

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

GRACIELI DANIEL ZANETTE POSSATO

**ESTUDO DOS PROCESSOS SINÉRGICOS: ADSORÇÃO E
FOTOCATÁLISE NA REDUÇÃO DE COR EM EFLUENTE
TÊXTIL COM A UTILIZAÇÃO DA MISTURA DE RESÍDUO
PIRITOSO E FINOS DE CARVÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

**CRICIÚMA
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P856e Possato, Gracieli Daniel Zanette.

Estudo dos processos sinérgicos : adsorção e fotocatalise na redução de cor em efluente têxtil com a utilização da mistura de resíduo piritoso e finos de carvão / Gracieli Daniel Zanette Possato. - 2022.

82 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Pirita. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Resíduos industriais - Tratamento. 4. Resíduos têxteis - Tratamento. 5. Carvão - minas e mineração. 6. Adsorção. 7. Fotocatalise. I. Título.

CDD 23. ed. 549.32

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Gracieli Daniel Zanette Possato

Estudo dos processos sinérgicos: Adsorção e fotocatalise na redução de cor em efluente têxtil com a utilização da mistura de resíduo piritoso e finos de carvão.

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

Criciúma, SC, 30 de maio de 2022.

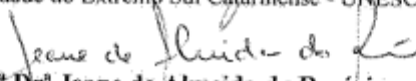
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Jeane de Almeida do Rosário
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

À minha família, por todo incentivo durante esse período. Meu amor por vocês é incondicional.

AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais Valmir e Marineide, e meu esposo Manolo, pela compreensão dos momentos de minha ausência, pelo carinho e apoio para que essa conquista tornasse possível. E todos aqueles que acreditaram e estiveram ao meu lado, dando suporte necessário.

Às minhas colegas de mestrado/laboratório, Thuani, Ariádny, Júlia, Elen, Elis, Camila M., que estiveram comigo fornecendo suporte e transmitindo conhecimento.

Ao meu professor e orientador, Michael Peterson, por todo o auxílio, seu tempo e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, professores e demais funcionários, por todo auxílio e contribuição no período de mestrado.

Ao IDT, Instituto de Engenharia e Tecnologia, junto com os laboratórios da UNESC: LabValora e LabRepi, pelos empréstimos de equipamentos e análises realizadas.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Aos membros da banca, pela disposição e considerações de melhoria para o trabalho.

A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram na realização deste trabalho.

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”

Albert Einstein

RESUMO

A indústria têxtil é conhecida pela excessiva quantidade de efluentes gerados contendo elevadas cargas de compostos orgânicos e forte coloração, de difícil remoção de cor, causando um grave problema ambiental se lançados nos corpos hídricos sem o devido tratamento. Visando o descarte adequado destes efluentes têxteis, diversos métodos têm sido estudados e propostos para degradação de corantes, como exemplo, o emprego da reação de foto-Fenton. Este trabalho investigou a remoção de cor de um efluente têxtil real de uma indústria da região de Criciúma, empregando esta técnica utilizando como catalisador a mistura de rejeito piritoso com finos de carvão. Como fontes de irradiação UV, foram utilizadas lâmpada ultravioleta de 6 watts. O planejamento experimental 2^2 com dois pontos centrais, foi empregado de modo a avaliar a influência da concentração da mistura de pirita e finos de carvão, denominada de PFC, em uma proporção de 70% e 30%, respectivamente e a concentração do H_2O_2 em dois níveis, a saber: 0,2 e 0,8 g/L; 3 e 10 g/L, respectivamente, com um pH fixado em 3,0, para favorecer a reação na degradação do corante, tornando mais fácil sua remoção. A avaliação da eficiência de remoção de cor do efluente têxtil foi analisada em espectrofotômetro de UV/VIS. Com apenas 10 minutos de irradiação, o processo foto-Fenton apresentou ótima eficiência na remoção de cor. De acordo com o planejamento dos experimentos, realizado com o auxílio do Statistica, o melhor resultado alcançado e com maior influência na eficiência do processo foi a utilização de 0,8 g/L de mistura de pirita com finos de carvão e 10g/L de H_2O_2 , em que a remoção da cor obtida foi em torno de 82%. As eficiências de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foram, 74% e 84%, respectivamente. O estudo feito permite concluir que a reação de Fenton é eficaz na remoção de cor e dos parâmetros físico-químicos analisados, entretanto, tem-se a necessidade de avaliar outros parâmetros da qualidade do efluente para o seu reuso.

Palavras-chave: Pirita. Finos de Carvão. Efluente Têxtil. Foto-fenton.

ABSTRACT

The textile industry is known for the excessive amount of generated effluents containing high loads of organic compounds and strong coloring, difficult to remove color, causing a serious environmental problem if released into water bodies without proper treatment. Aiming at the proper disposal of these textile effluents, several methods have been studied and proposed for the degradation of dyes, as an example, the use of the Fenton reaction. This work investigated the removal of color from a real textile effluent from an industry in the region of Criciúma, using this technique using as a catalyst the mixture of pyrite tailings with coal fines. As sources of UV irradiation, a 6-watt ultraviolet lamp was used. The experimental design 2^2 with two central points was used in order to evaluate the influence of the concentration of the mixture of pyrite and coal fines, called PFC, in a proportion of 70% and 30%, respectively, and the concentration of H_2O_2 in two levels, namely: 0.2 and 0.8 g/L; 3 and 10 g/L, respectively, with a pH set at 3.0, to promote the reaction in the degradation of the dye, making its removal easier. The evaluation of the color removal efficiency of the textile effluent was analyzed in a UV/VIS spectrophotometer. With only 10 minutes of irradiation, the photo-Fenton process showed great efficiency in color removal. According to the planning of the experiments, carried out with the help of Statistica, the best result achieved and with the greatest influence on the efficiency of the process was the use of 0.8 g/L of pyrite mixture with coal fines and 10 g/L of H_2O_2 , in which the color removal obtained was around 82%. The removal efficiencies of chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD) were 74% and 84%, respectively. The study carried out allows us to conclude that the Fenton reaction is effective in removing color and the physicochemical parameters analyzed, however, there is a need to evaluate other parameters of the quality of the effluent for its reuse.

