

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC**

**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**JANAINA DOS SANTOS TASCA**

**UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO (PIRITA) EM PROCESSOS FENTON  
E ADSORTIVO PARA REMOÇÃO DE COR**

**CRICIÚMA**

**2017**

**JANAINA DOS SANTOS TASCA**

**UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO (PIRITA) EM PROCESSOS FENTON  
E ADSORTIVO PARA REMOÇÃO DE COR**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de bacharel no curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador(a): Profa. Dra. Maria Alice Prado Cechinel

**CRICIÚMA**

**2017**

**JANAINA DOS SANTOS TASCA**

**UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO (PIRITA) EM PROCESSOS FENTON  
E ADSORTIVO PARA REMOÇÃO DE COR**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Bacharel, no Curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Processos Industriais.

Criciúma, 28 de junho de 2017

**BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Maria Alice Prado Cechinel – UNESC - Orientador

Prof. Dr. Michael Peterson – UNESC

Luiz Antônio Zim Alexandre – Eng. Químico – Carbonífera Metropolitana S/A

**Dedico este trabalho aos meus pais, com  
todo amor.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, que iluminou meu caminho e me deu energia durante essa caminhada.

À minha família, principalmente meus pais, Jandira e Juraci, pelo amor transmitido, pela paciência e apoio ao longo desses anos de graduação.

À professora Maria Alice Prado Cechinel, pelo apoio, amizade, e dedicação na orientação do desenvolvimento deste trabalho acadêmico.

Ao professor Michael, pela oportunidade de utilizar a estrutura o Laboratório de Reatores e Processos Industriais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho, Jhenifer, Jhonatan, Luiz Antônio e Andre pelos conhecimentos repassados e bons dias de trabalho proporcionados.

À Carbonífera Metropolitana S/A, pela oportunidade de estágio bem como o fornecimento da amostra de pirita para o desenvolvimento das atividades.

Aos meus colegas Ana Carolina, Luiz Henrique, Luiz Fernando, Thamiris, Renata Milioli e Renata Vitória, pelo companheirismo e amizade durante esses anos de graduação.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

**“Fazer, todos os dias, as mesmas coisas e esperar resultados diferentes é a maior prova de insanidade.”**

**Albert Einstein**

## RESUMO

Os processos adsorção e Fenton vêm se destacando quanto à remoção de cor de efluentes têxteis. Neste trabalho foi investigada a aplicação da pirita, rejeito do beneficiamento na mineração na sua forma bruta e purificada, como fonte de ferro na reação Fenton e como adsorvente na remoção de cor de soluções. Na adsorção, foi avaliada a remoção de cor em pH 4,7 e 3 para ambas piritas. Apesar da baixa capacidade de remoção obtida para as duas amostras, observou-se melhor desempenho para a pirita purificada. No processo Fenton, investigou-se a influência de três variáveis na remoção da cor: concentração de pirita, concentração de peróxido de hidrogênio e pH. Verificou-se que as condições mais favoráveis à descoloração foram 0,5 g/L de pirita, 2 g/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH 4,3. Nestas condições, após 4 horas de reação, foram obtidos percentuais de remoção de cor de 94 e 98% para as piritas bruta e purificada, respectivamente. Foi possível avaliar também a predominância de reação Fenton homogênea para ambos catalisadores, que atingiram percentuais de remoção de cerca de 90% apenas com o ferro lixiviado.

**Palavras-chave:** Pirita; Adsorção; Reação Fenton; Remoção de cor.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Localização geográfica das jazidas de carvão no Sul do Brasil.....	14
Figura 2 - Tipos de carvão, reservas e usos. ....	15
Figura 3 - Beneficiamento do ROM.....	16
Figura 4 - Compensação de forças na superfície do sólido. ....	20
Figura 5 - Estrutura química do corante Azul reativo 21. ....	33
Figura 6 - Diagrama de ensaios do processo Fenton.....	38
Figura 7 – Micrografias com aumento de 1430 vezes das amostras CP 40 (a) e PB (b). .....	41
Figura 8 - Micrografias com aumento de 10510 x de CP 40 (a) e PB (b). ....	41
Figura 9 – FTIR das amostras de CP 40 (1) e PB (2) para a região entre 400 e 4000 cm <sup>-1</sup> (a) e para a região entre 400 e 1400 cm <sup>-1</sup> (b). ....	43
Figura 10 – Resultados dos ensaios de DRX para as amostras CP 40 (a) e PB (b). ....	44
Figura 11 - Curva de pH de ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) das amostras de pirita CP 40 (a) e PB (b). ....	45
Figura 12 - Curva de calibração do corante Azul 21 .....	46
Figura 13 - Percentual de remoção de cor em função da concentração de pirita por processo adsortivo para CP 40 (a) e PB (b) em pH 4,7. ....	48
Figura 14 - Percentual de remoção de cor em função da concentração de pirita por processo adsortivo para CP 40 (a) e PB (b) em pH 3,0. ....	49
Figura 15 - Perfil de pH após ensaios adsortivos em pH inicial de (a) 4,7 e (b) 3,0. ....	50
Figura 16 - Percentual de remoção de cor por processo Fenton utilizando as piritas CP 40 (a) e PB (b). ....	52
Figura 17- Efeito da concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no percentual de remoção de cor por processo Fenton usando as piritas CP 40 (a) e PB (b). ....	54
Figura 18 – Efeito do pH inicial da solução no percentual de remoção de cor por processo Fenton usando as piritas CP 40 (a) e PB (b). ....	55
Figura 19 - Cinética de reação Fenton usando as amostras CP 40 e PB. ....	57
Figura 20 - Concentração residual de cor em função do tempo de reação para as amostras tratadas com CP 40 (a) e PB (b): leituras realizadas após cinco dias. ....	58
Figura 21 – Concentração residual de cor em função do tempo de reação para as amostras tratadas com CP 40 (a) e PB (b): leituras realizadas imediatamente após filtração. ....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Adsorventes utilizados na remoção de corantes. ....	23
Tabela 2 - Estudos da pirita como adsorvente .....	23
Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes.....	24
Tabela 4 - Sistemas de oxidação avançada.....	25
Tabela 5 - Estudos utilizando o processo Fenton para remoção de cor.....	31
Tabela 6 - Caracterização textural das piritas CP 40 e PB .....	40
Tabela 7 - Capacidades adsorptivas em diferentes concentrações de CP 40 e PB para pH 4,7 e 3,0.....	49
Tabela 8 – Resultados obtidos para remoção de cor para reação Fenton homogênea e perfil de pH das soluções. ....	60
Tabela 9 - Caracterização química das amostras pré e pós reação Fenton. ....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxil
Abs	Absorbância
BET	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller - (1938)
CECAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
CERTEC	Laboratório de Cerâmica Técnica
CP 40	Concentrado Piritoso 40% > 20
DQO	Demanda Química de Oxigênio
$\text{Fe}^{+2}$	Ferro (II)
$\text{Fe}^{3+}$	Ferro (III)
$\text{FeS}_2$	Dissulfeto de ferro
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrogênio
$\text{HO}_2\cdot$	Radical hidroperoxil
$\text{HNO}_3$	Ácido Nítrico
ICC	Indústria Carboquímica Catarinense
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPARQUE	Parque Científico e Tecnológico
Labrepi	Laboratório de Reatores e Processos Industriais
Labvalora	Laboratórios de Valorização de Resíduos
LMP	Limites máximos permitidos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
$\text{O}_3$	Ozônio
PB	Pirita purificada
PO	Processos Oxidativos Avançados
ROM	Ron of Mine (Carvão bruto)
SC	Santa Catarina
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
3.1 INDÚSTRIA DE CARVÃO EM SANTA CATARINA.....	14
<b>3.1.1 Pirita</b> .....	<b>16</b>
3.2 POLUENTES ORGÂNICOS.....	18
<b>3.2.1 Corantes</b> .....	<b>18</b>
3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA O DESCARTE DE EFLUENTES .....	19
3.4 ADSORÇÃO.....	20
<b>3.4.1 Remoção de corantes através de técnicas de adsorção</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4.2 A pirita como adsorvente</b> .....	<b>22</b>
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	24
<b>3.5.1 Reação Fenton</b> .....	<b>25</b>
<b>3.5.2 Reação Fenton homogênea e heterogênea</b> .....	<b>29</b>
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
4.1 MATERIAIS .....	32
<b>4.1.1 Adsorventes/Catalisadores</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1.2 Corante e reagentes</b> .....	<b>32</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PIRITA .....	33
4.3 PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AZUL 21 .....	35
4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRITA .....	35
<b>4.4.1 Efeito da concentração de pirita no processo adsortivo</b> .....	<b>35</b>
<b>4.4.2 Efeito da concentração de pirita no processo Fenton</b> .....	<b>36</b>
4.5 PROCESSO FENTON .....	36
<b>4.5.1 Efeito da concentração peróxido de hidrogênio</b> .....	<b>36</b>
<b>4.5.2 Efeito do pH</b> .....	<b>37</b>
<b>4.5.3 Cinética de reação Fenton</b> .....	<b>37</b>
<b>4.5.4 Identificação do tipo de reação</b> .....	<b>38</b>
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA APÓS PROCESSO FENTON .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PIRITA.....	40
<b>5.1.1 Caracterização textural .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1.2 Caracterização morfológica .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1.3 Caracterização química .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.4 Ponto de Carga Zero (pH<sub>Pcz</sub>) .....</b>	<b>44</b>
5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AZUL 21 .....	46
5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRITA .....	47
<b>5.3.1 Efeito da concentração de pirita no processo adsortivo.....</b>	<b>47</b>
<b>5.3.2 Efeito da concentração de pirita no processo Fenton.....</b>	<b>51</b>
<b>5.3.3 Comparação dos processos de remoção de cor.....</b>	<b>53</b>
5.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PARA O PROCESSO FENTON .....	53
5.5 EFEITO DO PH INICIAL PARA O PROCESSO FENTON .....	55
5.6 CINÉTICA DE REAÇÃO PARA O PROCESSO FENTON .....	57
5.7 IDENTIFICAÇÃO DA REAÇÃO PREDOMINANTE PARA O PROCESSO FENTON .....	60
5.8 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA TRATADA.....	61
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A atividade mineradora possui importante participação na economia da região sul do Brasil. No entanto, a elevada produção de carvão resulta em uma elevada geração de rejeito piritoso, que é considerado um preocupante passivo ambiental. Atualmente, existe um crescente apelo à conscientização e cuidados com o meio ambiente, principalmente no que tange o desenvolvimento de tecnologias para o reaproveitamento de resíduos.

Outro setor industrial bastante representativo na região sul do Brasil é a indústria têxtil. Dentre os passivos ambientais predominantes desse setor está a presença de cor nos recursos hídricos, remanescente do uso de corantes na etapa de tingimento na indústria têxtil. Além de comprometer a estética do ambiente aquático, a presença elevada de cor nos meios hídricos reduz a penetração de luz solar, o que resulta na limitação da fotossíntese.

Cada vez mais se tem buscado desenvolver e aprimorar técnicas a fim de degradar poluentes orgânicos, em especial os corantes em efluentes têxteis, com o propósito de atender a legislação ambiental. Neste contexto, destacam-se os processos adsorptivos e processos oxidativos avançados.

A adsorção trata-se de um fenômeno de superfície, no qual as moléculas de um fluido se aderem à superfície de um sólido, promovendo o equilíbrio entre as fases. A substância que se acumula na interface é chamada de adsorbato, e o sólido no qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente. O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que além de possuir uma elevada área superficial devido a estrutura dos poros, pode ter sua superfície modificada e conseqüentemente melhorada. No entanto, seu uso está sendo reduzido, devido ao alto custo associado. Além disto, muitas vezes o material não pode ser regenerado em aplicações em larga escala. Esses fatores têm motivado as pesquisas de materiais de baixo custo como alternativa para uso em larga escala.

Os processos oxidativos avançados (POA) são fundamentados no uso de oxidantes fortes com o intuito de degradar poluentes orgânicos transformando-os em substâncias inócuas, como dióxido de carbono, água e ânions orgânicos. A vantagem desse processo, comparado aos métodos convencionais de tratamento, é a destruição dos poluentes e não apenas a transferência de massa da fase líquida para a sólida,

que resulta na geração de lodo. Por esse motivo, os POA são considerados tecnologias limpas, exceto o processo Fenton homogêneo, em que há geração de lodo.

A reação Fenton é conhecida por sua eficácia na remoção de diversos poluentes orgânicos da água. O mecanismo geral da reação Fenton baseia-se na obtenção do radical  $\cdot\text{OH}$  (hidroxil), forte oxidante, pela decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) utilizando íons de Ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ) como catalisador.

Visto que a pirita, oriunda do beneficiamento do carvão, constitui uma fonte abundante e barata de material, a sua elevada disponibilidade e a existência de estudos anteriores nessa área torna a aplicação da pirita em processos de remoção de cor uma opção atrativa ao tratamento de efluentes coloridos. Neste contexto, tornar a pirita remanescente do processo de beneficiamento do carvão mineral uma alternativa útil à indústria é interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o potencial adsorptivo e como catalisador do processo Fenton das piritas bruta e purificada na remoção de cor de soluções aquosas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Identificar as características químicas, morfológicas e texturais da pirita na bruta e purificada;
- Verificar o potencial de adsorção das piritas (bruta e purificada) avaliando-se os percentuais de remoção de cor e a influência do pH;
- Estudar o processo Fenton utilizando as piritas bruta e purificada, avaliando-se o percentual de remoção de cor através da variação dos parâmetros concentração de catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e pH.
- Avaliar a qualidade das amostras líquidas pós-tratamento com as piritas bruta e purificada.

- Avaliar e identificar o mecanismo de reação para as piratas bruta e purificada a fim de constatar a predominância de Fenton homogêneo ou heterogêneo.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

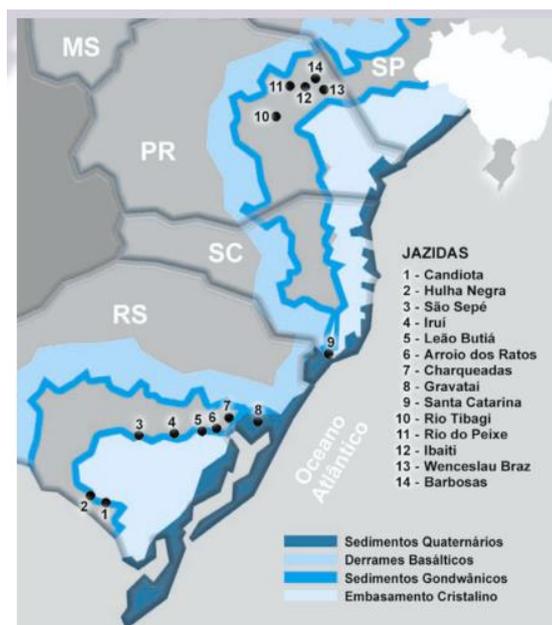
#### 3.1 INDÚSTRIA DE CARVÃO EM SANTA CATARINA

O carvão mineral é um combustível fóssil, constituído principalmente de carbono. Tem sua origem por um processo denominado carbonificação, no qual a ação da pressão e temperatura associada à ausência de ar, fez com que a matéria orgânica depositada em bacias sedimentares perdesse hidrogênio e oxigênio com o passar dos anos, tornando-se rica de carbono (BORBA, 2001).

Fundamental para a economia mundial, o carvão mineral é empregado na produção de aço carbono na indústria siderúrgica (FELIX, 2007), na geração de vapor no segmento industrial e como fonte de energia na geração de eletricidade nas termoelétricas, sendo esta sua principal aplicação (ANEEL, 2008). Para Bukhari et al. (2015), as crescentes necessidades energéticas evidenciam a garantia de o carvão continuar a ser componente importante na geração de energia.

O Brasil possui jazidas de carvão principalmente nos estados do Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina, conforme Figura 1.

Figura 1- Localização geográfica das jazidas de carvão no Sul do Brasil.



Fonte: Monteiro, 2004, p. 20.

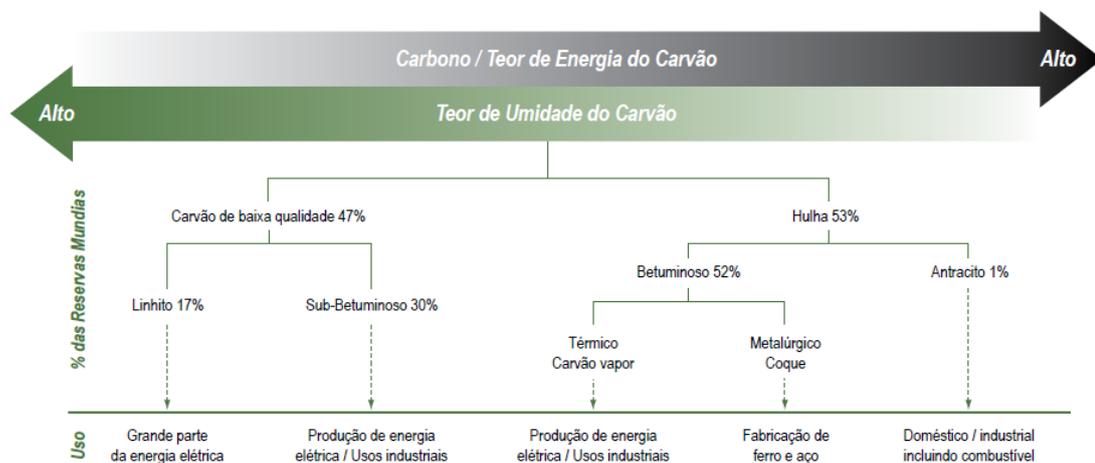
Na região de São Paulo há depósitos que não possuem relevância econômica (BORBA, 2001), visto que o carvão brasileiro tem sua produção localizada principalmente nos estados da Região Sul (SOARES, P. M., DOS SANTOS, M. C., & MARIO VALENTE POSSA, 2008).

