anatase-TiO₂/FeS₂ (pyrite) semiconductor composite nanocrystals for enhanced solar light-mediated photocatalytic

degradation of methylene blue. **RSC Advances**, v. 8, n. 22, p. 11935–11945, 2018.

RATHOUR, Rohit; JAIN, Kunal; MADAMWAR, Datta; DESAI, Chirayu. Microaerophilic biodegradation of raw textile effluent by synergistic activity of bacterial community DR4. **Journal of Environmental Management**, v. 250, p. 109549, 2019.

RESTREPO, Álvaro; BAZZO, Edson; MIYAKE, Raphael. A life cycle assessment of the Brazilian coal used for electric power generation. **Journal of Cleaner Production**, v. 92, p. 179–186, 2015.

REYES-BOZO, Lorenzo; ESCUDEY, Mauricio; VYHMEISTER, Eduardo; HIGUERAS, Pablo; GODOY-FAÚNDEZ, Alex; SALAZAR, José Luis; VALDÉS-GONZÁLEZ, Héctor; WOLF-SEPÚLVEDA, Germán; HERRERA-URBINA, Ronaldo. Adsorption of biosolids and their main components on chalcopyrite, molybdenite and pyrite: Zeta potential and FTIR spectroscopy studies. **Minerals Engineering**, v. 78, p. 128–135, 2015.

REZAEI, Mohammad; RAJAGOPALAN, Venkat N.; HONAKER, Rick Q. Conceptual modifications of coal preparation plants to minimize potential environmental issues associated with coal waste disposal. **Fuel**, v. 250, p. 352–361, 2019.

RUEDA-MARQUEZ, Juan José; LEVCHUK, Irina; FERNÁNDEZ IBAÑEZ, Pilar; SILLANPÄÄ, Mika. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020.

SAFARI, Maryam; ABBASI-ASL, Hamid; SABZEHMEIDANI, Mohammad Mehdi; GHAEDI, Mehrorang; YOUSEFI, Fakhri. Construction of recoverable $\text{Ag}_2\text{SeO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNT}/\text{PVDF}$ porous film photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for degrading Indigo carmine dye in continuous flow-loop photoreactor. **Surfaces and Interfaces**, v. 42, p. 103365, 2023.

SAHINOGLU, Ercan. Cleaning of high pyritic sulfur fine coal via flotation. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 7, p. 1703–1712, 2018.

SAI, Refka; EZZAOUIA, Hatem; NOFAL, Muaffaq M. Electronic structure of iron pyrite by the LMTO_ASA method. **Results in Physics**, v. 22, p. 103950, 2021.

SALEEM, M.; NAZ, M.Y.; SHOUKAT, B.; SHUKRULLAH, S.; HUSSAIN, Z. Functionality and applications of non-thermal plasma activated textiles: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. S74–S82, 2021.

SANTOS, Danilo H.S.; DUARTE, José L.S.; TAVARES, Marcela G.R.; TAVARES, Mariana G.; FRIEDRICH, Leidi C.; MEILI, Lucas; PIMENTEL, Wagner R.O.; TONHOLO, Josealdo; ZANTA, Carmem L.P.S. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 153, p. 107940, 2020.

SELA, Salma Katun; HOSSAIN, A.K.M. Nayab-UI-; HUSSAIN, Syed Zubair; HASAN, Naimul. Utilization of prawn to reduce the value of BOD and COD of textile wastewater. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100021, 2020.

SENTHIL KUMAR, Ponnusamy; SARAVANAN, Anbalagan. Sustainable wastewater treatments in textile sector. **Sustainable Fibres and Textiles**. Elsevier, 2017. p. 323–346.

SGHAIER, Imtinen; GUEMBRI, Marwa; CHOUCANE, Habib; MOSBAH, Amor; OUZARI, Hadda; JAOUANI, Atef; CHERIF, Ameer; NEIFAR, Mohamed. Recent advances in textile wastewater treatment using microbial consortia. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, v. 5, n. 3, p. 134–146, 2019.

SHAIDA, Mohd. Azfar; SEN, A.K.; DUTTA, R.K. Alternate use of sulphur rich coals as solar photo-Fenton agent for degradation of toxic azo dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 1003–1014, 2018.

SI, Jian-Chao; XING, Yan; PENG, Ming-Li; ZHANG, Chao; BUSKE, Norbert; CHEN, Chao; CUI, Ya-Li. Solvothermal synthesis of tunable iron oxide nanorods and their transfer from organic phase to water phase. **CrystEngComm**, v. 16, n. 4, p. 512–516, 2014.