Keywords: Pyrite. Coal Fines. Textile Effluent. Photo-fenton.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma do processo de efluentes gerados no processamento têxtil.	34
Figura 2 - Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental..	45
Figura 3 - Resíduo piritoso da mineração de carvão.	46
Figura 4 - Finos de carvão.	46
Figura 5 - Efluente têxtil antes do tratamento.	47
Figura 6 - Resíduo piritoso cominuído.	47
Figura 7 - Finos de carvão após processo de cominuição.	48
Figura 8 - Difratoograma de raios X dos finos de carvão.	58
Figura 9 - Difratoograma de raios X do resíduo piritoso.	59
Figura 10 - DTA/TG finos de carvão	62
Figura 11 - DTA/TG resíduo piritoso.	63
Figura 12 - Resultado UV com base no planejamento experimental	66
Figura 13 – Resultado visual do planejamento experimental para remoção... de cor.	67
Figura 14 – Gráfico de pareto aplicado aos valores de remoção de cor do..... efluente.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais produtores mundiais de carvão.....	28
Tabela 2 - Produção de carvão no Brasil.....	29
Tabela 3 - Relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.	39
Tabela 4 - Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.	42
Tabela 5 - Principais sistemas oxidativos avançados.	43
Tabela 6 - Experimentos previstos pelo planejamento experimental fatorial 2^2	54
Tabela 7 - Níveis do planejamento experimental fatorial 2^2	54
Tabela 8: Distribuição de tamanhos de partículas dos finos de carvão e do resíduo piritoso.....	57
Tabela 9 – Análise imediata da Pirita.....	60
Tabela 10 – Análise imediata do Finos de Carvão	60
Tabela 12 – Análise química das matérias-primas utilizadas no trabalho. ..	64
Tabela 14 - Caracterização do Efluente.....	65
Tabela 15 - Resultados do planejamento experimental	65
Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de remoção de cor do efluente.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMDA - Associação Mineira de Defesa do Ambiente
ATD - Análise térmica diferencial
BET - Método de Brunnauer, Emmett e Teller (1938) – [m².g⁻¹]
CASAN - Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CECAM - Laboratório de Caracterização de Materiais
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN - Companhia Siderúrgica Nacional
CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DAM - Drenagem ácida de minas de carvão
DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
DFZ - *Coefficiente* de absorção espectral
DQO - Demanda química de oxigênio
DRX - Difração de raios X
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes.
FRX - Fluorescência de raios X
FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ICP – OES - Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
IDT - Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPARQUE - Parque Científico e Tecnológico
IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
LabRePI - Laboratório de Reatores e Processos Industriais
LabValora - Laboratório de Valoração de Resíduos
LAEC - Laboratório de Análises e Ensaio do Carvão
PCI - Poder calorífico inferior
PFC – Mistura de resíduo piritoso com finos de carvão
ROM - (Run of Mine / minério bruto)
SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
UV – Luz ultravioleta
VIS - Visível
WCA - Associação Mundial do Carvão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
3.1 HISTÓRIA DA EXPLORAÇÃO DO CARVÃO.....	27
3.2 PRODUÇÃO DO CARVÃO	28
3.3 BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL.....	29
3.3.1 Resíduos finos de carvão.....	30
3.3.2 Pirita.....	31
3.4 A INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO NO BRASIL.....	31
3.4.1 Efluente têxtil	33
3.4.2. Corantes usuais na indústria têxtil	36
3.5 ADSORÇÃO.....	36
3.5.1 Isotermas de adsorção	37
3.5.1.1 Isoterma de Langmuir	38
3.5.1.2 Isoterma de Freundlich.....	39
3.5.2 Modelos cinéticos.....	40
3.6 TRATAMENTO EMPREGADOS AOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	41
3.6.1 Processos oxidativos avançados	42
3.6.1.1 Reação Foto-Fenton	43
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.1 MATERIAIS	45
4.2 MÉTODOS	48
4.2.1 Caracterização do resíduo piritoso e finos de carvão	48
4.2.1.1 Distribuição de tamanhos de partículas.....	48
4.2.1.2 Difração de raios X	48
4.2.1.3 Superfície específica	49
4.2.1.4 Análise imediata.....	49
4.2.1.5 Análise elementar (S).....	50
4.2.1.6 Análise térmica	51
4.2.1.7 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.....	51
4.2.2 Caracterização do efluente real	51
4.2.2.1 Demanda química de oxigênio.....	51
4.2.2.2 Demanda bioquímica de oxigênio.....	52
4.2.2.3 pH.....	52
4.2.2.4 Cor do efluente.....	52

4.2.3 Mistura das diferentes frações residuais	52
4.2.4 Planejamento experimental	53
4.2.5 Estudo cinético	55
5 RESULTADOS	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	57
5.1.1 Distribuição de tamanhos de partículas	57
5.1.2 Difração de raios x.....	57
5.1.3 Superfície específica	60
5.1.4 Análise Imediata.....	60
5.1.5 Análise térmica	61
5.1.6 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente	64
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	64
5.3 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	65
6 CONCLUSÃO	70
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72

1 INTRODUÇÃO

A atividade mineradora tem grande participação na economia da região sul do Brasil, porém causa impactos significativos tanto ao meio ambiente quanto à população (BELOLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, 2002).

Sendo assim, a elevada produção de carvão resulta em uma grande quantidade de rejeitos provenientes da etapa de beneficiamento, como os finos de carvão e a fração rica em pirita, que precisam ser reaproveitados para minimizar os impactos associados à deposição dos mesmos na superfície (AMARAL FILHO, 2014).

Outro setor representativo é o têxtil, que desempenha um importante papel na economia brasileira e atualmente também responde por grande parte da economia dos países desenvolvidos. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2018a), com 1,5 milhão de trabalhadores de forma direta e mais de 8 milhões quando contabilizados os indiretos, a indústria têxtil está em 2º lugar como maior empregadora da indústria de transformação no Brasil.

Além dos bons números de empregos, criatividade e tecnologia, destacam-se também na indústria têxtil as dimensões dos parques industriais, ficando em 5º lugar neste quesito e a 4º maior em confecção (ABIT, 2018b).

Essa atividade é conhecida pelo excessivo consumo de água, gerando grandes volumes de efluentes líquidos contendo elevadas cargas de compostos orgânicos e forte coloração, sendo estas características adquiridas em diferentes etapas do processo produtivo e que, se não tratadas adequadamente, podem causar um sério problema ambiental (QUEIROZ et al., 2019).

Logo, relacionando o desenvolvimento industrial, social e o meio ambiente, surge o termo “desenvolvimento sustentável” que objetiva conectar o desenvolvimento econômico e a preservação ambiental.

Com as rigorosas pressões ambientais, tem-se a necessidade de repostas rápidas e eficientes por parte das indústrias para o tratamento de efluentes, que muitas vezes é pouco eficaz, principalmente porque os contaminantes são resistentes à degradação da cor via tratamentos convencionais. Dessa forma, nos últimos anos cresceu o interesse por novas técnicas e desenvolvimento de alternativas (AMARAL FILHO, 2014).

Segundo Rosa et al. (2020), o processo oxidativo avançado (POA) deve ser destacado, já que é uma técnica rápida e eficaz na degradação de

corantes sintéticos e outros poluentes de difícil degradação. Essa eficiência, de acordo com Paulino, Araújo e Salgado (2015), está relacionada ao uso de fortes agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e de catalisadores que podem estar em forma homogênea ou heterogênea, como Fe_2O_3 . Essa técnica geralmente é utilizada com aplicação de luz ultravioleta (UV), sendo denominada de fotocatalise.

Entre os processos oxidativos (POAs), o processo Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) e Fenton do tipo Fe^{3+} / H_2O_2 são provavelmente os mais aceitos para o tratamento de águas residuais industriais e têm sido extensivamente estudados na degradação de corantes têxteis (GÜNEŞ et al., 2019).