A extração de carvão constitui uma atividade com grande importância social e econômica na bacia carbonífera catarinense (GONÇALVES, 2008). Segundo dados da ANEEL de 2008, o estado contribuía com 10,41 % do volume de reservas nacionais de carvão mineral, ocupando o segundo lugar no ranking nacional. Em 2015, a produção do carvão ROM (*Run of Mine*) no estado ultrapassou a marca dos 6 milhões e meio de toneladas (SIESESC, 2015).

A qualidade do carvão depende de vários fatores, como a natureza da matéria vegetal, clima, localização geográfica, além da evolução geológica da região onde é encontrado (MONTEIRO, 2004). Como indicadores da qualidade do carvão mineral, são avaliadas as quantidades de cinzas e de sulfetos gerados na combustão. (FELIX, 2007).

Considerando os indicadores citados, o carvão brasileiro é considerado de qualidade inferior, devido aos elevados teores de cinzas e enxofre (SOARES, P. M., DOS SANTOS, M. C., & MARIO VALENTE POSSA, 2008). Além do mais, o carvão mineral pode ser classificado em baixa qualidade e alta qualidade de acordo com o poder calorífico – capacidade de produção de calor – e a incidência de impurezas, conforme Figura 2.

Figura 2 - Tipos de carvão, reservas e usos.

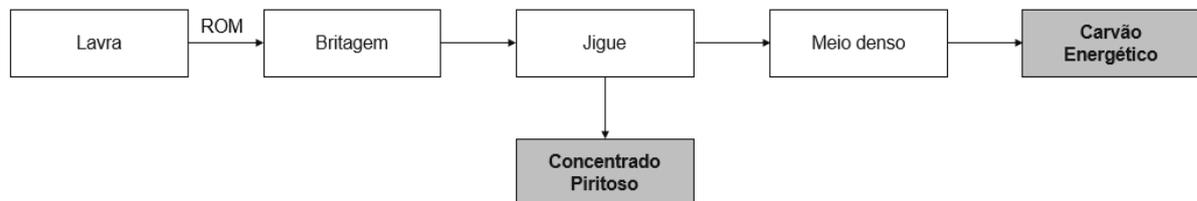


Fonte: ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, (2008).

O carvão mineral brasileiro possui baixa qualidade devido à presença de impurezas como a pirita e minerais de rochas sedimentares, sendo necessário seu beneficiamento para que sejam atingidos os padrões de operação nas usinas termoelétricas (AMARAL FILHO et al., 2013).

O beneficiamento de carvão é um dos métodos mais eficazes para remover minerais e poluentes antes da sua queima (XIA, XIE & PENG, 2015). Do processamento do ROM, obtêm-se uma fração energética e outra rica em pirita (AMARAL FILHO et al., 2013 *apud* CAÑIBANO et al., 1990), conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Beneficiamento do ROM



Fonte: Autora (2017).

### 3.1.1 Pirita

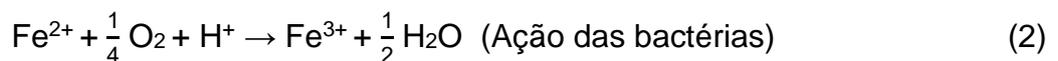
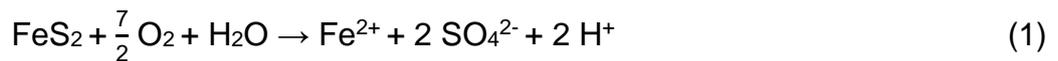
A pirita é um material oriundo do beneficiamento do carvão mineral e uma das duas formas coexistentes do dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ), juntamente com a marcassita. Apesar de possuírem a mesma composição química, apresentam estruturas diferentes. No entanto, no carvão mineral normalmente é a pirita que está associada (UBALDO & DE SOUZA, 2008). A pirita é responsável pelo aumento do teor de enxofre do carvão, o que resulta na piora da qualidade do mineral. Além disto, representa uma impureza que dificulta a recuperação de componentes presentes em sua composição (ANTONIJEVIĆ, DIMITRIJEVIĆ & JANKOVIĆ, 1997).

Cada tonelada de carvão comercializável é responsável por gerar cerca de 0,5 a 0,6 tonelada de resíduos, contendo pirita, dentre outros minerais (UBALDO & DE SOUZA, 2008). Na Carbonífera Metropolitana S/A, que realiza a extração e o beneficiamento de carvão da Camada Bonito, localizada em Treviso/ SC, cerca de

110000 toneladas de ROM são produzidos por mês, gerando aproximadamente 2000 toneladas de concentrado piritoso contendo de 50 a 55% de pirita.

A elevada quantidade de rejeito oriunda do beneficiamento, composta basicamente de pirita, armazenada em depósitos de rejeito (UBALDO & DE SOUZA, 2008), o que, além de demandar grande área física, é responsável pela geração da Drenagem ácida de mina (DAM), um preocupante problema ambiental na mineração de carvão (AMARAL FILHO et al., 2013).

O problema da DAM é caracterizado pela formação uma solução ácida, composta basicamente por ácido sulfúrico e metais dissolvidos, como Al, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn, que é gerada quando minerais sulfetados, como a pirita, são oxidados na presença de água, oxigênio e bactérias (DE MELLO, DUARTE & LADEIRA, 2014) . A formação da DAM é apresentada de forma resumida pelas Reações 1 a 4.



As águas sulfurosas podem solubilizar alguns elementos químicos presentes nas rochas e solos (DE MELLO, DUARTE & LADEIRA, 2014), como Ferro, Cálcio, Sódio, Manganês, Selênio, Arsênio e outros que são solúveis em baixo pH, causando a contaminação de águas superficiais e tornando a água inadequada aos seres vivos (COSTA, 2000). Além de ser responsável pela geração da DAM, a pirita é um inconveniente à indústria siderurgia, pois penetra na estrutura do aço carbono atuando como um contaminante e conseqüentemente diminuindo a sua qualidade (FELIX, 2007).

De acordo com Englert e Rubio, (2011) *apud* Vigânico, (2011), a pirita pode ser convertida em produtos como ácido sulfúrico, sais e óxidos de ferro, que possuem valor comercial. Neste contexto, o grau de pureza da pirita é um fator significativo no seu reaproveitamento, já que um elevado teor de FeS<sub>2</sub> favorece sua conversão em subprodutos com maior valor agregado (OLIVEIRA, 2016). Além disso, a pirita possui

uma superfície heterogênea devido à presença de diferentes sítios característicos de enxofre e ferro (MACHADO, 2007).

Para Peterson (2008), é importante que haja empenho para tratar a pirita como matéria prima para outros segmentos industriais, visto que a pirita constitui uma fonte abundante e barata de enxofre (BULUT et al., 2014). Este quadro já é realidade na Carbonífera Metropolitana, por exemplo, pois uma fração do concentrado piritoso remanescente do beneficiamento é direcionado ao mercado de fundições e, até algum tempo atrás, à produção de ácido sulfúrico, através da ICC (Indústria Carboquímica Catarinense).

### 3.2 POLUENTES ORGÂNICOS

Ao longo das últimas décadas, os poluentes orgânicos descarregados nos corpos hídricos pelas indústrias tornaram-se um problema ambiental, visto que podem causar efeitos adversos mesmo em baixos níveis de exposição, como, por exemplo, o fenol que é tóxico mesmo a pequenas concentrações (CATRINESCU et al., 2003; YU et al., 2017).

Há vários métodos que podem ser utilizados na remoção de poluentes orgânicos. Dentre eles podem ser citados a oxidação avançada, os processos de membrana, adsorção e tratamento biológico anaeróbio/aeróbico. No entanto, a seleção do método depende de aspectos importantes, como as características das águas residuais, os requisitos de qualidade para o efluente, a disponibilidade e custo do sistema de tratamento (CATRINESCU et al., 2003).

Como poluentes orgânicos, pode-se mencionar pesticidas ou precursores de pesticidas, resíduos domésticos, aminas, formaldeídos, corantes têxteis (responsáveis pela cor) dentre outros (DHANASEKARA et al., 2015).

#### 3.2.1 Corantes

Os corantes são utilizados na etapa de tingimento na indústria têxtil, conferindo cor à fibra têxtil. São classificados de acordo com sua natureza química em ácidos, básicos, reativos, diretos, dispersos, de enxofre e a cuba (YAGUB et al.,

2014). A forma de fixação às fibras pode envolver ligações iônicas, covalentes, ligações de Van der Waals e de hidrogênio (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Em geral, os corantes são complexas moléculas orgânicas que precisam ser resistentes a vários fatores, como a ação dos detergentes (YAGUB et al., 2014). Essa resistência ocasionalmente torna-se um inconveniente, pois se estende a tratamentos biológicos, o que culmina na liberação de resíduos fortemente coloridos (DE SOUZA & PERALTA ZAMORA, 2005). A presença de cor nos recursos hídricos, além de comprometer a estética do ambiente aquático, reduz a penetração de luz solar, o que resulta na limitação da fotossíntese (YAGUB et al., 2014).

O segmento têxtil é um dos maiores consumidores de água dentre os setores industriais (HASANBEIGI & PRICE, 2015). No processamento de uma tonelada de algodão, por exemplo, são requeridos de 170 a 750 m<sup>3</sup> de água. Isso ocorre devido à necessidade de diversos enxagues das matérias-primas (NETO, 2014). Por ser um dos maiores consumidores de água na indústria, o segmento têxtil é um dos principais produtores de águas residuais industriais. Essas águas devem ser adequadamente tratadas, pois são nocivas ao meio ambiente (HASANBEIGI & PRICE, 2015).

Neste contexto, cada vez mais se tem buscado desenvolver e aprimorar técnicas a fim de degradar poluentes orgânicos, especialmente corantes em efluentes têxteis com o propósito de atender a legislação ambiental.

### 3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA O DESCARTE DE EFLUENTES

Com o intuito de limitar a carga poluidora descarregada na natureza, a legislação brasileira apresenta algumas resoluções que regulam o descarte de efluentes. A Resolução CONAMA nº 403 de 13 de maio de 2011 (CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 2011), que complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes nos meios hídricos.

Quanto à presença de cor, fica estabelecido na Resolução CONAMA 357 de 2005 que para lançamentos em águas doces, nas classes II e III, não é permitida a presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional.

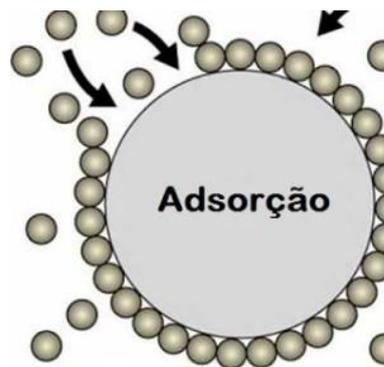
### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção trata-se de um fenômeno de superfície, no qual as moléculas de um fluido se aderem à superfície de um sólido, promovendo o equilíbrio entre as fases (CASTRO, 2013). A substância que se acumula na interface é chamada de adsorbato e o sólido no qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente (YAGUB et al., 2014).

De acordo com o tipo de interação entre adsorbato e adsorvente, a adsorção pode ser classificada em adsorção física ou química. Na adsorção física, atuam as forças Van Der Waals e não há energia de ativação, tratando-se de uma difusão controlada. Na quimissorção, por sua vez, há energia de ativação e ocorre formação de ligação química entre adsorbato e adsorvente, ocasionando a alteração nas estruturas moleculares (MASSCHELEIN, 1992).

O fenômeno de adsorção é resultado das forças não balanceadas na superfície do sólido, que atraem as moléculas do fluido em contato por um determinado tempo (ANTUNES, 2012 *apud* CAVALCANTE, 1998), conforme Figura 4.

Figura 4 - Compensação de forças na superfície do sólido.



Fonte: MORELI, 2015.

Em razão das interações ocorridas entre adsorbato e adsorvente, é possível separar um componente de interesse de um fluido. Por isso, a técnica pode ser utilizada em muitos processos, como remoção de cor e odor de águas municipais, purificação de efluentes de processos no controle de poluição, entre outros

(HIMMELBLAU, DAVID M.; RIGGS, 2006). Além disto, fatores como baixo custo inicial, facilidade de operação e simplicidade de projeto tem tornado a adsorção uma técnica superior as outras (IMMICH, 2006).

Um fator importante a ser levado em conta para a efetividade do processo adsortivo é a escolha de um adsorvente que possua como características a eficiência, a disponibilidade e o custo adequado. O desempenho do adsorvente, especificamente, depende de vários fatores, como área específica, tamanho de partícula, e capacidade de adsorção, entre outros (CECHINEL, 2013).

O adsorvente mais utilizado industrialmente é o carvão ativado, que além de possuir uma elevada área superficial, devido a estrutura dos poros, pode ter sua superfície modificada e conseqüentemente melhorada. Esses fatores conferem ao carvão ativado elevada eficiência de remoção e capacidade de adsorção (IMMICH, 2006).

A capacidade de adsorção está associada ao máximo de uma substância que pode ser fixadas na totalidade de uma superfície. Na literatura, a capacidade de adsorção de corantes aniônicos é frequentemente atribuída à carga superficial e, que por sua vez, depende do pH (CRINI & BADOT, 2008).

Em solução ácida, os grupamentos sulfonados são inicialmente dissociados e convertidos em ânions. Quanto mais ácida for a solução, maior disponibilidade de íons  $H^+$  em solução para protonar os grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente. Com a protonação, ocorre o aumento das cargas positivas na superfície do adsorvente que atraem os ânions do corante. Desta forma, o processo de adsorção ocorre devido à atração eletrostática destes íons de cargas opostas (LUIZ DOTTO et al., 2011; SOUZA, JUNIOR A. A., FREITAS, S. S. & PETACCI, 2006).

A identificação da quantidade de soluto adsorvido por um sólido pode ser realizada através de um balanço de massa do adsorbato, utilizando-se a absorvância medida e os dados obtidos através da curva de calibração obtida inicialmente (IMMICH, 2006), conforme Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{W} \quad (1)$$

sendo  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg/g),  $C_0$  a concentração de adsorbato inicial (mg/L),  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L),  $V$  o volume da solução (L) e  $W$  a massa de adsorvente (g).

### **3.4.1 Remoção de corantes através de técnicas de adsorção**

Dentre as tecnologias utilizadas para a remoção da cor presente em efluentes têxteis, destaca-se a técnica de adsorção, que é considerada bastante eficiente para este fim e tem como vantagem a possibilidade de recuperar o corante na forma concentrada e reutilizar o adsorvente no processo (KIMURA et al., 1999; VASQUES et al., 2011). O processo de descolorização é influenciado por muitos fatores físico químicos, como tempo de contato, pH, tamanho de partícula, área superficial do adsorvente, e interação entre adsorbato e adsorvente (IMMICH, 2006).

É comum a utilização de carvão ativado como adsorvente em processos de remoção de cor. No entanto, seu uso está sendo reduzido devido ao alto custo associado (DE CARVALHO; FUNGARO; DE IZIDORO, 2010). Além disto, muitas vezes o material tem a sua regeneração dificultada em aplicações em larga escala. Esses fatores têm motivado a pesquisa de materiais de baixo custo como alternativa para uso em larga escala (GUPTA et al., 2011).

A Tabela 1 apresenta um resumo de alguns estudos para remoção de corantes com diferentes tipos de adsorventes.

### **3.4.2 A pirita como adsorvente**

De acordo com Machado (2007), a pirita é composta por diferentes sítios característicos de enxofre e ferro, o que favorece seu uso como adsorvente. Na literatura existem alguns trabalhos que reportam a pirita como adsorvente para diferentes adsorbatos, motivados pelo fato de se tratar de uma fonte abundante e barata de adsorvente (BULUT et al., 2014).

A Tabela 2 traz um resumo de alguns estudos que utilizam a pirita como adsorvente.

Tabela 1 – Adsorventes utilizados na remoção de corantes.

Adsorvente	Corante	Concentração Inicial de corante (mg/L)	Concentração de adsorvente (g/L)	Capacidade de adsorção (mg/g)	pH	Referência
Carvão ativado	Azul de metileno	500	1	454,2 <sup>L</sup>	7	Hameed et al, 2007
Folhas de Neem	Azul Lanaset 2R	50 a 2000	50	36,232 <sup>L</sup>	8	Immich (2006)
Lodo Residual da Indústria Têxtil	Corante Reativo Laranja 16 (RO16)	500	10	38,15 <sup>L</sup>	4	Vasques et al., (2011)
Rejeito de Coque	Reativo Vermelho 4	50 a 1500	5	70,3 <sup>L</sup>	1	Won et al., 2006
Taboa (Typha angustifolia)	Azul turquesa remazol G 133%	10	10	13,1 <sup>L</sup>	2	Souza et al (2006)
Diatomida	Amarelo 5GF	10 a 90	100	177,7 <sup>L</sup>	11	Erdem et al., (2005)

Fonte: Autora (2017). <sup>L</sup> = Ajustado pela Isoterma de Langmuir.

Tabela 2 - Estudos da pirita como adsorvente

Adsorbato	Concentração de adsorbato (mg/L)	Concentração de Adsorvente (g/L)	Capacidade de adsorção (mg/g)	pH	Referência
Vermelho de procion	5 a 200	0,5	19,9	3	Machado (2007)
Etil xantato de potássio	304,7	60	47,4 <sup>L</sup>	Natural	Penha (1997)
Mercúrio	1 a 100	0,1	180,5	8	Duan et al., 2016
Arsênio	3,7	1	17,3	7	Bostick; Fendorf, 2003

Fonte: Autora (2017). <sup>L</sup> = Ajustado pela Isoterma de Langmuir.

### 3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são fundamentados no uso de oxidantes fortes com o intuito de degradar poluentes orgânicos transformando-os em substâncias inócuas, como dióxido de carbono, água e ânions orgânicos (MELO et al., 2009).