SIECESC. **Carvão Mineral: Progresso, conhecimento e Preservação**. SIECESC – Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. p. 1–22.

SIECESC. **Carvão mineral – dados estatísticos – ano: 2.022**. Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina, 2023. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2022.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2024.

SONG, Biao; ZENG, Zhuotong; ALMATRAFI, Eydhah; SHEN, Maocai; XIONG, Weiping; ZHOU, Chengyun; WANG, Wenjun; ZENG, Guangming; GONG, Jilai. Pyrite-mediated advanced oxidation processes: Applications, mechanisms, and enhancing strategies. **Water Research**, v. 211, p. 118048, 2022.

SOOD, Swati; KUMAR, Sandeep; UMAR, Ahmad; KAUR, Amandeep; MEHTA, Surinder Kumar; KANSAL, Sushil Kumar. TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 193–198, 2015.

SUKHADEVE, G.K.; JANBANDHU, S.Y.; KUMAR, Rahul; LATAYE, D.H.; RAMTEKE, D.D.; GEDAM, R.S. Visible light assisted photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye and NO₂ removal by Fe doped TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 48, n. 19, p. 29121–29135, 2022.

TAO, Ye; JIANG, Bin; YANG, Xiushan; MA, Xiaodong; CHEN, Zhiyuan; WANG, Xinlong; WANG, Ye. Physicochemical study of the sustainable preparation of nano-Fe₂O₃ from ferrous sulfate with coke. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120175, 2020.

TAVKER, Neha; SHARMA, Manu. Fruit rinds extracted cellulose and its utility in fabricating visible light tin sulfide photocatalyst for the treatment of dye, pharmaceutical and textile effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122510, 2020.

TAYYAB, Muhammad; JEMAI, Jihed; LIM, Han; SARKAR, Biswajit. A sustainable development framework for a cleaner multi-item multi-stage textile production system with a process improvement initiative. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 119055, 2020.

TIAN, Ang; XU, Quan; SHI, Xiaoguo; YANG, He; XUE, Xiangxin; YOU, Junhua; WANG, Xiaoqiang; DONG, Chenbo; YAN, Xin; ZHOU, Hongjun. Pyrite nanotube array films as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and phenol. **RSC Advances**, v. 5, n. 77, p. 62724–62731, 2015.

TIAN, Qingyong; YAO, Weijing; WU, Wei; JIANG, Changzhong. NIR light-activated upconversion semiconductor photocatalysts. **Nanoscale Horizons**, v. 4, n. 1, p. 10–25, 2019.

TREILLES, Robin; CAYLA, Aurélie; GASPÉRI, Johnny; STRICH, Bénédicte; AUSSET, Patrick; TASSIN, Bruno. Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers. **Science of The Total Environment**, v. 748, p. 141230, 2020.

UDAYARAJ, S.; ANNAPPA, M.; ROOPA, K.V.; MATHAD, Gavisiddhaya; SUBRAMANYA, K.; PAVITHRA, G.M. Optical, structural and conductivity properties of ferrous sulfate doped polyaniline. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

UDDIN, Faheem. Introductory Chapter: Textile Manufacturing Processes. In: UDDIN, F. (Ed.). **Textile Manufacturing Processes**. IntechOpen, 2019.

V. M. STARLING, Maria Clara; MENDONÇA NETO, Rondon P. De; PIRES, Giovanna F.F.; VILELA, Pâmela Beccalli; AMORIM, Camila C. Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 786, p. 147448, 2021.

VAIANO, V.; SACCO, O.; PISANO, D.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P. From the design to the development of a continuous fixed bed photoreactor for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 137, p. 152–160, 2015.

WANG, Ning; WANG, Jing; LIU, Mengnan; GE, Chengyue; HOU, Baorong; LIU, Nazhen; NING, Yanli; HU, Yiteng. Preparation of FeS₂/TiO₂ nanocomposite films and study on the performance of photoelectrochemistry cathodic protection. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 7509, 2021.

WANG, Wenfeng; SANG, Shuxun; BIAN, Zhengfu; DUAN, Piaopiao; QIAN, Fuchang; LEI, Shaogang; QIN, Yong. Fine-grained pyrite in some Chinese coals. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 34, n. 4, p. 543–560, 2016.

WANG, Xin; ZHANG, He; WANG, Linling; CHEN, Jing; XU, Shiqi; HOU, Huijie; SHI, Yao; ZHANG, Jingdong; MA, Miao; TSANG, Daniel C.W.; CRITTENDEN, John C. Transformation of arsenic during realgar tailings stabilization using ferrous sulfate in a pilot-scale treatment. **Science of The Total Environment**, v. 668, p. 32–39, 2019.