Diante do exposto, neste trabalho, busca-se avaliar o potencial de adsorção e fotocatalítico da mistura da fração piritosa dos rejeitos da mineração de carvão com os finos de carvão em processo de fotocatalise para a remoção de cor no tratamento de efluentes têxteis. Assim, contribuir-se-á para a redução dos impactos ambientais provocados por dois grandes segmentos industriais: a indústria têxtil e de mineração de carvão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial adsorptivo e fotocatalítico da combinação da fração rica em pirita e dos finos do beneficiamento do carvão mineral em processo foto-Fenton para a remoção de cor no tratamento de efluentes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização química e mineralógica da fração rica em pirita e dos resíduos finos da mineração de carvão;
- Verificar o potencial de adsorção da mistura de resíduo piritoso com os finos de carvão;
- Estudar a eficiência do processo foto-Fenton utilizando a fração piritosa e os finos de carvão como catalisador, avaliando a remoção de cor em função da variação dos parâmetros de concentração do catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pH e tempo;
- Determinar a cinética do processo de remoção de cor do efluente têxtil;
- Avaliar a qualidade dos efluentes têxteis antes e pós-tratamento.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 HISTÓRIA DA EXPLORAÇÃO DO CARVÃO

No Brasil, o carvão mineral teve sua formação há cerca de 210 milhões de anos (ABCM, 2004).

Atualmente, é uma das fontes não renováveis de energia mais utilizadas no mundo. Sua contribuição global para a geração de energia corresponde a aproximadamente 40% e os outros 60% em indústrias diversas, como em tratamento de águas e efluentes, siderúrgicas e metalúrgicas (PEDROLO et al., 2017).

De acordo com Associação Mundial do Carvão (WCA, 2018), existe aproximadamente 1,1 trilhão de toneladas de reservas comprovadas de carvão em todo o mundo, com carvão suficiente para cerca de 150 anos nas taxas atuais de produção.

No Brasil, de acordo com as mais recentes pesquisas e segundo o Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC, 2004), as reservas de carvão mineral totalizam 32 bilhões de toneladas, sendo que as principais encontram-se na região sul do país, localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, com 28 bilhões de toneladas, Santa Catarina, 3,3 bilhões de toneladas e Paraná, com 104 milhões de toneladas.

O país está em 10º lugar em termos de reservas, com 1% do total mundial (CPRM, 2014), já no estado de Santa Catarina, as primeiras empresas de mineração de carvão foram organizadas durante o período entre 1917 e 1922. Com os resultados obtidos na Inglaterra, Estados Unidos, Bélgica e Alemanha, as empresas tornaram o produto eficiente no meio de transporte, tanto terrestre, como na navegação, e em equipamentos utilizados em indústrias (BELOLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, 2002).

Entre 1939 e 1945, no governo de Getúlio Vargas, juntamente com a Segunda Guerra Mundial, houve um amplo desenvolvimento da região, onde foram determinadas cotas para o consumo do carvão nacional e a construção da Companhia Siderúrgica Nacional - CSN.

Ainda, segundo documento escrito por Beloli, Quadros e Guidi (2002), nos anos 40 e 50 algumas minas operavam na região e pertenciam a pequenos proprietários locais, grandes empreendedores cariocas e uma estatal, subsidiária da CSN. Ao longo dos anos 60, ocorreram mudanças que marcaram o setor e, no início dos anos 70, estavam em atividades

apenas 11 mineradoras, a grande maioria pertencente a empresários locais.

Em 1973, com a crise do petróleo, desencadeada pelo grande aumento do preço internacional do produto, as atenções se voltaram novamente para o uso do carvão nacional. Já no início dos anos 90, o setor foi desregulamentado por decreto do Governo Federal, levando toda a região sul catarinense a profunda crise (BELOLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, 2002)

O início de uma nova fase de desenvolvimento da atividade carbonífera no sul do estado se avizinha com a implantação de um parque térmico na região (ABCM, 2018).

Atualmente, a produção do carvão ROM (*Run of Mine* / minério bruto) em Santa Catarina já ultrapassa os 6,4 milhões de toneladas e o faturamento anual do setor é de aproximadamente 700 milhões de reais (ABCM, 2018).

3.2 PRODUÇÃO DO CARVÃO

Mundialmente, há mais reservas de carvão mineral do que petróleo ou gás natural (PEDROLO et al., 2017).

Dentre os principais países produtores de carvão estão a China, Estados Unidos, Austrália, Indonésia e Índia, conforme a tabela 1. No comércio de exportação e importação de todos os tipos de carvão em 2018, houve um aumento significativo, ficando esses países entre os responsáveis por este aumento (WCA, 2018).

Tabela 1- Principais produtores mundiais de carvão.

	2016	2017	2018
	(Mt)	(Mt)	(Mt)
China	3.268,2	3.397,2	3.550,1
Índia	703,1	725,5	770,9
Estados Unidos	660,8	702,7	685,4
Indonésia	463,5	494,7	548,6
Austrália	500,3	499,5	483,1
Rússia	366,3	387,7	419,8
África do Sul	255,3	256,8	258,7
Alemanha	175,6	175,1	169,0

Polônia	131,0	127,1	122,4
Cazaquistão	103,1	112,8	113,7
Outros	683,4	683,8	691,6
Total	7.310,6	7.562,9	7.813,3

Fonte: (“Associação Mundial do Carvão da WCA”, 2018).

Já a produção de carvão mineral no Brasil é consideravelmente menor quando comparada com a dos países citados. Dessa forma, é insuficiente frente à quantidade demandada, logo há necessidade de importação para atender o consumo nacional. Nota-se na tabela 2 que a média total que vem sendo produzida é pequena (ABCM, 2018).

Tabela 2 - Produção de carvão no Brasil.

Ano	Paraná (t)	Santa Catarina (t)	Rio Grande do Sul (t)	Total (t)
2011	344.161	6.570.292	5.153.199	12.067.652
2012	315.131	6.097.496	5.134.217	11.546.844
2013	272.505	7.756.568	6.109.811	14.138.884
2014	267.505	6.946.549	6.335.163	13.549.217
2015	340.000	6.507.617	6.259.740	13.107.357
2016	209.696	6.207.149	4.840.599	11.257.444
2017	207.230	6.352.556	3.619.998	10.179.784
2018	390.230	6.467.265	3.626.298	10.483.793

Fonte: (“Associação Brasileira do Carvão Mineral - ABCM”, 2018).

3.3 BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL

O beneficiamento de carvão é um dos métodos mais eficazes para remover impurezas antes da sua queima (XIA; XIE; PENG, 2015).

De acordo com Amaral Filho (2014), o carvão brasileiro possui baixa qualidade devido à presença de impurezas como a pirita e minerais de rochas sedimentares, sendo necessário o seu beneficiamento que visa à redução da matéria inorgânica.

Como descreve Redivo (2002), o processo a ser utilizado para o beneficiamento do carvão mineral irá depender de dois aspectos fundamentais específicos do minério, sendo eles: (i) a fração granulométrica a ser trabalhada e (ii) as características físico-químicas. No Paraná, o beneficiamento do carvão tem como objetivo a obtenção de um concentrado com baixo teor de pirita, tendo em vista a ação corrosiva e poluente deste mineral. Dessa forma, o método de beneficiamento é caracterizado pela lavagem dos grãos com frações maiores que 1 mm em jig, onde a fração restante é separada antes da lavagem em peneiras e assim rejeitada. Em Santa Catarina, o carvão extraído das minas recebe uma lavagem prévia em jig junto ao local de extração. Todas as frações granulométricas são beneficiadas, inclusive as de granulometria menor que 0,6 mm (REDIVO, 2002).