A principal vantagem desse processo quando comparado aos métodos convencionais de tratamento, como decantação, flotação, filtração e adsorção, é a destruição dos poluentes, e não apenas transferência de massa da fase líquida para a sólida, que resulta na geração de lodo (MELO et al., 2009). Por esse motivo, os POA são considerados tecnologias limpas, exceto pelo processo Fenton e Foto-Fenton, em que há geração de lodo (DEZOTTI, 2008).

Os POA são fundamentados na formação de intermediários, especialmente radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), que podem ser gerados através de reações com ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores e irradiação ultravioleta (UV) e que reagem com a maior parte das moléculas, devido a sua baixa seletividade e elevada reatividade ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), menor apenas que o Fluor (DEZOTTI, 2008), conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes.

<b>Espécie</b>	<b>Potencial Redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira; Jardim, 2004, adaptado pela autora (2017).

Os diferentes sistemas de oxidação avançada distinguem-se pelo oxidante empregado e pelos processos utilizados para a sua ativação, conforme Tabela 4. Os

processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, nesse caso, quando contam com a presença de catalisadores sólidos (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Tabela 4 - Sistemas de oxidação avançada.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem irradiação	Com Irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> / Ultravioleta (UV) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> / UV	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> / UV	Fenton heterogêneo
Ultrasom (US)/UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV (Foto Fenton)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> (Fenton homogêneo)	TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	Eletro-Fenton

Fonte: Huang; Dong; Tang, (1993), adaptado pela autora (2017).

### 3.5.1 Reação Fenton

A reação Fenton é conhecida por sua eficácia na remoção de diversos poluentes orgânicos de águas. Sua principal vantagem é a completa destruição dos contaminantes, tornando-os compostos inofensivos, como CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos (NEYENS & BAEYENS, 2003). No entanto, como citado anteriormente, diferente dos demais POA, tem como consequência a geração de lodo.

O mecanismo geral da reação Fenton baseia-se na obtenção do radical  $\cdot\text{OH}$  (hidroxil), forte oxidante conforme mostrado na Tabela 3, pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizando íons de Ferro (Fe<sup>+2</sup>) como catalisador conforme Reação 5. Outras reações envolvendo o Fe<sup>+2</sup> podem ser vistas nas Reações 6 e 7 (NEYENS & BAEYENS, 2003; PETERSON, 2008).



Os radicais hidroxil podem atuar como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando as moléculas orgânicas. Dependendo da estrutura do contaminante, os radicais hidroxil podem reagir de diferentes formas com o poluente (PUPO NOGUEIRA et al., 2007), conforme apresentado a seguir:

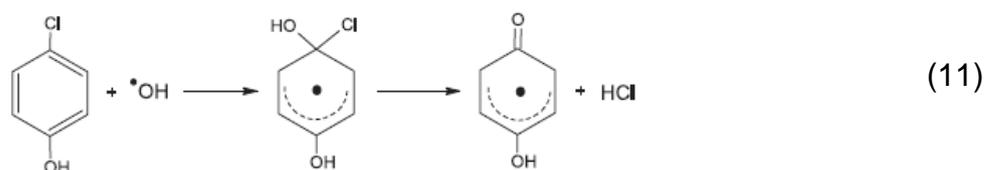
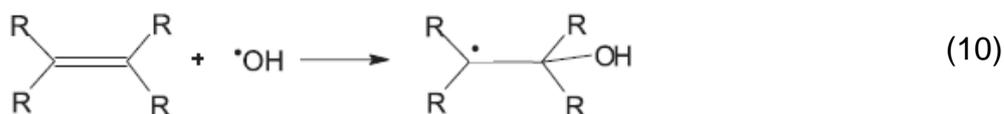
a) Abstração de átomo de hidrogênio: Neste caso, os radicais hidroxil formados oxidam o composto orgânico, causando a sua decomposição química (ARAUJO, 2008), conforme Reação 8:



Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular ao radical orgânico formado, produzindo radicais peróxido (PUPO NOGUEIRA et al., 2007), conforme Reação 9.



b) Adição eletrofílica: Neste caso, os radicais hidroxil são adicionados eletrofilicamente a compostos orgânicos que contenham ligações insaturadas e em anéis aromáticos, resultado na formação de radicais orgânicos (AGUIAR, CONTRERAS, DAVID & RODRIGUEZ, 2007; PUPO NOGUEIRA et al., 2007), conforme reações 10 e 11.



c) Reações de transferência eletrônica: Em situações na qual a abstração de hidrogênio ou adição eletrofílica são desfavorecidas por substituição múltipla ou impedimento estéricos, ocorre a redução dos radicais hidroxil por meio do substrato orgânico (PUPO NOGUEIRA et al., 2007), conforme reação 12.

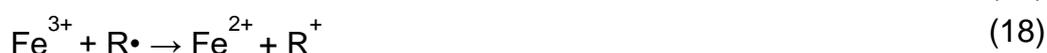


Devido a sua baixa seletividade, os radicais hidroxil podem reagir uns com os outros ou com outros componentes, prejudicando a eficiência do processo (DEZOTTI, 2008; MALIK; SAHA, 2003), conforme reações 13, 14 e 15.



A fim de maximizar a eficiência de degradação do corante, é importante definir uma dosagem ideal de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , visto que ambos podem capturar radicais hidroxil e limitar o rendimento da reação. O excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  implica no sequestro de  $\cdot\text{OH}$ , produzindo  $\text{Fe}^{3+}$ , favorecendo a reação 14. Já o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por exemplo, provoca a geração do radical  $\text{HO}_2^\cdot$  (hidroperóxil), que possui potencial de oxidação menor que o  $\cdot\text{OH}$ , favorecendo a reação 15. Isso significa que tanto proporções elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , quanto proporções muito baixas diminuem a eficiência de degradação (ARAUJO, 2008; TANG; TASSOS, 1997).

De acordo com Catrinescu et al., (2003), o  $\text{Fe}^{2+}$  é o reagente limitante da reação. O íon  $\text{Fe}^{3+}$  produzido pode atuar como protagonista em mecanismos propostos para regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , esse processo é denominado *Fenton-like* e ocorre em menor proporção que a Reação de Fenton (NEYENS; BAEYENS, 2003), conforme reações 16, 17 e 18.



Apesar dos estudos existentes sobre o processo Fenton, não há um consenso na literatura sobre a razão molar ótima entre  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , visto que ela varia muito de acordo com o tipo de efluente utilizado. De Oliveira et al., (2015) relataram uma razão molar ótima de 10 de peróxido e 3 de ferro, obtendo-se 95% de degradação. Tassos (1997) obteve uma razão molar favorável de 5 de peróxido e 1 de ferro com 83% de remoção. Saha e Malik (2002) estudaram a degradação de corantes e obtiveram 97% de remoção nas razões molares de 32,9 de peróxido e 1 de ferro e 16,5 de peróxido e 1 de ferro.

O desempenho do processo Fenton depende essencialmente do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) (ARAUJO, 2008). No entanto, o desempenho pode ser otimizado com o aumento da temperatura ou aplicação de Radiação UV-visível (a reação foto-Fenton). Estes dois procedimentos podem ser efetuados simultaneamente através da irradiação (ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010).

O processo Fenton clássico é geralmente conduzido em condições ácidas, com pH próximo a 3, com o objetivo de manter o composto de ferro em solução. Após a reação, é requerido um tratamento a para aumentar o pH e sedimentar o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (ORTIZ DE LA PLATA, ALFANO & CASSANO, 2010). Além do mais, em pH alcalino, o peróxido de hidrogênio pode se decompor, prejudicando a oxidação (ARAUJO, 2008, *apud* CRUZ, 2000), conforme reação 19.



Dependendo do pH de trabalho, o processo Fenton pode gerar diferentes complexos férricos: em pH entre 1 e 2, ocorre a formação de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)_6^{3+}$ ; em pH entre 2 e 3, ocorre a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)_5^{2+}$ ; em pH entre 3 e 4, ocorre a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)_4^+$ ; e em  $\text{pH} > 5$ , ocorre a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (CATRINESCU et al., 2003).

Machado (2007) destaca o caráter coagulante dos íons de ferro, que atribuem ao processo Fenton a função dupla de oxidação e coagulação. Por isso, a reação é composta de quatro etapas, ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação, respectivamente. A degradação do contaminante se dá pela oxidação do ferro e sua posterior coagulação.

O lodo gerado no processo Fenton é um inconveniente à indústria, em razão da disposição e tratamento do resíduo sólido. Como alternativa, pode ser utilizada a reação Foto-Fenton que aumenta a eficiência de oxidação, e reduz a formação de complexos férricos (ARAUJO, 2008; MELO et al., 2009).

Além da funcionalidade na degradação de cor, muitos autores indicam o processo Fenton na remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio). Kang, Liao & Chen, (2001) obtiveram uma remoção de cerca de 85% na DQO de efluentes têxteis.

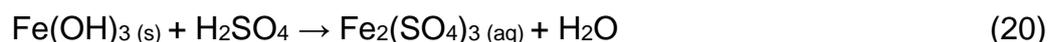
Meriç et al., (2005) conseguiram reduzir cerca de 92% da DQO do corante reativo vermelho Remazol através da reação Fenton.

### 3.5.2 Reação Fenton homogênea e heterogênea

Dependendo da posição em que ocorre a reação catalítica, o processo Fenton pode ser classificado como homogêneo e heterogêneo. No processo homogêneo, a formação do radical hidroxil se dá pela combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio e a reação ocorre em toda a fase líquida. Em sistema heterogêneo, a fonte de ferro pode ser uma superfície sólida, como minerais contendo ferro, por exemplo, e a reação ocorre na superfície do catalisador (PARSONS, 2005; WANG et al., 2016)

Apesar de o sistema homogêneo ser mais eficaz do que o heterogêneo (TABET et al., 2006), devido a facilidade de contato do Fe(II) com o peróxido, o processo tem aplicação industrial limitada devido a restrita faixa de pH de trabalho (entre 2 e 4), necessária para que o ferro seja mantido ionizado na fase líquida. Para a remoção deste metal, é fundamental que o pH da solução seja elevado, o que implica na formação de lodo (hidróxido de ferro III) e a consequente necessidade de recuperação do precipitado após o tratamento (CATRINESCU et al., 2003; PARSONS, 2005). Isso deve ser considerado, visto que a dosagem da quantidade de ferro solúvel para descarte no meio ambiente é limitada em 15 mg/L, segundo a Resolução CONAMA Nº 403/2011.

O hidróxido de ferro (III), contudo, pode ser utilizado como matéria prima para outros fins. Menezes, (2009) estudou o uso de hidróxido de ferro (III) oriundo do tratamento de drenagem ácida como coagulante rico em sulfato férrico, pela adição de ácido sulfúrico, seguida de evaporação, conforme reação 20.



O sistema heterogêneo configura uma alternativa para solucionar a limitação do processo homogêneo. Partindo do pressuposto que no sistema heterogêneo o ferro encontra-se impregnado na superfície do catalisador e a reação ocorre predominantemente na superfície, o processo não requer controle rígido de pH,

pois não há a dissolução do óxido de ferro, representando uma alternativa para eliminar ou minimizar da etapa adicional de separação de lodo de ferro (MACHADO, 2007).

Lin e Gurol (1998) assumem que em sistemas heterogêneos, deve-se considerar a difusão dos produtos químicos para a superfície, assim como a adsorção nos sítios reativos como fatores relevantes na taxa de reação global. Além do mais, apontam a adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio como etapas responsáveis pelas reações de degradação do poluente. Para Chirita, (2004) *apud* Lasaga (1981), a etapa de adsorção é limitadora da velocidade de reação.

Um problema a ser solucionado no sistema heterogêneo é diminuição da taxa de oxidação devido à desativação do catalisador. Isso pode ser causado pelo impedimento do acesso das cavidades do catalisador devido ao tamanho dos poros, ou pela lixiviação do ferro para a fase líquida, que é intensificada pelo pH ácido. Apesar de a migração do ferro para a fase líquida caracterizar a presença de reação fenton homogênea, que também degrada o poluente orgânico, a estabilidade do catalisador é diretamente afetada, pois resulta na diminuição da possibilidade de seu reuso (TABET et al., 2006).

Nesse contexto, Catrinescu et al. (2003) destaca que alguns autores concluíram que é possível desenvolver um catalisador heterogêneo estável, combinando a eficiência de processos homogêneos com as vantagens de processos heterogêneos. Além do mais, a lixiviação reduzida desses catalisadores mantém sua atividade durante sucessivas séries de uso.

Muitos autores reportarem o uso do processo Fenton para degradação de corantes orgânicos, inclusive utilizando a pirita como fonte de Ferro(II). A Tabela 5 mostra alguns estudos relacionados ao processo Fenton na degradação de efluentes ou corantes têxteis.

Tabela 5 - Estudos utilizando o processo Fenton para remoção de cor

Catalisador	Corantes	Notas	Remoção	Tempo (h)	Referência
Pirita	Rodamina B (RhB)	[pirita]: 1 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 0,2 g/L [Corante]: 19,6 mg/L pH: 2 a 4	98%	2	Diao et al., (2017)
Hematita	Reativo Vermelho Drimaren X-6BN	[hematita]: 20 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 0,8 g/L [Corante]: 100 mg/L pH: 2,5	99%	2	Araújo (2008)
Ferro em pó (Fe <sup>0</sup> )	Corante Azo Vermelho 18	[Ferro]: 0,05 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 0,06 g/L [Corante]: 100 mg/L pH: 3	99,70%	0,5	Barbusinski e Majewski (2003)
Sulfato de Ferro Hepta Hidratado	Amarelo Disperso 23	[FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O]: 0,12 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 3 g/L [Corante]: 100 mg/L pH: 3	84,66%	1,7	Km wali, (2015)

Fonte: Autora (2017).

## 4 METODOLOGIA

Este capítulo tem como objetivo apresentar os materiais e os métodos utilizados para avaliar o potencial da pirita como adsorvente e catalisador do processo Fenton na remoção de cor de soluções aquosas.

Os ensaios foram desenvolvidos no Laboratório de Reatores e Processos Industriais – LabRePI, localizado nas dependências do IPARQUE/UNESC.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Adsorventes/Catalisadores

Um concentrado piritoso com 40% de enxofre (CP 40) foi cedido pela Carbonífera Metropolitana, que realiza a extração e o beneficiamento de carvão da Camada Bonito, em Treviso/SC.

A pirita purificada (PB) foi cedida pelo Laboratório de Reatores e Processos Industriais – LabRePI. A amostra é oriunda de um processo de purificação realizado no trabalho desenvolvido por Oliveira (2016). O fluxograma do procedimento realizado para a purificação da pirita, em duplicata, é apresentado no Anexo A.

Os valores dos diâmetros médios para CP 40 e PB foram cedidos pelos respectivos fornecedores, com valores iguais a 10,9  $\mu\text{m}$  e 7,4  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### 4.1.2 Corante e reagentes

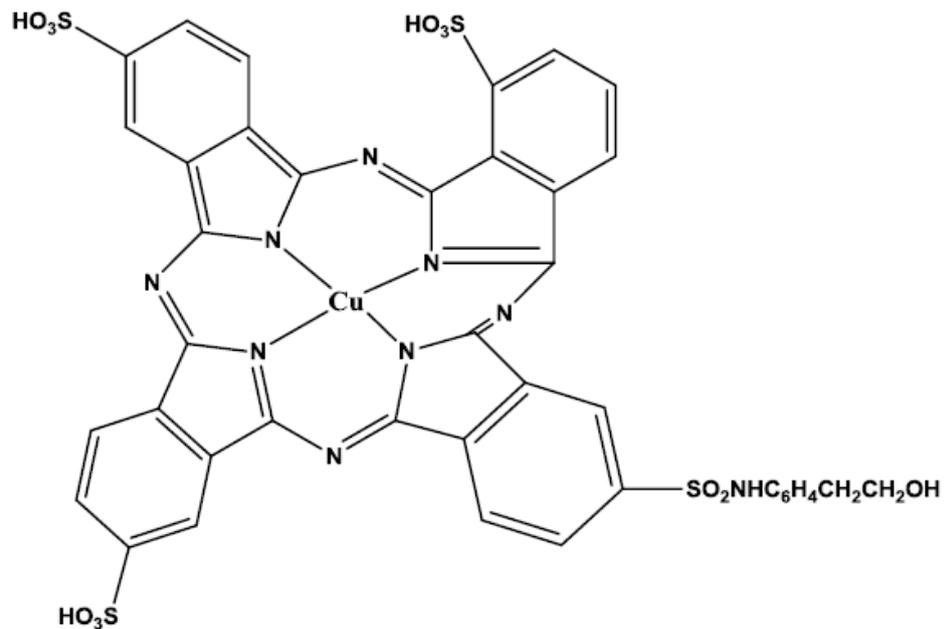
O corante utilizado neste trabalho foi o azul reativo aniônico Turqueza Remazol G 133%, cuja estrutura é apresentada na Figura 5, também denominado como Azul Reativo 21 e foi fornecido por uma indústria têxtil de Santa Catarina.

Para o desenvolvimento dos ensaios foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cloreto de sódio – NaCl;
- Hidróxido de sódio – NaOH;
- Ácido nítrico - HNO<sub>3</sub> 65%;
- Peróxido de Hidrogênio 20% - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

- Solução tampão pH 4;
- Solução tampão pH 7;

Figura 5 - Estrutura química do corante Azul reativo 21.



Fonte: Farias, 2013

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PIRITA

Foram realizados testes de caracterização textural, química e morfológica das piritas CP 40 e PB. A caracterização textural das amostras foi realizada a fim de obter os valores de área superficial e volume de poros através de análise de BET (Quantachrome, modelo NOVA 1200e). A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) possibilita analisar qualitativamente os grupos funcionais presentes na estrutura das amostras. Esta análise foi realizada utilizando espectrômetro de infravermelho Bruker, modelo Tensor II. As análises de BET e FTIR foram realizadas no Laboratório de Valorização de Resíduos – LabValora.