WEI, Shikai; ZHENG, Shuqi; WEN, Xiangli; XIE, Chuang; LIANG, Jingxuan. A novel antiferromagnetic semiconductor hidden in pyrite. **Computational Materials Science**, v. 183, p. 109852, 2020.

WEI, Zhidong; LIU, Junying; SHANGGUAN, Wenfeng. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 10, p. 1440–1450, 2020.

WEILER, Jéssica; AMARAL FILHO, Juarez Ramos Do; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. Processamento de rejeito de carvão visando a redução de custos no tratamento da drenagem ácida de minas - estudo de caso na Região Carbonífera de Santa Catarina. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 337–345, 2016.

WEILER, Jéssica; FIRPO, Beatriz A.; SCHNEIDER, Ivo A.H. Technosol as an integrated management tool for turning urban and coal mining waste into a resource. **Minerals Engineering**, v. 147, p. 106179, 2020.

XIA, Wencheng; XIE, Guangyuan. A technological review of developments in chemical-related desulfurization of coal in the past decade. **International Journal of Mineral Processing**, v. 161, p. 65–71, 2017.

YANG, Fuqiang; LAI, Yong; SONG, Yuze. Determination of the influence of pyrite on coal spontaneous combustion by thermodynamics analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 129, p. 163–167, 2019.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019.

ZAFAR, Zaiba; YI, Shasha; LI, Jinpeng; LI, Chuanqi; ZHU, Yongfa; ZADA, Amir; YAO, Weijing; LIU, Zhongyi; YUE, Xinzheng. Recent Development in Defects Engineered Photocatalysts: An Overview of the Experimental and Theoretical Strategies. **ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS**, v. 5, n. 1, p. 68–114, 2022.

ZHANG, Jianhua; MIRZA, Nouman Rafique; HUANG, Zhen; DU, Erdeng; PENG, Mingguo; SHAN, Guocheng; WANG, Yong; PAN, Zhigang; LING, Ling; XIE, Zongli. Evaluation of direct contact membrane distillation coupled with fractionation and ozonation for the treatment of textile effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101789, 2021a.

ZHANG, Kailian; ZHOU, Man; YU, Changlin; LI, Xiaoxiao; YANG, Kai; YANG, Shi; DAI, Wenxin; HUANG, Weiya; FAN, Qizhe; ZHU, Lihua. High value-added fluorescence upconversion agents-assisted nano-semiconductors for efficient wide spectral response photocatalysis: Exerting energy transfer effect and applications. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 3, p. 243–260, 2021b.

ZHANG, Wenchang; ZHAO, Yan; XU, Lei; SONG, Xiaoqiang; YUAN, Xiaoxue; SUN, Jiayan; ZHANG, Jinsong. Superfine grinding induced amorphization and increased solubility of α -chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, p. 116145, 2020.

ZHANG, Xinwei; SONG, Yonghui; WU, Lei; YIN, Ning; BAO, Jin; LI, Yifan. Unraveling the dissociation mechanism of gold in carbonaceous gold ore during vacuum roasting pretreatment: Effect of pyrite. **Minerals Engineering**, v. 184, p. 107658, 2022.

ZHAO, Ting; QIAN, Ruifeng; ZHOU, Guanda; WANG, Yu; LEE, Wan In; PAN, Jia Hong. Mesoporous WO_3/TiO_2 spheres with tailored surface properties for concurrent solar photocatalysis and membrane filtration. **Chemosphere**, v. 263, p. 128344, 2021a.

ZHAO, Yanlan; YUAN, Xingzhong; LI, Xiaodong; JIANG, Longbo;

WANG, Hou. Burgeoning prospects of biochar and its composite in persulfate-advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124893, 2021b.

ZHOU, Yi; XU, Peijie; CHENG, Hongfei; LIU, Qinfu. Thermal phase transition of pyrite from coal. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 3, p. 2391–2396, 2018.

ZHOU, You; ALBIJANIC, Boris; TADESSE, Bogale; WANG, Yuling; YANG, Jianguo; ZHU, Xiangnan. Flotation behavior of pyrite in sub-bituminous and meta-bituminous coals with starch depressant in a microflotation cell. **Fuel Processing Technology**, v. 187, p. 1–15, 2019.

ZHU, Dandan; ZHOU, Qixing. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100255, 2019.