Os rejeitos do beneficiamento surgem de acordo com o nível do processo aplicado ao carvão. Como no decorrer do processamento mineral a água é utilizada, ela arrasta uma certa quantidade de carvão fino para uma bacia de decantação. Esse carvão é reaproveitado utilizando o chamado circuito de finos, obtendo-se a moinha, um carvão fino com umidade elevada (CARNIATO, 2005).

Em geral, o beneficiamento de carvão, especialmente carvão de baixo teor de carbono, é essencial para uma produção mais limpa de energia, mitigação dos problemas ambientais associados e aumento da eficiência de combustão das usinas de energia (BARMA, 2019).

3.3.1 Resíduos finos de carvão

Os finos de carvão (granulometria abaixo de 0,59 mm) de Santa Catarina, por exemplo, apresentam como principal característica os elevados teores de enxofre e de cinzas, sendo necessário o seu beneficiamento (BEZERRA, 2017).

Ainda, de acordo com Bezerra (2017), os métodos tradicionais para o processo produzem grandes quantidades de rejeitos aquosos contendo uma considerável proporção de finos de carvão.

Esses rejeitos representam não só um desperdício de matéria carbonosa, como também aumentam os problemas ambientais já existentes (MAKGATO; FALCON; CHIRWA, 2019).

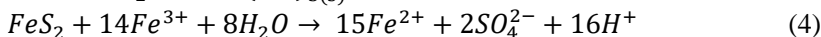
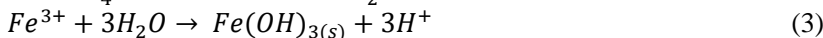
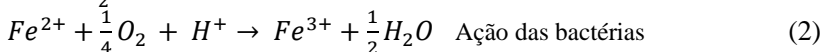
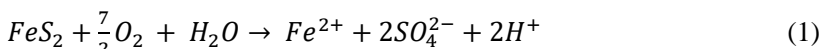
De acordo com a Carbonífera Metropolitana S/A (2020), o circuito de beneficiamento dos finos é constituído por vários equipamentos e etapas como a classificação, jigagem, meio denso, mesagem e flotação. No processo, executa-se a separação do carvão energético, carvão metalúrgico e dos rejeitos finos. No final da jigagem, os finos desaguados são separados em um circuito próprio para carvões de baixa granulometria. Esse circuito é composto por hidrociclones, flotação, espirais de Humphrey e peneiras circulares.

3.3.2 Pirita

A Pirita é uma das formas coexistentes do dissulfeto de ferro, FeS_2 (UBALDO, M. DE O.; DE SOUZA, 2008), sendo o mineral sulfeto mais comum que ocorre em uma variedade de configurações. A pirita também está presente no carvão, aumentando o seu teor de enxofre e piorando a sua qualidade (ANTONIJEVIĆ; DIMITRIJEVIĆ; JANKOVIĆ, 1997).

Durante a etapa de beneficiamento do carvão mineral é gerada uma elevada quantidade de rejeito, e que, além de demandar uma grande área física, é responsável pela geração da drenagem ácida de mina (DAM), um agravante no quadro ambiental na mineração de carvão (AMARAL FILHO, 2014).

A DAM surge em decorrência da oxidação de sulfetos minerais (como a pirita), quando expostos ao oxigênio e água (GALHARDI; SOLDERA, 2018). Sua formação é apresentada de forma resumida pelas reações expressas nas equações 1 a 4.



3.4 A INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO NO BRASIL

A indústria têxtil foi a principal responsável por desencadear a primeira revolução industrial, no século XVIII, ao substituir os teares manuais pela tecnologia das máquinas movidas a vapor. Desde então,

nunca parou de investir em novas tecnologias de produção (ABIT, 2018b).

No início da década de 90, houve uma redução em seu crescimento, em comparação à evolução histórica, causada principalmente pela abertura das importações. As empresas começaram a fazer movimentos generalizados em busca de eficiência e competitividade no acirramento da concorrência (ABIT, 2018b).

A partir daí, a indústria têxtil começou a apresentar um importante valor econômico-social e hoje, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT 2018b), ocupa o 2º lugar como maior empregador da indústria de transformação no Brasil, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. Representante de uma força produtiva que ultrapassa 27,5 mil empresas instaladas em todo país (formais) e que empregam 1,5 milhão de trabalhadores diretos, respondendo por 16,7% dos empregos no Brasil e 5,7% do faturamento da indústria de transformação, no ano de 2017 produziu 1,3 milhão de toneladas de artigos têxteis e 8,9 bilhões de peças de vestuário, faturando um total de 51,58 bilhões de dólares (ABIT, 2018a).

O setor têxtil e de confecção está presente nos 27 estados brasileiros. A região sudeste é a principal produtora de têxteis no país e também é onde se concentra o maior número de empregados (49,4%). Destaque para o estado de São Paulo, que conta com 27,7% da mão de obra empregada nos diferentes elos da cadeia, seguido por Santa Catarina (15,5%), Minas Gerais (13,5%), Paraná (8,3%), Rio de Janeiro (6,5%), Goiás (5,1%) e Rio Grande do Sul (4,9%) (ABIT, 2018a).

Das 27,5 mil companhias do setor, somente 0,3% são de grande porte, os demais 99,7% são micro, pequenas e médias empresas (ABIT, 2018b).

A água é um elemento indispensável ao processo de produção, principalmente na etapa de beneficiamento onde o consumo é consideravelmente elevado. De acordo com a Associação Mineira de Defesa do Ambiente (AMDA, 2018), as indústrias consomem em média 93 bilhões de metros cúbicos de água por ano, sendo que cerca de 12% é perdido por evaporação e 90% são eliminados em corpos receptores como efluentes após seu tratamento.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, por meio da Resolução n. 430/11, de 2011, que altera e complementa a Resolução n. 357 de 2005, estabelece que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos” na norma.

Dessa forma, o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis devem atender aos limites máximos e mínimos estabelecidos por essa resolução para serem despejados, assim controlando os impactos ambientais.

3.4.1 Efluente têxtil

A indústria têxtil tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no que diz respeito ao tratamento de seus efluentes (MARTINS et al., 2011). É conhecida pelo excessivo consumo de água, gerando grandes volumes de efluente em diferentes etapas do processo produtivo, bem como pela utilização dos mais variados produtos químicos e recalcitrantes que, na maior parte das vezes, são lançados nos corpos d'água como constituintes do efluente final (STARLING, 2016).

Os efluentes têxteis são de alta complexidade, pois possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de corantes sintéticos e distintas potencialidades de toxicidade, tornando-os um dos mais difíceis de tratamento e um dos mais poluentes (MARTINS et al., 2011).

Durante os processos de tingimento, impressão de fibras, fios ou tecidos e lavanderias das indústrias têxteis, são gerados efluentes com elevados teores de corantes. Esse problema é uma fonte de poluição ambiental e preocupação de relevância mundial (MÓDENES et al., 2012).

Nas lavanderias têxteis, o processo mistura a higienização com processos criativos como amaciamento, estonagem e clareamento.