A análise de Difração de raios X (DRX), realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais – CECAM, possibilita a identificação qualitativa das fases

cristalinas presentes em uma amostra. O equipamento utilizado foi o Difratoômetro de Raios - X, XRD – 6000, marca Shimadzu Operando a 30 kV e 30 mA, com radiação Cu K $\alpha$ , ângulo de varredura de 3° a 80° 2 $\theta$ , passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,6s por passo, ou seja 2°/ min.

A Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, realizada no Laboratório de Cerâmica Técnica – CERTEC, possibilita a produção de imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. A análise foi realizada no equipamento Zeiss, modelo EVO MA10.

A quantificação do Ferro das amostras foi realizada por digestão ácida no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram colocadas em tubos digestores, após a adição de 5,0 mL de água deionizada, 4,0 mL de HNO<sub>3</sub> e 12,0 mL de HCl, e mantidas em aquecimento a 140 °C (VELP Scientifica, Eco 6 thermoreactor) durante 2 h. Em seguida, as amostras foram deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente, filtradas a vácuo em filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu$ m e o volume foi ajustado para 50 mL, em balões volumétricos, com a adição de água ultrapura (sistema Millipore®). As concentrações de ferro nas amostras digeridas foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (Shimadzu AA – 6300).

#### 4.2.1 Ponto de Carga Zero (pH<sub>pcz</sub>)

Para a determinação do ponto de carga zero, seis amostras de 50 mL de solução de NaCl 0,01 M tiveram seu pH ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12, com soluções 0,1 M de HNO<sub>3</sub> e NaOH, em frascos erlenmeyer de 100 mL. Em seguida, 0,15 g das amostra CP 40 e PB foram adicionados aos frascos e a mistura foi mantidas a temperatura ambiente, sob agitação de 120 rpm, durante 24 h.

Posteriormente, o pH final de cada solução foi determinado e os valores obtidos foram plotados em um gráfico de pH final *versus* pH inicial. O ponto em que o pH da solução se mantém constante é definido como o pH do ponto de carga zero.

Para os ensaios de ponto de carga zero, utilizou-se uma balança analítica da marca Bel modelo Mark 210A, um pHmetro digital de bancada pHs 3b Phtek,

calibrado com as soluções tampão de pH 4 e 7, e uma mesa agitadora orbital modelo CT-145 da Cientec.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AZUL 21

Para a confecção da curva de calibração do corante foi utilizado um espectrofotômetro de UV-Visível, modelo UV- 1800 - Shimadzu. Com o objetivo de obter o pico máximo de absorção e determinar o comprimento de onda do corante Azul 21, foi realizada uma varredura espectral na região do UV visível, na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm.

A curva de calibração foi produzida através de um gráfico, no qual a absorbância das soluções de corante com concentrações variadas (4, 6, 8, 10, 25 e 50 g/L), obtidas no espectrofotômetro, foram plotadas em função da concentração seguindo a lei de Lambert-Beer.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRITA

Com o intuito de comparar a eficiência da pirita (bruta e purificada) nos processos adsorção e Fenton, em batelada, foram realizados ensaios de adsorção e Fenton variando-se a massa de pirita CP 40 e PB numa razão entre 0,5 e 5 g de amostra por litro de solução. Posteriormente, os resultados dos dois processos foram comparados através dos percentuais de remoção de cor. Em virtude dos resultados obtidos, conforme será apresentado mais detalhadamente no Capítulo 5, optou-se por dar sequência aos ensaios utilizando o processo Fenton.

##### **4.4.1 Efeito da concentração de pirita no processo adsorção**

Os ensaios foram conduzidos em batelada, em dois pHs, um acima e um abaixo do ponto de carga zero das piritas. Alíquotas de 50 mL de solução aquosa do corante Azul 21 com concentração de 200 mg/L e pHs 4,7 e 3, ajustados utilizando soluções de HNO<sub>3</sub> 0,1 M e NaOH 0,1 M, foram transferidas para Erlenmeyers de 100 mL contendo diferentes concentrações de CP 40 (0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 e 5 g/L). O mesmo

procedimento foi realizado para a amostra de PB. As misturas foram mantidas sob agitação de 120 rpm durante 24 h, a temperatura ambiente.

Com o fim dos ensaios, as amostras foram filtradas, com papel filtro quantitativo de filtração lenta, para remover a pirita e a cor residual foi analisada por espectroscopia UV/VIS.

#### **4.4.2 Efeito da concentração de pirita no processo Fenton**

Na solução de corante Azul 21 com concentração de 200 mg/L e pH 3,4, ajustado com soluções de HNO<sub>3</sub> e NaOH 0,1 M, foi adicionado o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20% na concentração de 2 g/L. Em seguida, alíquotas de 50 mL de solução aquosa do corante Azul 21 foram transferidas para Erlenmeyers de 100 mL contendo diferentes concentrações de pirita (0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 e 5 g/L).

As misturas foram cobertas com papel alumínio, a fim de evitar interferência de uma possível degradação do corante pela luz, e mantidas a temperatura ambiente, sob agitação de 120 rpm durante 24 h. Com o fim do ensaio, as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo de filtração lenta para remover a pirita e tiveram seu pH elevado para valores entre 7 e 8 utilizando a solução NaOH 0,1 M, a fim de precipitar o ferro em solução e interromper a reação.

Após isso, as amostras foram novamente filtradas em com papel filtro quantitativo de filtração lenta para remover o ferro precipitado e a cor residual foi analisada por espectroscopia UV/VIS. Este ensaio foi realizado para ambas as amostras.

### **4.5 PROCESSO FENTON**

#### **4.5.1 Efeito da concentração peróxido de hidrogênio**

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na reação Fenton foi investigada, em ensaios em batelada, variando-se a concentração de peróxido em solução de 0,1 a 5 g/L.

Na solução de corante Azul 21 com concentração de 200 mg/L e pH 3,4, foi adicionado o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20% nas concentrações a serem estudadas e a massa de pirita

ótima, determinada no ensaio anterior de pirita ideal. As amostras foram cobertas com papel alumínio, mantidas a temperatura ambiente sob agitação de 120 rpm durante 24 h. Com o fim do ensaio, as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo de filtração lenta para remover a pirita e tiveram seu pH elevado para valores entre 7 e 8 utilizando a solução NaOH 0,1 M, a fim de precipitar o ferro em solução e interromper a reação. Após isso, as amostras foram novamente filtradas em com papel filtro quantitativo de filtração lenta para remover o ferro precipitado e a cor residual foi analisada por espectroscopia UV/VIS. Este ensaio foi realizado para ambas as amostras.

#### **4.5.2 Efeito do pH**

O efeito do pH da solução na reação Fenton foi investigada, em ensaios em batelada, ajustando-se o valor do pH da solução entre 2 e 8.

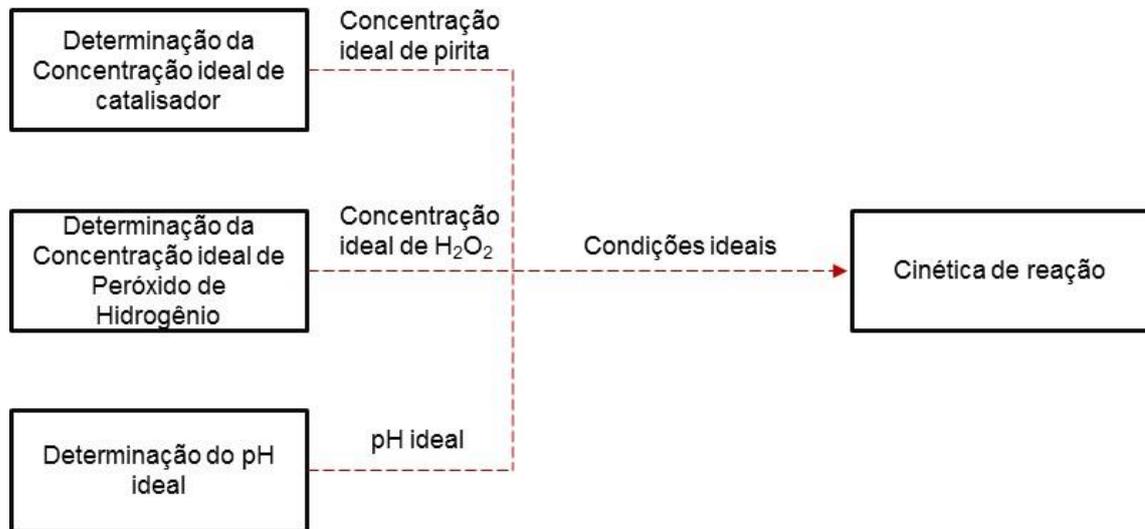
Na solução de corante Azul 21 com concentração de 200 mg/L, definidas as concentrações ótimas de peróxido de hidrogênio e massa de pirita, o pH foi ajustado conforme a ser estudado com soluções de HNO<sub>3</sub> e NaOH 0,1 M.

As amostras foram cobertas com papel alumínio, mantidas a temperatura ambiente sob agitação de 120 rpm durante 24 h. Com o fim do ensaio, as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo de filtração lenta para remover a pirita e tiveram seu pH elevado para valores entre 7 e 8 utilizando a solução NaOH 0,1 M, a fim de precipitar o ferro em solução e interromper a reação. Após isso, as amostras foram novamente filtradas em com papel filtro quantitativo de filtração lenta para remover o ferro precipitado e a cor residual foi analisada por espectroscopia UV/VIS. Este ensaio foi realizado para ambas as amostras.

#### **4.5.3 Cinética de reação Fenton**

Determinadas as condições ideais de concentração de catalisador, concentração de peróxido e pH para as amostras de CP 40 e PB, conforme apresentado na Figura 6, foi possível realizar ensaios cinéticos de reação Fenton.

Figura 6 - Diagrama de ensaios do processo Fenton



Fonte: Autora (2017).

Os ensaios foram conduzidos em batelada, onde uma solução de corante Azul 21 de 200 mg/L, com o pH ideal ajustado e concentração ideal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionada em frascos de Erlenmeyer contendo a massa pré-definida de pirita. Para cada amostra de pirita (CP 40 e PB) foram realizados ensaios em 18 tempos diferentes, de 10 minutos até 24 horas, submetidos a agitação constante de 120 rpm a temperatura ambiente. Após o intervalo de tempo pré-definido, as amostras (uma de CP 40 e uma de PB) eram retiradas da agitação, filtradas para encerrar o contato com a fonte de ferro (pirita) e o valor do pH da solução era elevado a valores entre 7 e 8.

Para finalizar, as amostras foram novamente filtradas, a fim de remover o ferro precipitado, e analisadas por espectroscopia UV/VIS.

#### 4.5.4 Identificação do tipo de reação

A fim de identificar o tipo de reação predominante no processo Fenton em ambos catalisadores, 0,5 g/L de cada amostra de pirita foram submetidas a agitação em solução de corante com concentração de 200 mg/L fortemente ácida, pH 2,58, durante 24 horas, a fim de lixiviar o ferro presente no catalisador.

Após isso, a pirita foi filtrada, e à fase líquida foi adicionado peróxido de hidrogênio na concentração de 2 g/L. As amostras foram cobertas com papel alumínio,

mantidas a temperatura ambiente sob agitação de 120 rpm durante 4 h. Com o fim do ensaio, as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo de filtração lenta e a cor residual foi analisada por espectroscopia UV/VIS. Este ensaio foi realizado para ambas as amostras.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA APÓS PROCESSO FENTON

As soluções submetidas ao processo Fenton, utilizando a pirita como fonte de ferro, foram caracterizadas quanto a presença de metais dissolvidos ferro, chumbo, manganês e alumínio e enxofre na forma de sulfatos dissolvidos. Para este ensaio, as soluções tratadas com a pirita não tiveram seu pH elevado, a fim de manter os metais lixiviados em solução e poder quantificá-los.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Águas, do Parque Científico e Tecnológico – IPARQUE.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PIRITA

#### 5.1.1 Caracterização textural

As amostras de pirita tiveram sua área específica e volume de poros mensurados pelo método BET e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização textural das piritas CP 40 e PB

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
CP 40	2,371	0,005653
PB	12,655	0,02646

Fonte: Autora (2017).

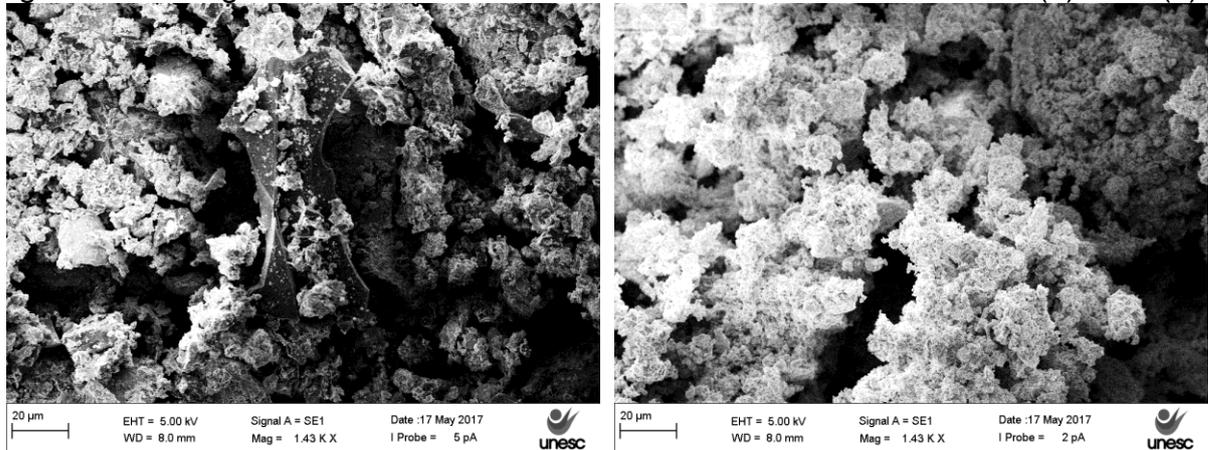
Com os resultados obtidos, observa-se que a tanto a área superficial, quanto o volume de poros da pirita purificada é em torno de cinco vezes maior que a da CP 40, que pode ser justificado pela menor granulometria da PB, ou ainda pelo processo de purificação a qual foi submetida. Com esse resultado, é possível inferir que a PB possui maior capacidade adsorptiva, visto que a maior área superficial favorece o processo de adsorção já que para este processo, este parâmetro que deve ser considerado.

No entanto, apesar desta diferença, é possível inferir que ambas as amostras apresentam baixas áreas superficiais específicas, o que indica baixa capacidade adsorptiva se comparadas, por exemplo, ao carvão ativado, que é o adsorvente mais utilizado, com área superficial interna entre 500 e 1500 m<sup>2</sup>/g (CECHINEL, 2013). Além disso, o baixo volume de poros implica no impedimento do acesso dos componentes em solução as cavidades da pirita, o que desfavorece tanto o processo adsorptivo, quanto o Fenton heterogêneo (TABET et al., 2006).

#### 5.1.2 Caracterização morfológica

A superfície das amostras de pirita foi analisada no MEV e as micrografias com aumento de 1430 vezes são mostradas na Figura 7.

Figura 7 – Micrografias com aumento de 1430 vezes das amostras CP 40 (a) e PB (b).



(a)

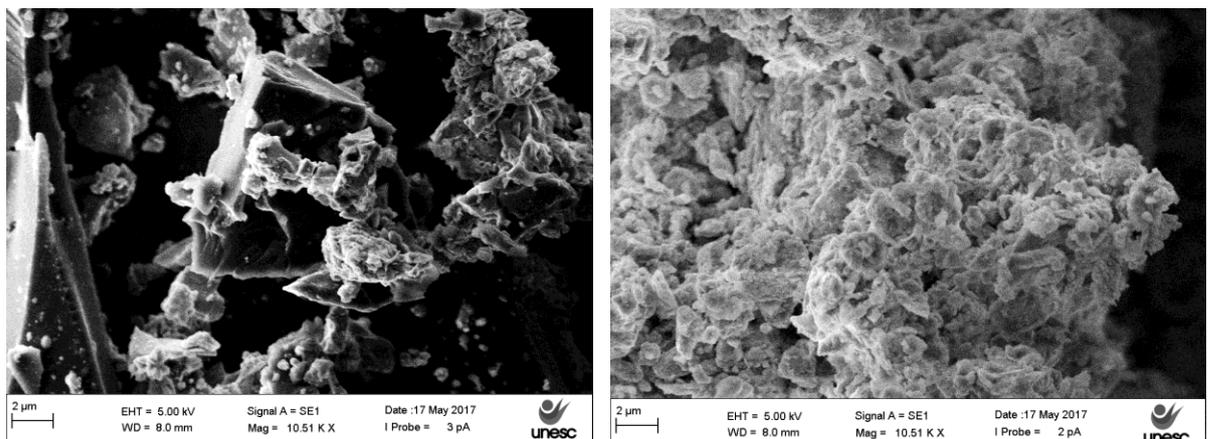
(b)

Fonte: Autora (2017).

Na Figura 7 observa-se na superfície de ambas as amostras estruturas bastante semelhantes. No entanto, enquanto a amostra de PB tem sua purificação observada pela superfície mais homogênea apresentada, a CP 40 possui componentes de estruturas distintas do restante da superfície, mostrando ser um material heterogêneo, conforme pode ser observado no centro da Figura 7a.

A Figura 8 apresenta as micrografias das amostras de CP 40 e PB, com aumento de 10510 x no centro e na lateral direita, respectivamente.

Figura 8 - Micrografias com aumento de 10510 x de CP 40 (a) e PB (b).



(a)

(b)

Fonte: Autora (2017).

Na região central da Figura 8a é possível verificar a existência de um componente distinto do restante da estrutura, com superfície lisa e cantos com características quebradiças, demonstrando ser um material frágil. De acordo com análises no MEV realizadas por outros autores, foi possível verificar que esta estrutura se assemelha a de quartzo. A Figura 8b, por sua vez, novamente comprova a existência de uma estrutura homogênea, negligenciando a presença de possíveis impurezas.

Pode-se perceber também que a pirita PB possui condutividade superior à CP 40 devido ao menor brilho em sua superfície, que indica menor concentração de elétrons, fato comprovado pelos estudos de Oliveira, (2016), no qual o aumento da pureza da pirita resultou no aumento da condutividade comparado com o material *in natura*.

### 5.1.3 Caracterização química

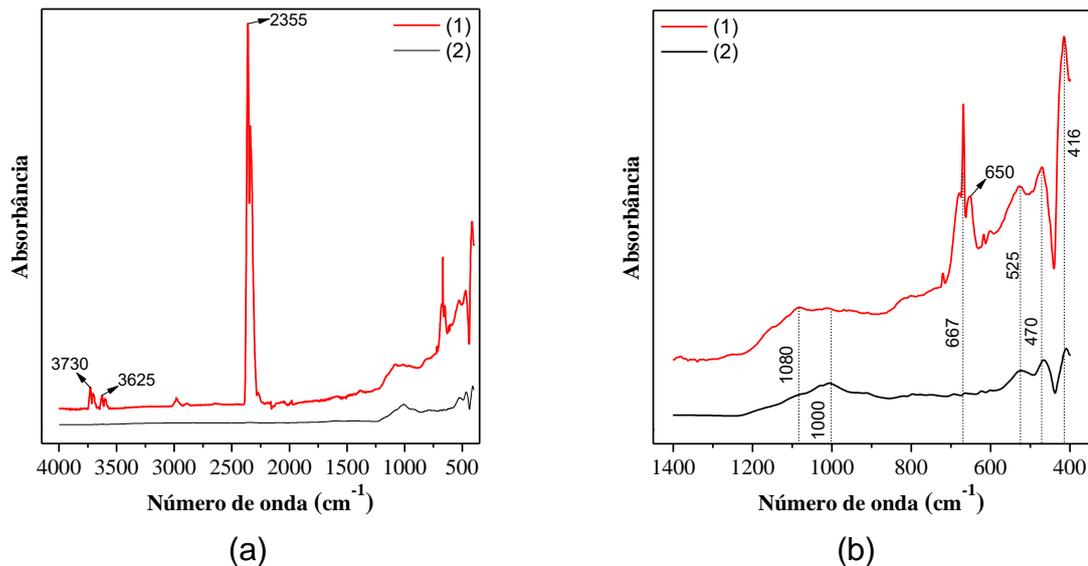
O ferro total presente nas amostras de pirita foi quantificado por digestão das amostras, com resultados iguais a 259,5 mg/g e 154,4 mg/g para as piritas PB e CP 40, respectivamente, o que representa um teor de ferro de 26 % e 15 %. É possível observar que a pirita purificada possui maior teor de ferro que a *in natura*, o que já era esperado, visto que a pirita PB passou por um processo de purificação.

Foram realizados ensaios de espectrometria de infravermelho a fim de determinar os grupos funcionais existentes nas amostras de pirita. A análise por FTIR das amostras é apresentada na Figura 9. Na Figura 9a são mostrados os espectros no FTIR na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . (SILVERSTEIN, M. WEBSTER, FRANCIS X. & KIEMLE, 2005) indica a absorção característica do grupo O-H na região entre 3700 e 3584  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser visto nos picos 3730 e 3625  $\text{cm}^{-1}$  da pirita CP 40.

Segundo Silverstein, M. Webster, Francis X. Kiemle (2005), a absorção na região de 2350  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de estiramento assimétrico de  $\text{CO}_2$ . Desta forma, o pico de 2355  $\text{cm}^{-1}$  observado no ensaio da CP40 pode ser atribuído a presença dessa molécula na superfície da pirita. Esse fenômeno é explicado pela adsorção de moléculas gasosas para a superfície sólida, caracterizando uma reação de superfície em fase heterogênea (TURNS, 2013).

Na Figura 9b são mostrados os espectros no FTIR na região de 400 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  a fim de facilitar a visualização dos picos nessa região.

Figura 9 – FTIR das amostras de CP 40 (1) e PB (2) para a região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  (a) e para a região entre 400 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  (b).



Fonte: Autora (2017).

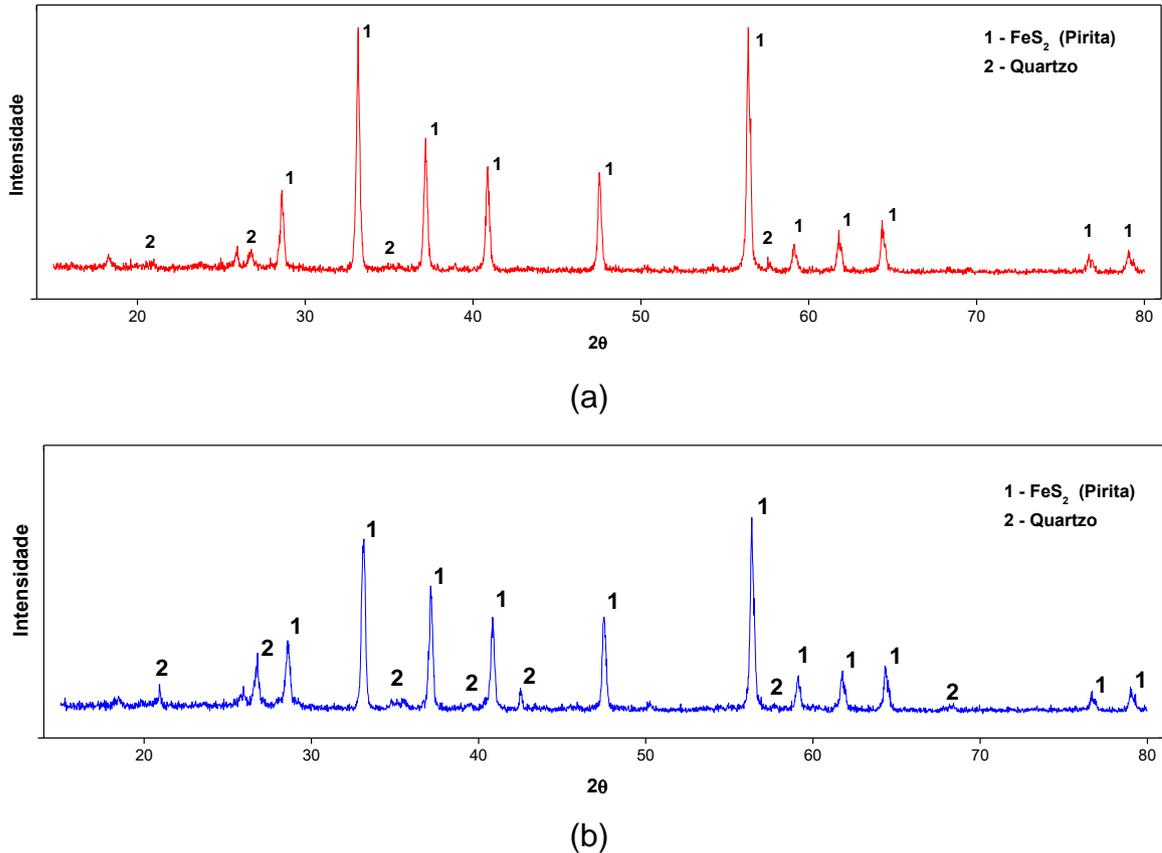
Dunn, Gong & Shi, (1993)), aponta a região de absorção característica da pirita em 422  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser visto no pico de 416  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de CP 40 e PB.

Os espectros infravermelhos entre 470  $\text{cm}^{-1}$  e 1080  $\text{cm}^{-1}$  podem ser classificados em quatro bandas características com referência aos espectros de quartzo padrão. As bandas na faixa entre 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração de estiramento assimétrico dos grupos Si-O, ao estiramento simétrico a 800 e 780  $\text{cm}^{-1}$  e ao modo assimétrico de flexão de Si-O a 525 e 470  $\text{cm}^{-1}$  (SAIKIA; PARTHASARATHY; SARMAH, 2008).

Segundo Dunn, Gong & Shi, (1992), os picos de absorbância nas regiões de 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  e de 500  $\text{cm}^{-1}$  a 700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à absorção característica dos picos de sulfatos de ferro. Desta forma, é possível inferir que os picos de 650  $\text{cm}^{-1}$  e 667  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que são encontrados apenas nas amostras de CP 40, indicam a presença de sulfato de ferro, visto que a amostra de PB não possui esse componente devido ao processo de purificação a qual foi submetida.

Foram realizados ensaios de Difração de Raios X, com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de pirita. A Figura 10 apresenta os resultados de DRX das amostras CP 40 e PB.

Figura 10 – Resultados dos ensaios de DRX para as amostras CP 40 (a) e PB (b)



Fonte: Autora (2017).

Os gráficos de DRX confirmam a presença da pirita, indicada nos pico com número 1, e quartzo, indicada nos pico com número 2, como componentes majoritários em ambas as amostras. Esse resultado comprova as análises realizadas no MEV e FTIR.

#### 5.1.4 Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

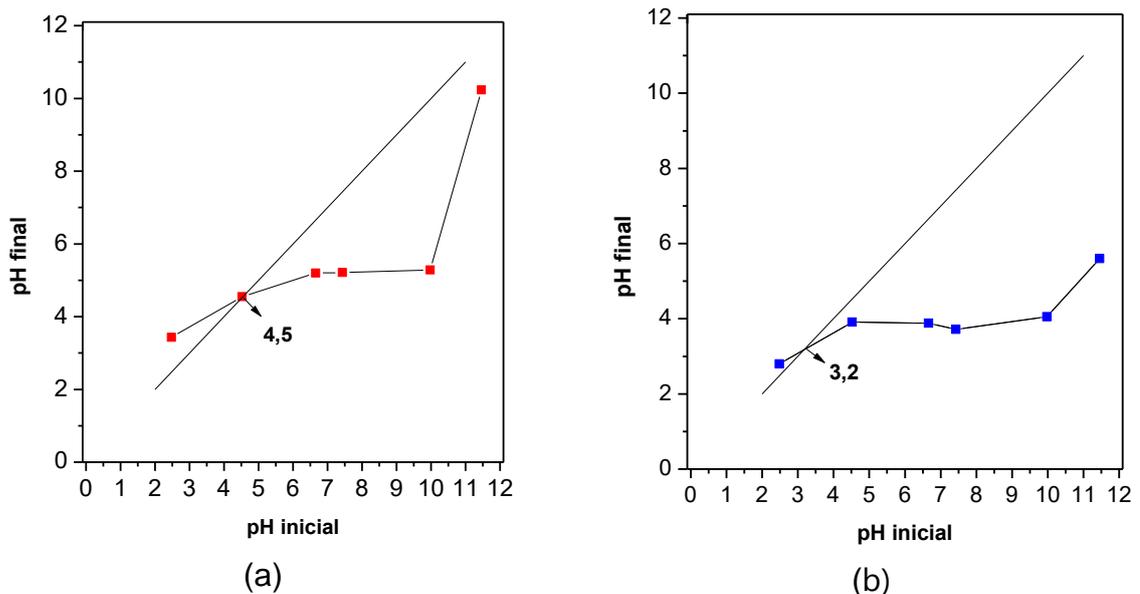
O pH de ponto de carga zero é o pH no qual a carga superficial do material é zero, isso porque o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo, tornando a superfície neutra. O pH<sub>PCZ</sub> é importante em ensaios adsorptivos, pois a adsorção de

cátions é beneficiada em pH maior que o  $pH_{PCZ}$ , enquanto que a adsorção de ânions é beneficiada em pH menor que o  $pH_{PCZ}$  (CECHINEL, 2013; YAGUB et al., 2014).

Neste contexto, é interessante comentar sobre o potencial zeta das suspensões, que indica o grau de repulsão entre partículas com cargas similares em uma dispersão coloidal e ajuda a determinar a estabilidade da mesma (NGULUBE et al., 2017).

Os pontos de carga zero obtidos experimentalmente para as amostras de CP 40 e PB foram 4,5 e 3,2, respectivamente, conforme observado na Figura 11. Na literatura, estudos reportam que pontos de carga zero de piritas pode variar entre 1,7 a 6 (DHANASEKARA et al., 2015; VIGDERGAUZ, 2003).

Figura 11 - Curva de pH de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) das amostras de pirita CP 40 (a) e PB (b)



Fonte: Autora (2017).

Para a amostra de CP, observa-se que em pH acima de 4,5 a carga superficial é predominantemente negativa, por outro lado em pH inferior a 4,5, a carga superficial é predominantemente positiva. A mesma análise pode ser realizada para a amostra de PB, em que em pH acima de 3,2 a carga superficial é negativa, e em pH inferior a 3,2, a carga superficial é positiva.

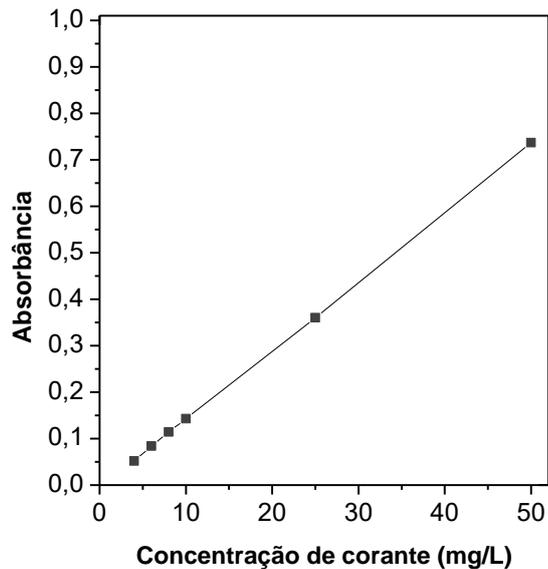
Para ensaios adsortivos isso significa que, para as amostras de CP e PB, em pH superior a 4,5 e 3,2, respectivamente, a adsorção de cátions é favorecida. Por outro lado, em pH inferior a 4,5 e 3,2, respectivamente, a adsorção de ânions é

favorecida. Como o corante Azul 21 tem caráter aniônico, a adsorção é favorecida a pH menor que o  $pH_{PCZ}$ . A reações Fenton, por sua vez, é favorecida em baixos pHs, a fim de evitar a precipitação do ferro.

## 5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AZUL 21

Para os experimentos de adsorção e reação Fenton, foi construída uma curva de calibração de absorbância em função da concentração de corante, conforme Figura 12. O comprimento de onda usado para leitura foi de 626 nm, obtido através da varredura realizada na região do UV visível. Ter uma curva de calibração do corante é importante, pois possibilita conhecer a concentração residual de corante em solução após os ensaios de remoção de cor.

Figura 12 - Curva de calibração do corante Azul 21



Fonte: Autora (2017).

A equação da reta obtida pela curva de calibração é mostrada na Equação 2, com  $R^2$  de 0,9999.

$$\text{Abs} = 0,014C - 0,006 \quad (2)$$

onde Abs é a absorvância do corante medida no espectrofotômetro e C é a concentração de corante na fase fluida (mg/L).

Para os dados obtidos, foi determinada a incerteza associada aos parâmetros da regressão linear, através do parâmetro de limite de detecção. O limite de detecção indica qual a menor quantidade identificável de um determinado componente em condições experimentais, ou seja, a primeira concentração em que é obtido um sinal diferente do sinal "branco". É usual calcular o limite de detecção obtendo-se a absorvância limite pela curva de calibração (GONÇALVES, 2001; MILLER& MILLER, 2010), conforme Equação 3.

$$Abs_{limite} = a + 3.SB \quad (3)$$

em que a é o valor da ordenada na origem da curva de calibração e SB é o desvio residual (VILAR, 2006), obtido pela Equação 4.

$$SB = \sqrt{\sum_i \frac{(Abs_i^{Cal} - Abs_i^{exp})^2}{n-2}} \quad (4)$$

Em que  $Abs_i^{exp}$  é a absorvância obtida experimentalmente,  $Abs_i^{Cal}$  é a absorvância calculada pela equação da reta e  $n$  é o número de pontos.

Para a curva de calibração mostrada na Figura 12, a absorvância limite obtida é 0,00104 e o limite de detecção é 0,49 mg/L.

### 5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRITA

#### 5.3.1 Efeito da concentração de pirita no processo adsortivo

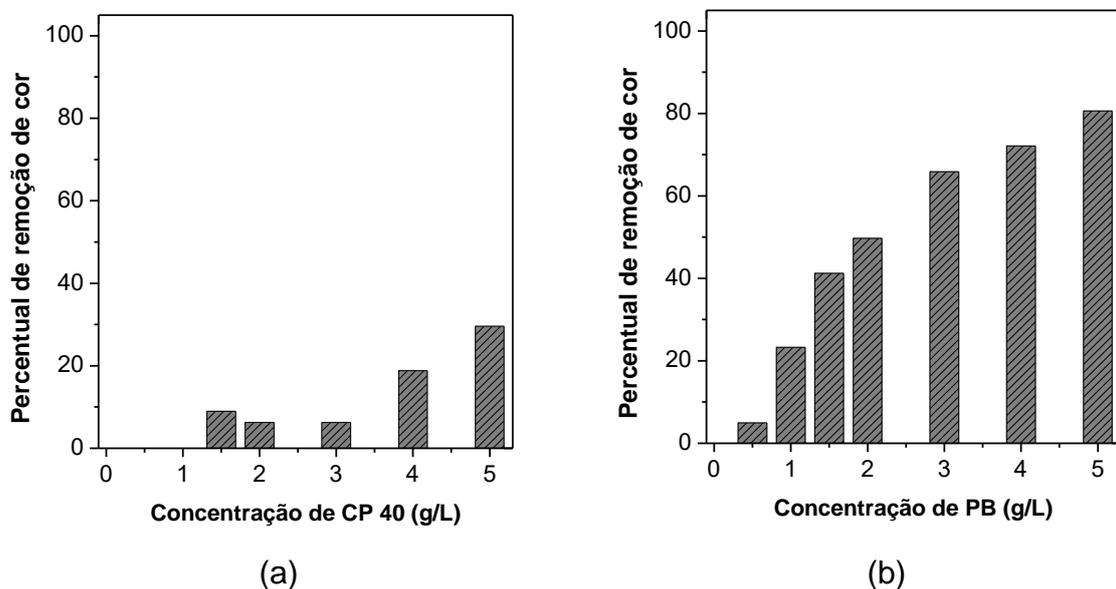
No processo adsortivo, as capacidades de remoção de cor das piritas CP 40 e PB foram investigadas em dois pHs, 4,7 e 3, escolhidos por serem acima e abaixo, respectivamente, do ponto de carga zero das duas amostras. O melhor resultado foi comparado ao obtido com a reação Fenton.