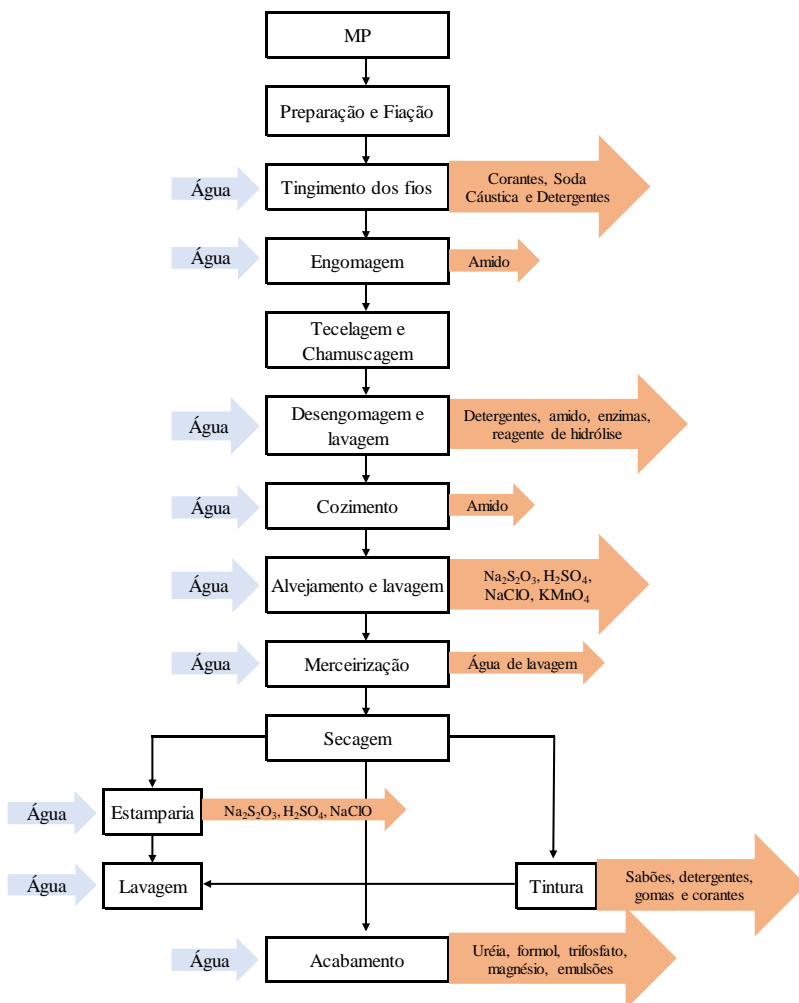
No processo de amaciamento são empregadas poucas substâncias, sendo considerado um processo simples onde se utiliza apenas água e amaciante a base de aminas graxas. Já na estonagem ocorre uma união de desgaste com outros produtos adicionados, como a ação mecânica e a batida da peça na água, no cesto da máquina ou entre elas mesmas. Nessa etapa são adicionadas água, enzima celulose, pedra cinasita e pedra pome. No clareamento haverá reações de oxi-redução, ocorrendo o desbotamento da peça. Logo, usa-se água, hipoclorito de sódio (NaClO) e permanganato de potássio (KMnO₄).

Em geral, os efluentes têxteis caracterizam-se pela coloração intensa, odor, dureza, turbidez, acidez e altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e de sais inorgânicos. Além de apresentarem sólidos suspensos dissolvidos (30-50 mg/L), pH (8-11), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (200-600 mgO₂/L), sólidos totais (1000-1600 mg/L), ânions e cátions tóxicos, detergentes, sabões, óleos e graxas,

sulfetos, sodas, componentes inibidores, tensoativos, compostos organoclorados, trialometanos, cloraminas e, em alguns casos, metais podem estar presentes (SOUZA, 2016).

Assim, as diversas etapas do processamento têxtil requerem um grande volume de água, ocorrendo a geração de águas residuais como é mostrado na figura 1.

Figura 1- Fluxograma do processo de efluentes gerados no processamento têxtil.



Fonte: Adaptado de Souza (2016).

3.4.2. Corantes usuais na indústria têxtil

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo método de fixação à fibra têxtil, sendo eles: corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados, branqueadores e naturais (YAGUB et al., 2014).

Na indústria têxtil, em geral, as cargas dos corantes são perdidas de 15 a 50% durante as etapas de tingimento e lavagem por suas partículas não aderirem às fibras dos tecidos, o que torna evidente a necessidade de sistemas adequados de tratamento dos efluentes coloridos, tóxicos, que apresentam elevada carga orgânica, alta concentração de sais e são resistentes aos tratamentos químicos, físicos e biológicos convencionais, levando a mudanças e alterações no ecossistema (ZANELLA et al., 2010).

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).

Segundo Guaratini et al. (2000), a fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

Neste âmbito, cada vez mais vem se buscando desenvolver técnicas a fim de degradar os corantes em efluentes têxteis com vista na legislação ambiental.

3.5 ADSORÇÃO

As indústrias têxteis possuem grande dificuldade em tratar com eficiência os efluentes gerados em sua cadeia produtiva, especialmente em relação à remoção de cor que, normalmente, é intensa (YOUSEF et al., 2019).

Devido à baixa biodegradabilidade dos corantes utilizados, os processos de tratamento convencionais dos efluentes têxteis não são muito eficientes. Normalmente, as águas residuais com corantes são tratadas usando coagulação-floculação, tratamento aeróbico ou anaeróbico, tratamento eletroquímico, filtração por membrana e métodos de adsorção (TAN et al., 2015).

A adsorção é um dos métodos mais populares e amplamente utilizado para a remoção de corantes em águas residuais das indústrias têxteis (UNAL et al., 2019), devido a simplicidade e eficácia do processo (TAN et al., 2015).

O carvão ativado é um adsorvente bastante utilizado na remoção de cor e no tratamento de efluentes têxteis, mas, devido ao seu alto custo, seu uso é reduzido em aplicação em grande escala (TAN et al., 2015).

Por isso, várias abordagens são estudadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos, econômicos e eficientes para a remoção de corantes.

3.5.1 Isotermas de adsorção

Para otimizar o uso de adsorventes, as propriedades de adsorção e dados de equilíbrio, denominados de isotérmicas de adsorção, explicam a interação entre materiais adsorvidos e adsorventes e são cruciais para a otimização do processo (BERHE GEBREEGZIABHER; WANG; NAM, 2019).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase líquida ou gasosa para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (FOUST; WENZEL; CLUMP; MAUS; ANDERSEN, 1980).

A adsorção física, ou também fisissorção, irá ocorrer quando forças eletrostáticas de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Essas moléculas se juntam à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. Logo, o calor de adsorção é baixo e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (MEZZARI, 2002).

Já na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, havendo transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Logo, o calor de adsorção é diferente, sendo da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (MEZZARI, 2002).

Na generalidade, alguns parâmetros operacionais devem ser levados em consideração: tipo de adsorvente, pH (deve ser determinado para cada caso), concentração do soluto, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST; WENZEL; CLUMP; MAUS; ANDERSEN, 1980).

Ainda, segundo Mezzari (2002), a estrutura molecular ou natureza do adsorvente pode afetar a adsorção. Ela é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. Além dos fatores já citados, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. A adsorção vai ser maior quando envolver compostos com diâmetros moleculares menores pela maior facilidade de difusão para o interior do sólido.