O pH 4,7 é considerado uma condição não ideal, pois está acima do ponto de carga zero de ambos adsorventes estudados, o que favorece a adsorção de

compostos catiônicos, quando o corante utilizado é aniônico. Os percentuais de remoção de corante para este pH são mostrados na Figura 13.

Para ambos adsorventes estudados, o aumento da concentração implica diretamente na melhora de remoção de corante. No entanto, enquanto para PB, obteve-se um percentual de 80% em 5 g/L, a remoção para a CP 40 não ultrapassou os 30% para a mesma concentração de pirita.

Figura 13 - Percentual de remoção de cor em função da concentração de pirita por processo adsortivo para CP 40 (a) e PB (b) em pH 4,7.



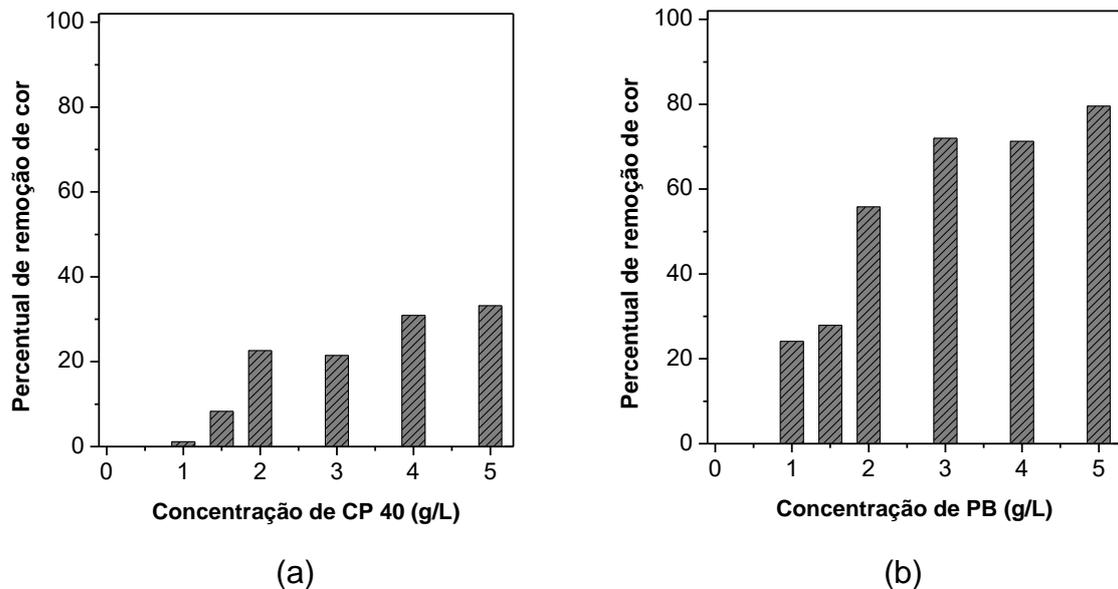
Fonte: Autora (2017).

O pH 3, por sua vez, foi considerado como sendo ideal para ambos adsorventes, por ser inferior ao ponto de carga zero, indicando que a carga superficial é predominantemente positiva, o que favorece a adsorção de compostos aniônicos dissolvidos, que é o caso do corante utilizado. Os percentuais de remoção para o pH 3, são mostrados na Figura 14.

É possível observar que o perfil de remoção obtido em pH 3 é muito semelhante ao obtido para 4,7. Para o adsorvente CP 40, houve melhora no desempenho do processo adsortivo, ultrapassando os 30% de remoção na maior concentração. No entanto, o valor ainda é considerado baixo para aplicação em escala industrial. Para a pirita PB, os percentuais foram semelhantes ao ensaio anterior, sem mudanças significativas.

As capacidades adsorptivas obtidas para ambos os pHs estudados são apresentadas na Tabela 7.

Figura 14 - Percentual de remoção de cor em função da concentração de pirita por processo adsorptivo para CP 40 (a) e PB (b) em pH 3,0.



Fonte: Autora (2017).

Tabela 7 - Capacidades adsorptivas em diferentes concentrações de CP 40 e PB para pH 4,7 e 3,0.

Concentração (g/L)	Capacidade adsorptiva (mg/g)			
	CP 40		PB	
	pH 4,7	pH 3,0	pH 4,7	pH 3,0
1	0,0	2,0	35,1	43,1
1,5	9,0	9,9	41,2	33,4
2	4,7	20,0	37,4	47,5
3	3,1	12,7	32,9	42,4
4	7,1	13,8	27,0	31,8
5	8,9	11,8	24,2	28,4

Fonte: Autora (2017).

É possível observar que o tanto em pH 4,7 quanto em pH 3, para ambos adsorventes estudados, o aumento da concentração não significa melhoraria a capacidade adsorptiva. Isto porque a concentração de corante em solução é a mesma para todos os pontos e o incremento na disponibilidade de adsorvente implica no

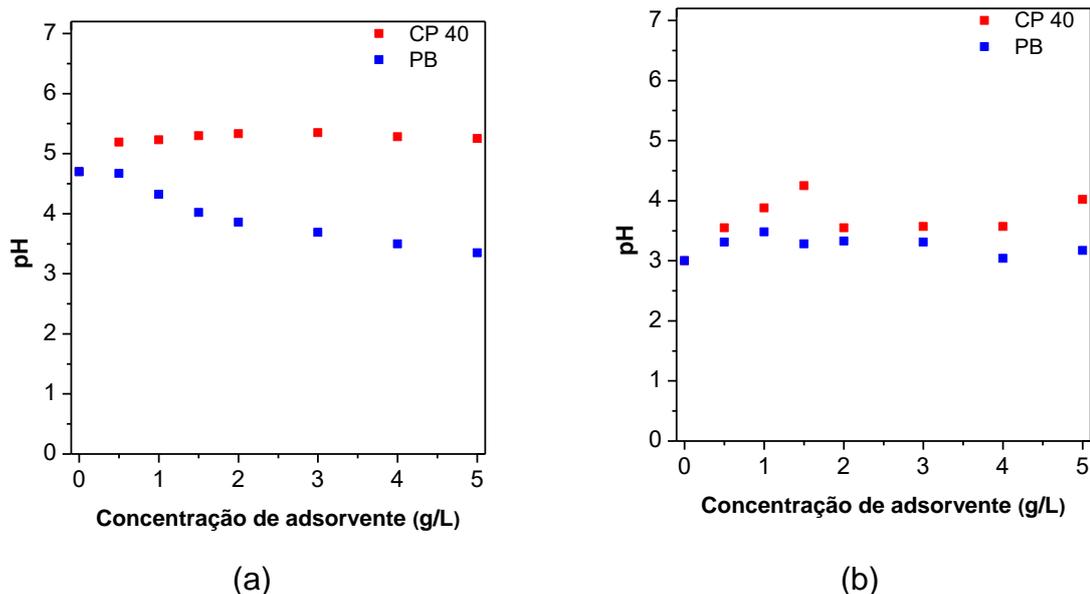
aumento da quantidade de sítios, que por não serem preenchidos tornam-se inúteis à remoção de cor, diminuindo a capacidade adsortiva. Nesse sentido, as capacidades adsortivas nas concentrações de 0,5 g/L de adsorvente não foram mostradas por terem sido desprezíveis.

A diminuição do pH, tanto para CP 40 quanto para PB, resultou no aumento da capacidade adsortiva em praticamente todas as concentrações estudadas, conforme esperado, com exceção da amostra de 1,5 g/L de PB, que diferiu do comportamento do restante dos pontos, provavelmente devido a erro experimental. Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos de Longhinotti et al., (1998), em que a capacidade de adsorção de corantes aniônicos em meio ácido era maior.

Como destaque, pode-se citar a concentração de 2 g/L de adsorvente, em que obteve-se o melhor desempenho de adsorção tanto na amostra CP 40 quanto na PB, resultando em 20 e 47,5 mg/g, respectivamente. Esses dados confirmam o que havia sido suposto anteriormente a partir dos resultados de área superficial por BET, em que a pirita PB possui maior área superficial e, conseqüentemente, maior desempenho quando comparada à CP 40. No entanto, ambas as amostras apresentaram baixa capacidade na remoção de cor.

O perfil de pH final das amostras submetidas a ensaios adsortivos em pH inicial de 4,7 e 3 para ambas as amostras é apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Perfil de pH após ensaios adsortivos em pH inicial de (a) 4,7 e (b) 3,0.



Fonte: Autora (2017).

Na Figura 15a é possível observar que, para ambos os adsorventes estudados, houve uma tendência do pH em se aproximar do valor de ponto de carga zero, que é 4,5 e 3,2 para CP 40 e PB, respectivamente.

Além disso, a amostra de CP 40 teve aumento no pH, mostrando que há competição dos íons  $H^+$  presentes em solução com os ânions do corante pelos sítios de ligação. Isso é devido pelo fato de que a protonação dos grupos da superfície, ao mesmo tempo que torna a carga superficial positiva e atrai os ânions para a superfície, dificulta o processo de adsorção pela competição com íons  $H^+$  (JORDÃO et al., 2000).

No entanto, para a amostra PB ocorreu o contrário, ou seja, houve a redução do pH. Com isso é possível inferir que a pirita purificada possui maior afinidade com o corante do que com  $H^+$ , pois além de não ter adsorvido esse componente, evidenciado pela redução de pH, apresentou maior desempenho na adsorção de corante, conforme comparação mostrada nas Figuras 13 e 14.

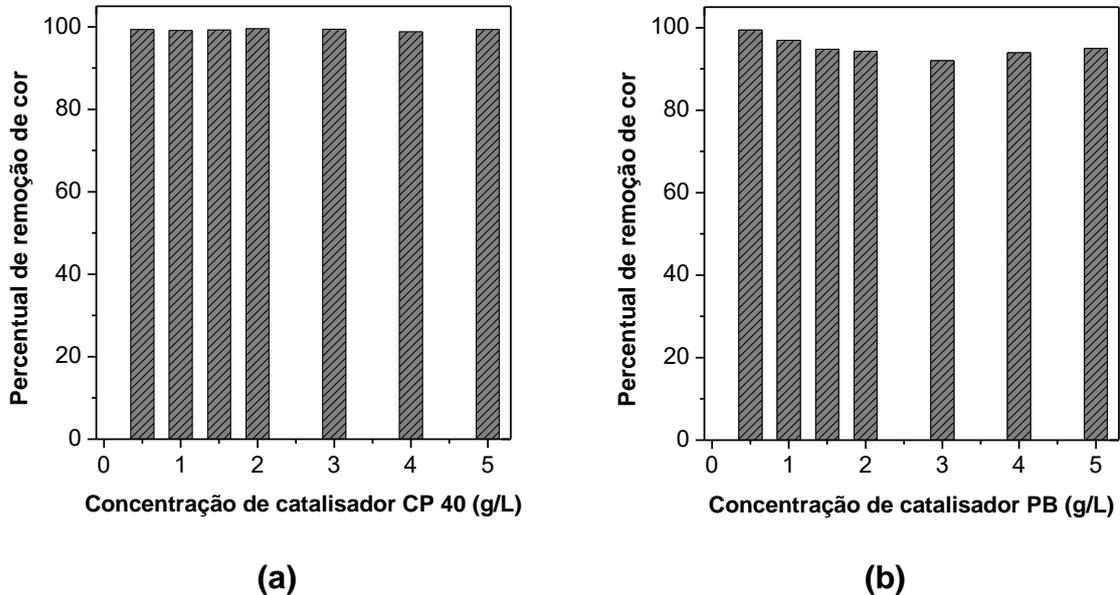
Pela Figura 15b observa-se que o comportamento do pH final da solução tratada com a pirita CP 40 é semelhante a descrita anteriormente. Para a PB, no entanto, observa-se um aumento de pH, não observado na situação anterior. Isso pode ser explicado pela maior disponibilidade de  $H^+$  em solução, o que implica na intensificação da competição entre  $H^+$  com o corante durante o processo de adsorção.

### **5.3.2 Efeito da concentração de pirita no processo Fenton**

Diferentes concentrações das amostras de pirita (CP 40 e PB) foram investigadas em pH 3,4 para a degradação do corante azul 21 em reações Fenton. As concentrações dos catalisadores variaram de 0,5 até 5 g/L. Os percentuais de remoção em função da concentração de catalisador são mostrados na Figura 16.

Na Figura 16a é possível observar que os percentuais de degradação de cor utilizando a pirita CP 40 variaram entre 99,1% e 99,5%, não apresentando diferenças significativas com a variação da massa de sólido, o que comprova a capacidade da pirita CP 40 como catalisador para esse processo em todas as concentrações estudadas. Na Figura 16b, por sua vez, os percentuais de degradação de cor variaram de 91,98% a 99,4%. Apesar de os resultados apresentados serem inferiores aos obtidos para a amostra CP 40, ainda são satisfatórios e comprovam a capacidade da PB como catalisador da reação Fenton.

Figura 16 - Percentual de remoção de cor por processo Fenton utilizando as piritas CP 40 (a) e PB (b).



Fonte: Autora (2017).

A menor eficiência do processo Fenton usando a pirita PB comparado à CP 40 pode ser atribuída à maior concentração de ferro existente no catalisador PB, conforme exposto na caracterização química da pirita, item 5.1.3, que torna razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  inferior a ideal. Isso explica o motivo de a concentração de 0,5 g/L, com menor disponibilidade de  $\text{Fe}^{2+}$  e consequentemente maior razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (21,9) ter apresentado melhor desempenho. Para o ensaio com a pirita CP 40 na mesma condição de concentração (0,5 g/L), a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ideal obtida foi de 36,8.

A elevada eficiência da reação Fenton para o catalisador CP 40 em todas as concentrações indica que o percentual de ferro presente na amostra favorece a relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, a maior eficiência do processo para a pirita CP 40 comparado a PB, pode ser um indicativo da ocorrência de reação Fenton em fase homogênea que facilita o contato dos cátions  $\text{Fe}^{2+}$  com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em fase líquida.

### 5.3.3 Comparação dos processos de remoção de cor

Comparando-se os melhores resultados de remoção de cor obtidos por adsorção em pH 3 e os resultados obtidos pelo processo Fenton, para ambas as piritas estudadas, as seguintes discussões são obtidas:

1) Para a pirita CP 40, conforme observado nas Figuras 14a e 16a, a diferença entre os percentuais de remoção de cor obtidos para todas as concentrações estudadas é significativa, pois enquanto no processo de adsorção os percentuais de remoção de cor não alcançaram 40 %, na reação Fenton, para todas as concentrações estudadas, esse percentual foi muito próximo a 100 %.

2) Para a pirita PB, apesar de ter apresentado desempenho superior à CP 40 no processo de remoção de cor por adsorção, com o melhor resultado em aproximadamente 80 %, a capacidade de remoção de cor ainda foi inferior a reação Fenton, que atingiu percentuais superiores a 90% para todas as concentrações estudadas.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que para essa situação específica, (pH da solução, granulometria do adsorvente, concentração de corante e concentração de sólidos) o processo adsorptivo não se mostrou eficaz. Desta forma, optou-se por prosseguir com os ensaios de remoção de cor apenas com o processo Fenton.

### 5.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PARA O PROCESSO FENTON

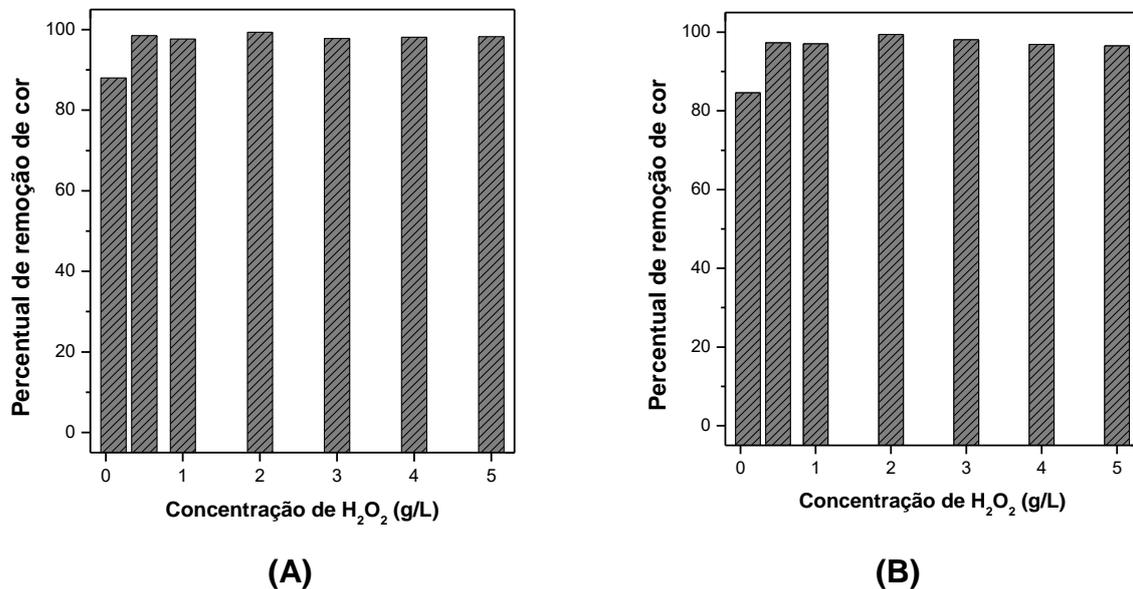
Diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram investigadas em pH 3,6 para a degradação do corante azul 21. As concentrações de peróxido variaram de 0,1 até 5 g/L. Os percentuais de remoção em função da concentração de peróxido de hidrogênio são mostradas na Figura 17

Na Figura 17a, observa-se que os percentuais de remoção obtidos variaram entre 88 % para 0,1 g/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 99,4 % para 2 g/L. Para a maior concentração de peróxido de hidrogênio (5 g/L), obteve-se um percentual de remoção de 98,3 %.

Apesar de todos os resultados obtidos serem considerados satisfatórios, a maior degradação de corante foi obtida em concentração intermediária aos limites

testados (2 g/L), mostrando que, na faixa de concentração estudada, esse valor representa o valor ótimo. Esse resultado pode ser explicado pela razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , no qual a quantidade  $\text{Fe}^{2+}$  presente na solução, característica intrínseca do catalisador, associada à concentração de 2 g/L de peróxido de hidrogênio, fornecem à reação Fenton a proporção ideal para que a degradação do corante ocorra de forma otimizada, que neste caso é de 36,2.

Figura 17- Efeito da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no percentual de remoção de cor por processo Fenton usando as piritas CP 40 (a) e PB (b).



Fonte: Autora (2017).

Para a faixa de concentração estudada, é possível inferir que concentrações abaixo de 2 g/L se distanciam da razão ideal, pois não representa o melhor desempenho do processo. Destaca-se o limite inferior analisado, concentração de 0,1 g/L, que representa uma razão molar de 1,85, e comprova a importância da proporção  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ .

Na Figura 17b, observa-se que a pirita PB apresentou o mesmo comportamento apresentado pelos ensaios realizados com a CP 40. Os percentuais de remoção ficaram entre 84,6 % para 0,1 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 99,4% para 2 g/L, sendo este o maior percentual de remoção, análogo aos ensaios realizados com a pirita CP 40. Para a faixa estudada, a razão molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  da concentração ideal obtida foi de 21,55, enquanto que para o limite inferior analisado, 0,1 g/L, a proporção molar

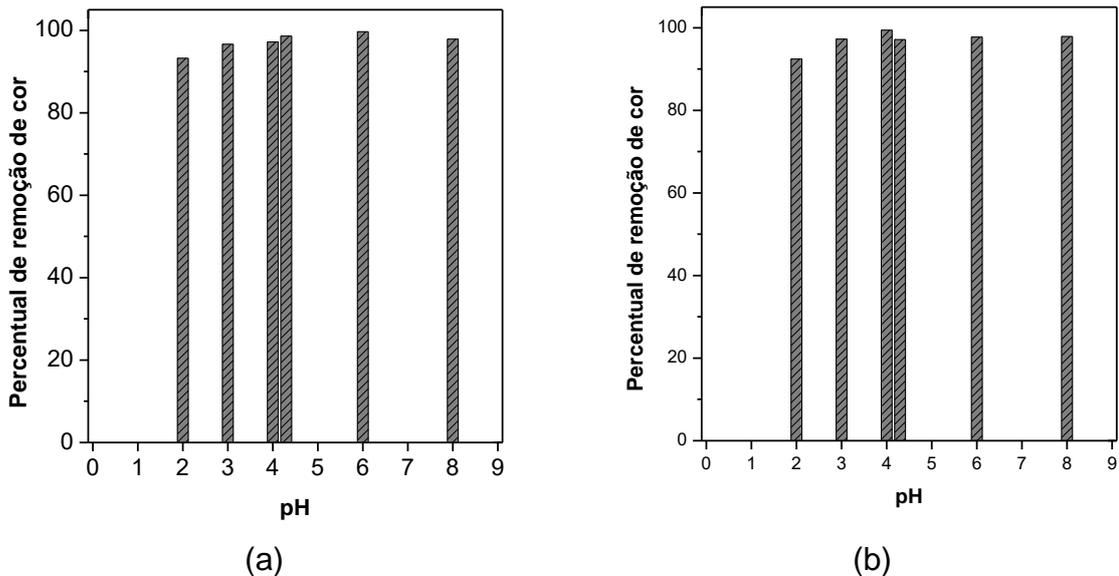
entre peróxido de hidrogênio e Ferro (II) foi 1,1, valor distante da razão ideal obtida e que justifica a diminuição da eficiência do processo.

Ambos os casos comprovam que a concentração de ferro não deve ser superior a de peróxido de hidrogênio. Isto porque o radical hidroxil, remanescente da decomposição do peróxido, é o responsável pela degradação do poluente e limitar a concentração de peróxido de hidrogênio significa limitar a quantidade de radicais hidroxil disponíveis em solução e, conseqüentemente, prejudicar a eficiência do processo.

### 5.5 EFEITO DO PH INICIAL PARA O PROCESSO FENTON

Diferentes pHs foram investigados para a degradação do corante azul 21 em processo Fenton. Foram testados os pHs 2, 3, 4, 4,3 (pH da solução de corante com peróxido de hidrogênio), 6 e 8. Foram utilizadas concentrações de pirita de 0,5 g/L e concentrações de peróxido de hidrogênio de 2 g/L. Os percentuais de remoção em função do pH são mostradas na Figura 18.

Figura 18 – Efeito do pH inicial da solução no percentual de remoção de cor por processo Fenton usando as piritas CP 40 (a) e PB (b).



Fonte: Autora (2017).

Na Figura 18a é possível perceber que em todos os pHs estudados, os resultados foram satisfatórios, acima de 90 %, mostrando que, neste caso, não é necessário que o processo Fenton seja conduzido em condições ácidas. Essa hipótese é comprovada pelo fato de que o maior percentual de degradação de cor obtido foi de 99,6% em pH inicial igual 6.

Além disso, o menor percentual de remoção foi observado em pH 2, 93,2 %, representando uma significativa diferença comparando-se ao melhor resultado obtido. Esse resultado pode ser explicado pelo excesso de íons hidrogênio existente em solução, que reagem com os radicais hidroxil promovendo a formação de H<sub>2</sub>O, de acordo com a Reação 21 (BARBUSIŃSKI; MAJEWSKI, 2003).



Na Figura 18b, o perfil de degradação é análogo ao apresentado pela CP 40, com percentuais superiores a 90%. O maior percentual, neste caso, foi de 99,4% em pH ácido, especificamente em pH 4, que conforme a literatura elucidada para o Fenton clássico. O menor percentual, por sua vez, foi de 92,4%, obtido em pH 2, semelhante ao caso anterior, e justificado também pelo excesso de íons hidrogênio.

É importante destacar que todas as amostras foram submetidas à agitação de 24 horas, o que significa que os percentuais de remoção possam ser inferiores se estudados em tempos menores de reação.

Além disso, observou-se que as formas de precipitação do hidróxido de ferro nas soluções tratadas com as piritas PB e CP 40 foram diferentes. Enquanto que para as amostras tratadas com a PB o precipitado decantou facilmente, nas amostras tratadas com a piritita CP 40 o hidróxido de ferro permaneceu em solução, mas foi removido facilmente por filtração simples. Isso sugere que a quantidade presente de ferro lixiviado nas soluções tratadas com PB é maior do que a quantidade presente nas amostras tratadas com a CP 40, o que está de acordo com a concentração de ferro presente nas amostras.

## 5.6 CINÉTICA DE REAÇÃO PARA O PROCESSO FENTON

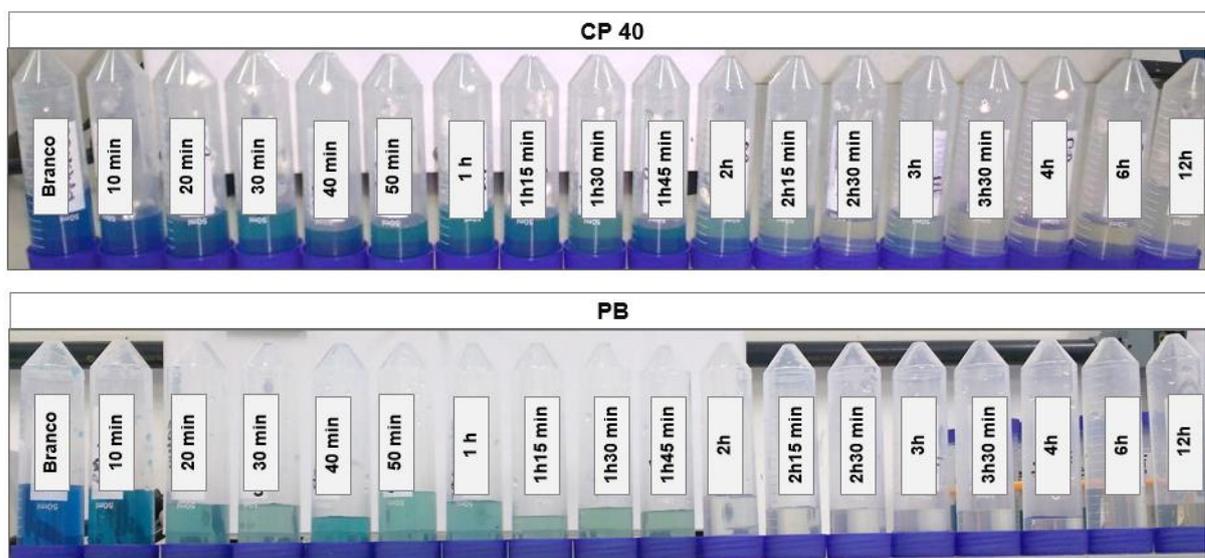
Foram realizados ensaios a fim de investigar o tempo mínimo para a reação Fenton atingir o percentual de remoção de cor máximo. As condições de reação adotadas foram determinadas com base nos resultados apresentados anteriormente. Foi utilizada a melhor condição para degradação do corante estudado quanto à concentração de catalisador (CP 40 e PB) e de peróxido de hidrogênio, 0,5 g/L e 2 g/L, respectivamente.

Com relação ao pH, os ensaios de cinética foram conduzidos no pH da solução de corante com peróxido, a fim de avaliar a eficiência do processo sem adição de reagentes para a correção de pH, visto que essa condição apresentou bom desempenho no ensaio anterior. Além disso, como as condições ácidas favorecem a lixiviação do ferro para a solução, a possibilidade de trabalhar com um pH intermediário, obtendo-se um desempenho elevado, é uma alternativa para minimizar a migração do ferro para o meio e a consequente geração de lodo.

Dois ensaios cinéticos foram realizados: no primeiro ensaio, a leitura da cor residual por espectroscopia de UV-visível foi realizada cinco dias após o fim das análises. No segundo ensaio, por sua vez, a leitura foi realizada imediatamente após a retirada da amostra da mesa agitadora.

As amostras tratadas com CP 40 e PB são mostradas na Figura 19.

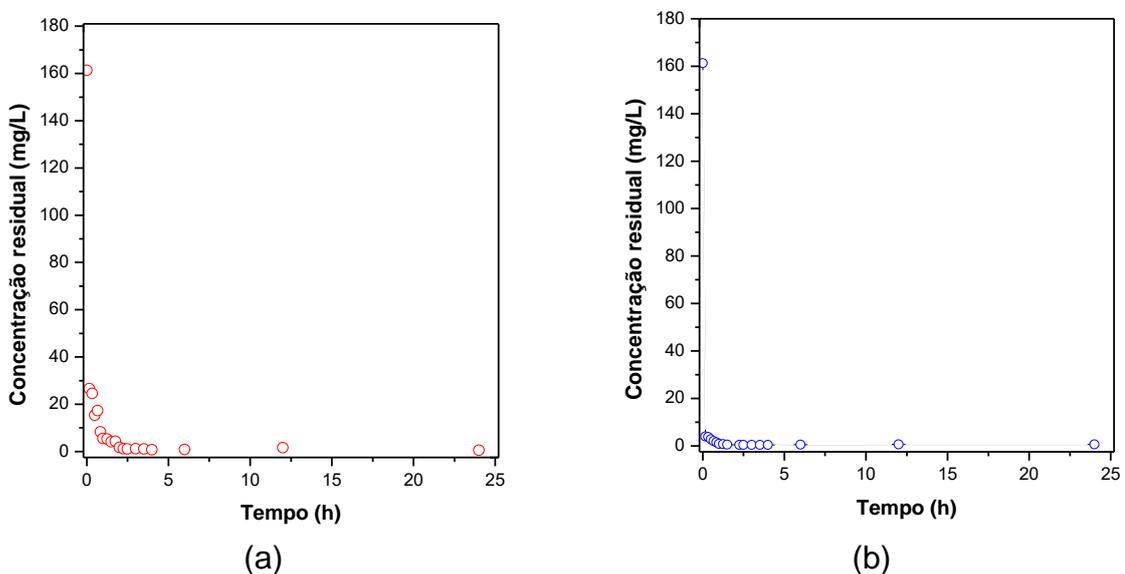
Figura 19 - Cinética de reação Fenton usando as amostras CP 40 e PB.



Fonte: Autora (2017).

É possível observar, através da Figura 19, uma significativa redução de cor a partir de 2,5 h e 2 h para as amostras tratadas com CP 40 e PB, respectivamente. No entanto, a leitura de absorvância após cinco dias não é coerente com o resultado visual observado, que também foi alterado após esse tempo. As concentrações em função do tempo após cinco dias do ensaio, para CP 40 e PB, são mostradas na Figura 20.

Figura 20 - Concentração residual de cor em função do tempo de reação para as amostras tratadas com CP 40 (a) e PB (b): leituras realizadas após cinco dias.



Fonte: Autora (2017).

Na Figura 20a, observa-se que nos primeiros 10 minutos de reação, a concentração residual é de 26 mg/L, com 84 % de remoção de cor. Após aproximadamente 1 hora de reação, a concentração residual praticamente zera, atingindo percentuais de remoção superiores a 96 %. Na Figura 20b, percentuais de remoção superiores a 97% são obtidos já após os primeiros 10 minutos de reação, com concentrações residuais inferiores a 4 mg/L. Percentuais de remoção de cor superiores a 99% são obtidos após 50 min de reação.

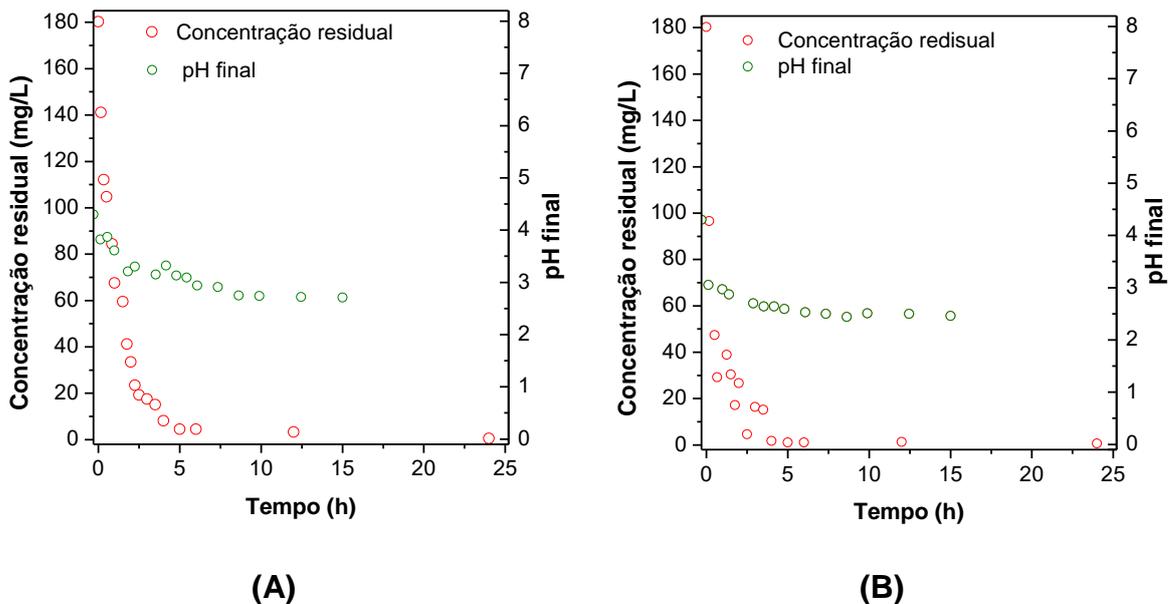
A incoerência dos resultados apresentados pela Figura 20a quando comparados ao perfil de cor da Figura 19 é explicada pelo fenômeno de lixiviação do ferro. O fato de encerrar o contato da pirita com a solução pelo processo de filtração pontualmente nos tempos estudados não encerrou de fato a reação, isto porque o ferro que migrou para a fase líquida no tempo de contato com a pirita continua

reagindo, caracterizando uma reação Fenton homogênea. Em virtude disto, após cinco dias, todas as amostras apresentavam elevados percentuais de remoção de cor.

É possível inferir que as piritas PB e CP 40 promovem reação Fenton predominantemente homogênea, pois as soluções tratadas mesmo sem contato com o catalisador continuam reagindo.

As concentrações lidas imediatamente após o fim do contato da solução com o catalisador são coerentes com os resultados mostrados na Figura 19. As concentrações residuais e os pHs finais desse ensaio são mostrados na Figura 21.