De um modo geral, estudar o equilíbrio da adsorção é essencial para projetar sistemas de adsorção ideais. O equilíbrio é apresentado por isotermas, como as isotermas de Freundlich e Langmuir, que são as mais utilizadas (GUO; WANG, 2019).

3.5.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples e utilizado das isotermas de adsorção. Ela explica a adsorção em monocamada do adsorbato em uma superfície adsorvente homogênea. As constantes dessa isoterma possuem significados físicos específicos que podem descrever com sucesso as capacidades máximas e as propriedades da superfície do adsorvente (GUO; WANG, 2019).

De acordo com Damasio (2015), as considerações basais do modelo são:

- A superfície do sólido é composta por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula (monocamada) que recobre toda a superfície;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva;
- Não existem interações entre as partículas adsorvidas.

A equação matemática do modelo de Langmuir pode ser descrita pela equação 5 (GHOSAL; GUPTA, 2017)

$$q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + (b \times C_e)} \quad (5)$$

ou na forma linearizada como na equação 6,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (6)$$

onde:

q_e : quantidade do adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mol/g);

C_e : concentração do soluto em equilíbrio (mol/L);

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção em monocamada (mol/g) e

b : constante de Langmuir que está relacionada à energia de ligação ou parâmetro de afinidade do sistema de adsorção.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou parâmetro de equilíbrio, R_L , como definido na equação 7, que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a Tabela 3 (LI et al., 2012).

$$R_L = \frac{1}{1+(b \times C_e)} \quad (7)$$

Tabela 3 - Relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.

Fator de separação (R_L)	Tipos de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: LI et al. (2012).

3.5.1.2 Isoterma de Freundlich

Outro modelo frequentemente utilizado é o modelo de Freundlich, na qual estabelece uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, empregado para descrever sistemas heterogêneos e adsorção reversível e admite adsorção em multicamadas, que podem ser descritas pela equação 8 (GUO; WANG, 2019).

$$C_s = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

ou na forma linearizada da equação 9,

$$\text{Log}(C_s) = \text{Log}(K_f) + \frac{1}{n} \times \text{Log}(C_e) \quad (9)$$

onde:

K_f : constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção do adsorvente;

n : fator de heterogeneidade relacionado à intensidade de adsorção;

C_s : quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g) e

C_e : concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L).

Segundo Damasio (2015), o expoente n indica se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que os valores de n maiores que 1 indicam um processo de adsorção vantajoso (isoterma favorável), mas se esse valor de n for muito maior que 1, ou seja, mais próximo de 10, maior a chance do processo de adsorção ser químico, se tornando mais improvável. Quando for menor que 1, a adsorção será considerada desfavorável.

3.5.2 Modelos cinéticos

O estudo cinético do processo de adsorção é realizado por meio da aplicação de dois modelos representados por equações matemáticas, o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (DOS SANTOS, 2013).

Os resultados são tratados com o modelo de primeira ordem na forma linear apresentada na equação 10,

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \times t \quad (10)$$

onde:

Q_e e Q_t : quantidades de soluto adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg, g^{-1}) e

k_1 : constante da velocidade de adsorção (min^{-1}).

O modelo da cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem é dado em sua forma linearizada conforme equação 11,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (11)$$

onde:

q_e e q_t : quantidades de soluto adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e

k_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.6 TRATAMENTO EMPREGADOS AOS EFLUENTES TÊXTEIS

Nos últimos anos, a indústria têxtil tem se concentrado na prevenção da poluição em resposta às pressões regulatórias destinadas à redução do impacto ambiental das águas residuais liberadas em seus processos (ROSA et al., 2020) e, como observado por Yousef et al. (2019), o tamanho desta indústria aumentará em 20 a 30% em 2025.

De acordo com os fatos já mencionados, o tratamento dos efluentes têxteis é crucial e também uma tarefa não tão simples. Muitos métodos podem ser utilizados, como o biológico, químico e físico-químico (PAŹDZIOR et al., 2017). No entanto, conforme Antes (2017), a presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e inibidores e o alto teor salino podem inviabilizar o tratamento por esses métodos convencionais.

Zupko et al. (2020) afirmam que os processos convencionais de tratamento dessas águas residuais não são apropriados para degradar totalmente os compostos e desintoxicar o efluente, sendo necessário o desenvolvimento de tratamentos alternativos.

Além disso, mesmo quando são aplicadas as melhores técnicas de tratamento de efluentes, substâncias tóxicas prejudiciais ao meio ambiente ainda são liberadas nas águas residuais (ARZATE et al., 2019).

Segundo Sánchez Pérez et al. (2013), a metodologia de tratamento mais adequada varia de acordo com (i) o objetivo a ser alcançado (os padrões de lançamento do efluente para reuso ou não estabelecidos pela legislação); (ii) a viabilidade de segregação dos efluentes provenientes de diferentes linhas de produção; (iii) a área disponível para a instalação do sistema a ser utilizado e (iv) o capital disponível para investimento em novas tecnologias de tratamento.

3.6.1 Processos oxidativos avançados

O desenvolvimento de novas e eficientes técnicas de tratamento de efluentes deve ser incentivado, como o processo oxidativo avançado (POA), que é uma técnica rápida e eficaz na degradação de corantes sintéticos e outros poluentes de difícil degradação (ROSA et al., 2020).

O efeito dessa técnica na degradação de compostos recalcitrantes também auxilia no aumento da biodegradabilidade e reduz a toxicidade (BABU et al., 2019).

Os POA's baseiam-se na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que atuam como oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$). Esse radical é não seletivo e promove a degradação de compostos orgânicos em tempos relativamente pequenos, reagindo muito mais rápido que outros oxidantes como demonstrado na Tabela 4 (SILVA, 2015).

O radical hidroxila possui potencial padrão de redução (E_0) superior aos das demais espécies oxidantes, podendo levar a mineralização de ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes, dependendo das condições operacionais (ARAÚJO et al., 2016)

Tabela 4 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Oxidante	E° (V)
Radical Hidroxila $\text{HO}\bullet$	+ 2,80
Ozônio, O_3	+ 2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+ 1,77
Hipoclorito, ClO	+ 1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2\bullet$	+ 1,42
Cloro, Cl_2	+ 1,36
Oxigênio, O_2	+ 1,23

Fonte: Adaptado de ARAÚJO et al. (2016).

Esse tipo de tratamento inclui as técnicas de fotólise homogênea e heterogênea, onde o radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação e são definidos como irradiados quando há a presença de luz UV e Vis e não irradiados quando a radiação luminosa UV e Vis está ausente, mostrado na Tabela 5 (HUANG;DONG;TANG, 1993) ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como por diferentes possibilidades de combinações

provenientes da radiação e desses agentes oxidantes (BORTOTI et al., 2016).

Tabela 5 - Principais sistemas oxidativos avançados.

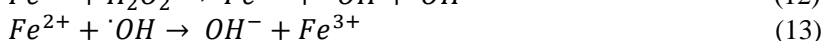
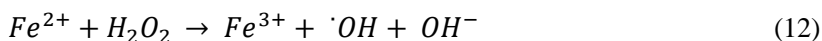
Com irradiação	Homogêneos	O ₃ /UV
		H ₂ O ₂ /UV
		Feixe de elétrons
		Ultrassom
		H ₂ O ₂ /Ultrassom
		UV/Ultrassom
		H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺
	Foto-Fenton	
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₃ /UV	
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Sem irradiação	Homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂
		O ₃
		H ₂ O ₂
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	Heterogêneos	Eletro-Fenton

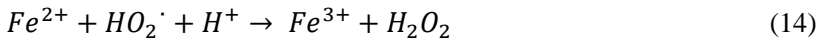
Fonte: Adaptado de HUANG, DONG e TANG (1993).

3.6.1.1 Reação Foto-Fenton

A combinação de reagente de Fenton com irradiação na região UV e Vis , com pH aproximado de 3, gera radicais hidroxila e resulta no processo de Foto-Fenton (BORTOTI et al., 2016).

Nesse mecanismo, o ciclo óxido-redutor de catálise regenera o ferro II (metal de transição mais utilizado no processo Fenton devido a sua abundância, ausência de toxicidade e sua facilidade de remoção da água) por reação com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em excesso, que quando submetido a condições de irradiação, aumenta o poder oxidante conforme o mecanismo de reação Fenton exposto na equação 12. Outras reações envolvendo o Fe²⁺ podem ser vistas nas equações 13 e 14 (ANTES, 2017; PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015).





Essas reações mostram que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução do Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro existe em solução principalmente na forma de Fe^{3+} (LOURES, 2011).

Conforme Bortoti et al. (2016), as vantagens desse método quando comparado a outros métodos de tratamentos de resíduos são sua alta eficácia, o baixo custo e a disponibilidade comercial dos reagentes envolvidos.

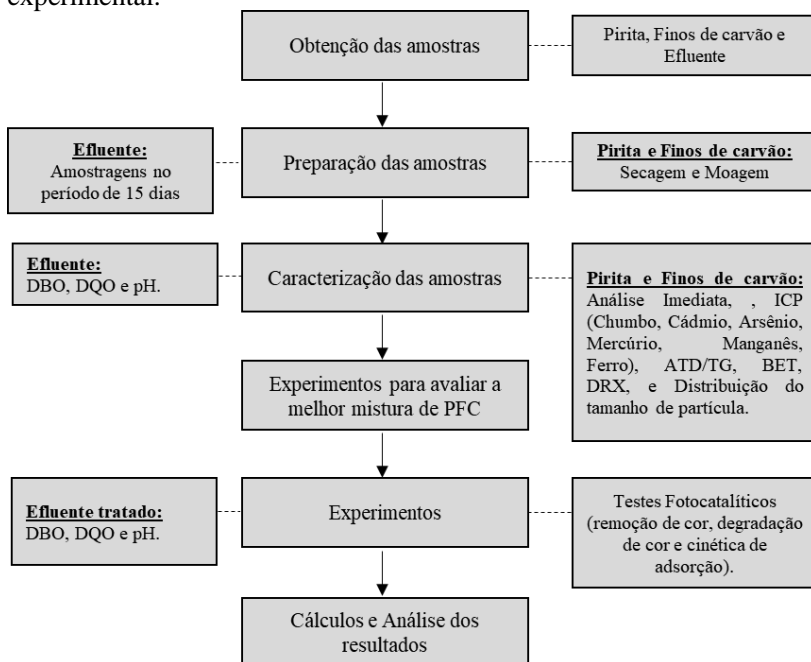
Todavia, possui uma limitação associada ao pH, devido ao necessário ajuste para a faixa de interesse (de pH igual a 2,5 a 3,0) (SILVA, 2015).

De um modo geral, a combinação de diversos processos de tratamento é a forma mais adequada para se tratar um efluente industrial, melhorando a eficiência na remoção dos contaminantes.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com base no estudo da literatura e nos objetivos delimitados, adotaram-se como principais etapas para o desenvolvimento do projeto de pesquisa as atividades detalhadas no fluxograma da figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental.



Fonte: Autora, 2022.

4.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas foram a fração piritosa e finos de carvão, figuras 3 e 4, respectivamente, provenientes dos resíduos de carvão mineral cedidos por uma mineradora localizada em Urussanga (SC). O efluente, como mostra a figura 5, é de uma indústria do segmento têxtil do município de Criciúma (SC). Foram coletadas amostras durante um período de 15 dias, sendo feita a mistura de todas as coletas para se obter um efluente mais real, visto que em indústrias têxteis as alterações

de cor são recorrentes devido ao uso dos corantes não serem sempre os mesmos no processo diário. Foi armazenado em recipientes plásticos e estocados em temperatura a 8 °C.

A água utilizada no processo produtivo da indústria têxtil em questão provém exclusivamente da CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento) e o efluente gerado no tingimento, lavagem dos tecidos e das peças de roupas prontas é destinado diretamente ao tratamento de floculação/decantação na estação de tratamento de efluentes industriais (ETE) e, ao final do tratamento, é lançado ao corpo receptor com uma vazão média de 46 m³/h.

Figura 3 - Resíduo piritoso da mineração de carvão.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 4 - Finos de carvão.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 5 - Efluente têxtil antes do tratamento.



Fonte: Do autor (2022).

Inicialmente, antes de submeter às amostras de resíduos aos ensaios de caracterização, os finos foram conduzidos à uma estufa SPLabor, modelo SP-100 a 100 °C por um período de 45 min para secagem. Em seguida, ambos os materiais (fração piritosa e finos) foram submetidos à moagem a seco em um moinho excêntrico Servitech CT 242 com esferas de porcelana de 13 e 19 mm de diâmetro.

Os finos de carvão foram desagregados em um tempo de 10 min com esferas de 13 mm de diâmetro. Já para a fração piritosa, de maior dureza, foram necessários 40 min e esferas de 13 e 19 mm de diâmetro. Em seguida, os resíduos foram peneirados em uma malha de 32 mesh (abertura de 0,50 mm ou 500 μm) para atingirem tamanhos de partículas semelhantes, como mostra as figuras 6 e 7.

Figura 6 - Resíduo piritoso cominuído.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 7 - Finos de carvão após processo de cominuição.



Fonte: Autora, 2022.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização do resíduo piritoso e finos de carvão

Na caracterização do resíduo piritoso e finos de carvão foram utilizadas as técnicas mencionadas no fluxograma da figura 2.

4.2.1.1 Distribuição de tamanhos de partículas

A distribuição de tamanhos de partículas das duas frações residuais foi determinada pela técnica de difração a laser em analisador CILAS 1064, com capacidade de medição de 0,04 a 500 μm e utilizando poliacrilato de sódio como agente dispersante e álcool isopropílico.

4.2.1.2 Difração de raios X

As fases cristalinas presentes na fração piritosa e nos finos de carvão foram identificadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (CECAM) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT/UNESC). Para esse fim, foi utilizado um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD6000, operando com 25 kV de voltagem e 25 mA de corrente elétrica e com tubo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A varredura em 2θ foi de 5° a 80° e o passo de $2^\circ/\text{min}$.