Figura 21 – Concentração residual de cor em função do tempo de reação para as amostras tratadas com CP 40 (a) e PB (b): leituras realizadas imediatamente após filtração.



Fonte: Autora (2017).

Na Figura 21a é possível observar que, com a pirita CP 40, a redução da concentração final de corante se dá de forma gradual, sendo que em 10 minutos há uma remoção de cor de 11 % e em 4 horas de reação a remoção de cor é de 94 %. Na Figura 21b, observa-se que a reação da pirita PB ocorre mais rapidamente, visto que, nos mesmos 10 minutos, 39 % de cor já havia sido removida e, após 4 horas, 98% de remoção de cor foi constatada. Como o catalisador PB apresenta maior percentual de ferro em sua composição, é possível que a velocidade da reação seja potencializada.

Quanto ao pH final, é possível observar um perfil de decaimento de pH para as duas amostras, tendendo ao valor de 2,4. Esse resultado pode ser justificado pelas Reações 16 e 17, nas quais os íons Ferro (III) produzidos reagem com o peróxido de hidrogênio e com o radical hidroperoxil, gerando  $H^+$ , o que implica na redução do pH da solução.

## 5.7 IDENTIFICAÇÃO DA REAÇÃO PREDOMINANTE PARA O PROCESSO FENTON

Para estimar a contribuição da reação homogênea durante o processo Fenton, uma amostra de cada pirita foi submetida ao processo de agitação a fim de lixiviar o ferro, e posteriormente misturada a peróxido de hidrogênio, para verificar a eficiência de remoção apenas com o ferro lixiviado. Os dados obtidos nestes ensaios são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos para remoção de cor para reação Fenton homogênea e perfil de pH das soluções.

	CP 40	PB
pH inicial da solução	2,58	2,58
pH após etapa de lixiviação (24 h)	3,6	3,3
pH após Reação Fenton homogênea (4 h)	2,94	2,63
Remoção de cor (%)	92,6	89,8

Fonte: Autora (2017).

O primeiro resultado importante deste ensaio está no pH da solução após a etapa de lixiviação em solução de Azul 21 fortemente ácida. Como este procedimento é similar ao processo adsortivo e de acordo com os resultados apresentados no item 5.3, o aumento de pH pode ser justificado pela competição entre os íons  $H^+$  e as moléculas de corante. A contribuição adsortiva nesse procedimento foi negligenciada, pois, de acordo com os resultados obtidos nos ensaios adsortivos, a remoção de cor é desprezível na concentração de pirita utilizada (0,5 g/L).

Após a adição de peróxido de hidrogênio e agitação por 4 horas, os parâmetros de remoção de cor e pH final foram analisados, como já apresentado na Tabela 8. Observa-se que a remoção de cor foi elevada mesmo sem a presença do

catalisador sólido, ou seja, apenas com o ferro livixiado, o que evidencia a presença de reação Fenton homogênea e uma pequena contribuição heterogênea, confirmando as hipóteses sugeridas ao longo do desenvolvimento dos ensaios.

Quanto ao pH, a diminuição comparada aos resultados da tabela anterior, é justificada pela liberação de íons  $H^+$ , remanescente da reação de  $Fe^{3+}$  com o radical hidroxil, comentado anteriormente.

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA TRATADA

A caracterização físico-química das amostras tratadas e do branco (solução 200 mg/L de corante) foi realizada a fim de verificar as alterações na composição química após ensaios. Os resultados obtidos para os parâmetros analisados, bem como os limites máximos permitidos (LMP) para destarte no meio ambiente de acordo com a legislação ambiental vigente, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização química das amostras pré e pós reação Fenton.

Amostra	Análises				
	Alumínio <sup>D</sup> (mg/L)	Chumbo <sup>D</sup> (mg/L)	Ferro <sup>D</sup> (mg/L)	Manganês <sup>D</sup> (mg/L)	Sulfatos (mg/L)
Branco	< 0,1	< 0,125	0,15	< 0,01	51
CP 40	1	< 0,125	15,96	0,06	128
PB	2	< 0,125	25,06	0,01	155
LMP (mg/L)	0,1 <sup>A</sup>	0,5 <sup>B</sup>	15 <sup>B</sup>	1 <sup>B</sup>	250 <sup>A</sup>

Fonte: Autora (2017); <sup>A</sup>Resolução CONAMA 357/2005; <sup>B</sup>Resolução CONAMA 430/2011; <sup>D</sup>Dissolvido.

Com os resultados obtidos, é possível verificar a significativa lixiviação do ferro, justificando a ocorrência de reação Fenton homogênea, conforme constatado na identificação da reação predominante, item 5.7. Além disso, observa-se que para a pirita PB, a lixiviação do ferro foi maior, resultado já esperado visto que a concentração de ferro nesse material é maior.

Em ambas as amostras tratadas, a quantidade de ferro em solução é superior ao limite permitido pela legislação. No entanto, é importante destacar que não foi realizada a etapa final da reação Fenton, que consiste na precipitação do ferro.

Esta etapa não foi realizada para se conhecer a real quantidade deste metal que migrou para a água.

Com relação aos sulfatos, é possível observar que para a PB, novamente houve maior lixiviação para a solução. Essa situação é justificada pela maior quantidade de enxofre presente na PB, devido ao processo de purificação a qual foi submetida. Pode-se destacar ainda que houve um significativo aumento da concentração de sulfatos em solução comparado ao branco, que é remanescente do enxofre presente na pirita. No entanto, a quantidade presente em solução pós-tratamento está abaixo do limite máximo permitido pela legislação.

Quanto aos outros metais investigados, observa-se que o não houve lixiviação de chumbo e que a migração do manganês foi desprezível se comparada ao limite máximo permitido. No entanto, a presença de alumínio dissolvido em concentrações acima do limite, em ambas as amostras tratadas, indica a necessidade de tratamento adicional ou estudo para minimizar/eliminar a lixiviação do alumínio para a solução.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram que a pirita possui potencial de remoção de cor tanto no processo Fenton quanto no processo adsortivo. No entanto, são necessários mais estudos para que o processo adsortivo possa ser eficiente.

Os resultados de caracterização das amostras indicaram que as piritas (bruta e purificada) são compostas basicamente por  $\text{FeS}_2$  e quartzo. Pode-se destacar também a maior quantidade de Ferro presente na pirita purificada, em virtude do processo de purificação a qual foi submetida.

Os ensaios de adsorção mostraram remoção desprezível quando foram usadas baixas concentrações de adsorvente. Para a pirita purificada, com maior pureza, foi observada uma maior capacidade adsortiva, resultado que pode ser justificado pela sua maior área superficial, devido a sua menor granulometria, em comparação com a pirita CP 40. No entanto, os resultados obtidos ainda são considerados insatisfatórios para aplicação em larga escala.

Os resultados mostraram que baixos pHs iniciais da solução favorecem o processo de adsorção de corantes aniônicos devido ao aumento da carga superficial positiva, o que contribui para a atração eletrostática dos ânions pelas cargas positivas da superfície, promovendo a adsorção.

Os ensaios Fenton apresentaram resultados satisfatórios, com elevados percentuais de remoção. Foi verificada a importância da proporção de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ . Para a CP 40, a razão ótima foi obtida para uma faixa maior de trabalho, visto que a pirita apresenta uma menor concentração de ferro na sua composição. Para a pirita purificada, a razão ideal foi obtida apenas em baixas concentrações de sólido, resultado justificado pela maior presença de ferro no material, o que afeta diretamente a relação peróxido/ferro.

Quanto ao pH, obtiveram-se resultados interessantes para todos os pontos estudados. A menor eficiência de remoção foi obtida em pH 2 e pode ser explicada pelo sequestro de íons hidroxila pelos íons hidrogênio, que se encontram em excesso nesta situação. Devido aos resultados obtidos, foi tomado como pH de trabalho o pH da solução de corante com peróxido, igual a 4,3, que apresentou elevados percentuais de remoção e também elimina a etapa de ajuste de pH.

Após comprovar a capacidade de remoção de cor utilizando-se as piritas

(bruta e purificada), verificou-se o tipo de reação predominante. Os resultados mostraram que cerca de 90 % de remoção de cor foi obtido a partir do ferro lixiviado em solução, o que evidencia a ocorrência de reação Fenton homogênea. Esse fato foi comprovado pela caracterização química da água tratada, no qual foi constatada a presença de ferro dissolvido.

As análises da água tratada foram conclusivas para os ensaios realizados e estão em concordância com a caracterização realizada para as piritas usadas. Para a PB, que possui maior concentração de ferro em sua composição, houve maior lixiviação desse metal para a solução, o que também contribui para que a velocidade da reação seja maior. Com relação aos demais compostos analisados após os ensaios Fenton, todos estão abaixo do LMP pela legislação vigente, exceto a análise de alumínio, que apresentou concentração superior ao permitido.

Desta forma, conclui-se que tanto a pirita na sua forma bruta quando beneficiada são materiais que apresentam potencial para remoção de cor de soluções aquosas.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na continuidade com estudos de utilização da pirita na remoção de cor, algumas sugestões podem ser dadas:

- Avaliação da possibilidade de reutilização do catalisador em novos ciclos de reação Fenton;
- Aplicação do processo Fenton com a pirita no tratamento de efluente têxtil real avaliando também a redução de DQO;
- Avaliar o efeito da temperatura e do tamanho de partícula do catalisador no processo Fenton;
- Verificar a lixiviação do ferro em função do tempo de reação no processo Fenton;
- Verificar o efeito do pH inicial em função do tempo de reação no processo Fenton;
- Realizar a quantificação do ferro das amostras de pirita por espectrometria de fluorescência de raios X;
- Realizar a caracterização química das amostras de pirita por espectroscopia de Mössbauer;
- Avaliar a possibilidade de minimizar/eliminar a lixiviação do alumínio para a solução;
- Estudar o processo Fenton utilizando-se um concentrado piritoso com menor percentual de pirita;
- Caracterizar o efluente final do processo Fenton com pH ajustado segundo a resolução do CONAMA (após todo o tratamento);
- Estudar o processo adsorptivo para as piritas em diferentes condições de pH, concentração de adsorvente (maiores que 5 g/L) e diferentes corantes.
- Avaliar o efeito da granulometria para CP 40 e PB no processo adsorptivo.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, A.; CONTRERAS, DAVID; RODRIGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, 2007.

AMARAL FILHO, J. R. DO et al. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 347–353, 2013.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: ANEEL, 2008.

ANTONIJEVIĆ, M. M.; DIMITRIJEVIĆ, M.; JANKOVIĆ, Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 46, n. 1–2, p. 71–83, 1997.

ANTUNES, L. Estudo Da Cinética De Adsorção De Metais Pesados No Tratamento De Drenagem Ácida De Mineração Utilizando Zeólitas Do Tipo 4a. **Dissertação de Mestrado**, p. 1–100, 2012.

ARAUJO, F. V. D. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. p. 183, 2008.

BARBUSIŃSKI, K.; MAJEWSKI, J. Discoloration of azo dye acid red 18 by fenton reagent in the presence of iron powder. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 12, n. 2, p. 151–155, 2003.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Environmental Protection**, 1995.

BORBA, R. F. **Balanco mineral brasileiro, carvão mineral**. Brasília: DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001.

BOSTICK, B. C.; FENDORF, S. Arsenite sorption on troilite ( $\text{FeS}$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 5, p. 909–921, 2003.

BUKHARI, S. S. et al. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, v. 140, p. 250–266, 2015.

BULUT, G. et al. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, n. 1, p. 526–532, 2014.

CASTRO, L. M. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 12, 2013.

CATRINESCU, C. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 1154–1160, 2003.

CECHINEL, M. A. P. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CHIRITA, P. Pyrite oxidation by hydrogen peroxide in phosphoric acid solutions. v. 4, n. 3, p. 203–209, 2004.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 5 maio. 2017.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 5 maio. 2017.

COSTA, S. DE S. **A atividade carbonífera no sul de santa catarina e suas conseqüências sociais e ambientais, abordadas através de análises estatísticas multivariadas**. Florianópolis: Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; DE IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

DE MELLO, J. W. V.; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Cadernos Temáticos de Química nova na escola**, v. 8, p. 24–29, 2014.

DE OLIVEIRA, T. D. et al. Caffeine oxidation in water by Fenton and Fenton-like processes: Effects of inorganic anions and ecotoxicological evaluation on aquatic organisms. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015.

DE SOUZA, C. R. L.; PERALTA ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DHANASEKARA, S. A. K. M. et al. Partial degradation of carbofuran by natural pyrite. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 4, p. 51–57, 2015.

DIAO, Z.-H. et al. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, 2017.

DUAN, Y. et al. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Synthesis , characterization , and application of pyrite for removal of mercury. v. 490, p. 326–335, 2016.

DUNN, J. G. G.; GONG, W.; SHI, D. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. **Thermochimica Acta**, v. 208, p. 293–303, 1992.

DUNN, J. G.; GONG, W.; SHI, D. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. The influences of experimental variables. **Thermochimica Acta**, v. 215, n. C, p. 247–254, 1993.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. **Beneficiamento de rejeito piritoso do processamento de carvão mineral por elutriação aquosa**. Porto Alegre: 2011

ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. The removal of textile dyes by diatomite earth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, n. 2, p. 314–319, 2005.

FARIAS, S. **Utilização da enzima horseradish peroxidase na lavagem pós-tingimento para remoção de corante reativo não fixado às fibras de algodão.** Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

FELIX, T. **Análise dos parâmetros eletrocinéticos superficiais de minerais contaminantes do carvão pela determinação do potencial zeta.** Florianópolis: Trabalho de conclusão de curso (Química - Bacharelado) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

GONÇALVES, L. R. **Avaliação do impacto ambiental na atividade mineradora do carvão e da qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Urussanga.** Florianópolis: Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Eng. Sanitária e Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GONÇALVES, M. DE L. S. S. **Métodos instrumentais para análise de soluções : análise quantitativa.** 4. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 1999.

GUPTA, V. K. et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 891–901, 2011.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2007.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, p. 30–44, 2015.

HIMMELBLAU, DAVID M.; RIGGS, J. B. **Engenharia Química: Princípios e Cálculos.** 7. ed. [s.l.] LTC, 2006.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**,

v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta como adsorvente**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

JORDÃO, C. P. et al. Adsorção de íons Cu (II) em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5–11, 2000.

KANG, S. F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M. C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. **Chemosphere**, 2001.

KIMURA, I. Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51–57, 1999.

KM WALI, F. Color Removal and COD Reduction of Dyeing Bath Wastewater by Fenton Reaction. **International Journal of Waste Resources**, 2015.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417–1423, 1998.

LONGHINOTTI, E. et al. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 435–440, 1998.

LUIZ DOTTO, G. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo E amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da pexoxidação de efluentes têxteis**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, 2003.

MASSCHELEIN, W. J. **Unit Processes in Drinking Water Treatment**. New York: Marcel Dekker Inc, 1992.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MENEZES, J. C. S. DOS S. **Produção de coagulantes férricos na mineração de carvão**. Porto Alegre: Tese (Doutorado Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

MERIÇ, S. et al. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desalination**, 2005.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6. ed. Gosport: Pearson Education Limited, 2010.

MONTEIRO, K. V. Carvão: O combustível de ontem. **Carvão**, p. 82, 2004.

MORELI, F. **Adsorção**. Disponível em: <<http://betaeq.com.br/index.php/2015/08/28/adsorcao/>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

NETO, H. M. Tratamento de efluentes nas indústrias têxteis. **Revista Tae**, 2014.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NGULUBE, T. et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.

OLIVEIRA, C. M. **Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares**. Criciúma: Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2016.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1–2, p. 1–13, 2010.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. [s.l.] IWA Publishing, 2005.

PENHA, F. G. **Cinética de adsorção de etil xanxato de potássio sobre pirita**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de

Santa Catarina, 1997.

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. Florianópolis: Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

PUPO NOGUEIRA, R. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G.; SARMAH, N. C. Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO<sub>2</sub> based rocks. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 5, p. 775–779, 2008.

SIESESC. **Carvão mineral – Dados estatísticos – Ano: 2015**. Disponível em: <[http://www.siecesc.com.br/pdf/dados\\_estatisticos\\_ano\\_2015.pdf](http://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2015.pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2017.

SILVERSTEIN, M. WEBSTER, FRANCIS X. KIEMLE, D. J. . **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

SOARES, P. M., DOS SANTOS, M. C., & MARIO VALENTE POSSA, M. V. **Carvão Brasileiro: Tecnologia E Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Minera., 2008.

SOUZA, JUNIOR A. A.; FREITAS, S. S.; PETACCI, F. Avaliação de taboa (*Typha angustifolia* L.) como adsorvente natural para remoção de corantes orgânicos de meio aquoso. v. 1, 2006.

TABET, D. et al. Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. **Journal of Environmental Management**, v. 80, n. 4, p. 342–346, 2006.

TANG, W. Z.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1117–1125, 1997.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p. **Caderno Temático**, v. 3, p. 83, 2004.

TURNS, S. R. **Introdução à Combustão: Conceitos e aplicações**. 3. ed. [s.l.] AMGH Editora LTDA., 2013.

UBALDO, M. DE O.; DE SOUZA, V. P. Fitorremediação de solos e águas subterrâneas contaminados. In: **Carvão Brasileiro : tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 129–152.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245–252, 2011.

VILAR, V. J. P. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção de Agar**. Porto: Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Porto, 2006.

WANG, N. et al. **A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016.

WON, S. W. et al. Adsorption performance and mechanism in binding of Reactive Red 4 by coke waste. **Journal of Hazardous Materials**, 2006.

XIA, W.; XIE, G.; PENG, Y. Recent advances in beneficiation for low rank coals. **Powder Technology**, v. 277, p. 206–221, 2015.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YU, C. et al. Novel fluorinated Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 1–11, 2017.



## **ANEXOS**

## ANEXO A – Fluxograma de purificação da pirita