4.2.1.3 Superfície específica

O método de BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller) fornece informações como superfície específica, tamanho, volume de poros e rugosidade superficial para agregados (KIM; YOON; BAE, 2016).

O ensaio foi realizado no LabValora (Laboratório de Valoração de Resíduos) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT/UNESC), em um equipamento Quantachrome e por meio da adsorção de nitrogênio.

4.2.1.4 Análise imediata

Os parâmetros da análise imediata: teores de cinzas, de materiais voláteis, carbono fixo e de umidade, foram realizadas no Rio Deserto Laboratório de Análises e Ensaio do Carvão (RDLAB).

Na análise de umidade as amostras, passantes em malha 60 mesh (abertura de 0,25 mm), foram pesadas 2 g em cadinho. Em seguida, os materiais colocados em estufa a 105 °C durante 90 minutos. Depois de arrefecidos à temperatura ambiente em dessecador, foram submetidos à nova pesagem até se atingir o peso constante.

A perda por dessecação, em percentual (%U), foi calculada pela equação 15,

$$\%U = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (15)$$

onde:

m₁: representa o peso da amostra antes da dessecação (g);

m₂: peso da amostra após a dessecação em estufa (g) e

m: peso da amostra (g).

Na determinação de voláteis (%MV), de acordo com a norma ABNT NBR 16587:2017, foram utilizados cadinhos devidamente calcinados e previamente tarados. Amostras de 1 g foram pesadas e colocadas sobre a porta da mufla previamente aquecida em 900 °C, permanecendo por 3 minutos, após este período, os cadinhos foram colocados no interior da mufla e permaneceram por 7 minutos.

Após resfriados os cadinhos em dessecador, foi determinada a massa final pela equação 16,

$$\%MV = \frac{m_3 - m_4}{m} \times 100 \quad (16)$$

onde:

m_3 : massa do cadinho + massa da amostra depois da retirada de umidade na estufa (g);

m_4 : massa final do cadinho (g) e

m : massa da amostra (g).

O teor de cinzas foi determinado a partir da amostra previamente calcinada pelo método dos voláteis e pelo método descrito por Araújo et al. (2006), onde o resíduo foi incinerado a 600 °C por 90 minutos. Terminado a incineração, o material retirado da mufla foi colocado em um dessecador por 20 min.

Após resfriado, mediu-se a massa com a mesma aproximação inicial, calculando o teor de cinzas (%CZ) pela equação 17,

$$\%CZ = \frac{m_c}{m_a} \times 100 \quad (17)$$

onde:

m_a : massa do cadinho + massa da amostra depois da retirada da determinação de voláteis (g) e

m_c : massa do cadinho + massa da amostra depois da retirada da determinação de cinzas (g).

Com os valores encontrados para os teores de cinza e matérias voláteis foi calculado o teor de carbono fixo (%CF) de acordo com a equação 18.

$$\%CF = 100 - (\%CZ + \%MV) \quad (18)$$

4.2.1.5 Análise elementar (S)

Na análise elementar foi determinado apenas o teor de enxofre através da quantificação do mesmo.

A amostra foi analisada na Rio Deserto, Laboratório de Análises e Ensaio do Carvão (RDLAB).

4.2.1.6 Análise térmica

Com o objetivo de verificar o comportamento dos resíduos durante o aquecimento, os mesmos foram submetidos à análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) no Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora/UNESC). O equipamento utilizado foi um Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter, com uma atmosfera oxidante de ar sintético e taxa de aquecimento e temperatura a ser definido.

4.2.1.7 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

A análise por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente foi realizada no Laboratório de Absorção Atômica do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) da UNESC para quantificar os elementos chumbo (Pb), cádmio (Cd), arsênio (As), mercúrio (Hg), manganês (Mn) e ferro (Fe). O equipamento trata-se de um ICP-OES 720 da Agilent, que permite a observação do plasma no modo de configuração axial, nas condições operacionais de vazão do gás de plasma de 12 Lmin⁻¹, vazão do gás auxiliar de 0,75 Lmin⁻¹ e uma pressão do nebulizador de 200 kPa.

4.2.2 Caracterização do efluente real

Na caracterização do efluente foram utilizadas as técnicas mencionadas no fluxograma da figura 2 e realizadas no Laboratório de Águas e Efluentes Industriais do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT/UNESC).

4.2.2.1 Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada seguindo o procedimento descrito em *Standard Methods*. Os equipamentos utilizados foram um bloco digestor da HACH, modelo 45600, no qual as amostras foram deixadas por um período de 2 horas a 150 ± 3 °C e em

seguida a leitura foi feita em um espectrofotômetro HACH DR 2800 em mg/L.

4.2.2.2 Demanda bioquímica de oxigênio

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) também foi determinada seguindo o procedimento descrito em *Standard Methods*.

Para a análise, foi utilizada a incubadora J PROLAB/BRA34ACAAB. Antes da determinação da DBO, realizou-se a análise de DQO. Para isso, conforme a faixa de medição da DQO, empregou-se um volume de amostra diferente. As amostras foram deixadas a uma temperatura constante de 20 °C e por um período de incubação fixo de 5 dias. Após, foram lidos os resultados em mg/L em um instrumento óptico de oxigênio dissolvido YSI/ProODO.

4.2.2.3 pH

Para medir o pH das amostras, foi utilizado um pHmetro com titulador da Metrohm 801 Stirrer com eletródo Unitrode easyClean mit Pt 1000 e a leitura foi feita em duplicata.

4.2.2.4 Cor do efluente

Foi realizada uma varredura do espectro UV-VIS da marca Shimadzu, modelo UV 1800 do efluente bruto, entre os comprimentos de onda 190 e 1100 nm, com o intuito de verificar a existência de algum pico de máxima absorção neste intervalo.

4.2.3 Mistura das diferentes frações residuais

Para determinar a melhor proporção da mistura de Pirita:Finos de Carvão (denominada de PFC), foram realizadas as análises de caracterizações com o resíduo piritoso e os finos de carvão. Após, foram separadamente conduzidos com (claro) e sem (escuro) exposição a luz e com e sem peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

As condições estabelecidas para os fatores, peróxido de hidrogênio e o tempo, foram planejados com valores fixados e estudados em literatura.

A mistura de PFC teve controle granulométrico com o objetivo de uniformizar essa mistura e proporcionar a reação no estado sólido mais uniforme.

Ao final dos experimentos, para a determinação da melhor resposta na mistura das diferentes frações residuais, foi aplicado o planejamento experimental com diferentes concentrações de catalisador na proporção de 70% de rejeito piritoso e 30% de finos de carvão, o estudo da relação foi feito com base na literatura, e acima de 80% de rejeito piritoso a amostra ficava de cor mais amarelada. A quantidade de H_2O_2 foi escolhida de acordo com MARTINS et al., (2011), da mesma forma com o pH, que foi ajustado e fixado em 3,0.

4.2.4 Planejamento experimental

A eficiência da remoção de cor do efluente a partir do processo Foto-Fenton é afetada diretamente pelas condições do desenvolvimento das reações, sendo otimizadas naquelas reações com maior processo de oxidação. Para analisar a influência das diferentes variáveis, em diferentes níveis, fez-se o uso de um planejamento experimental. As variáveis em estudo foram a concentração da mistura de PFC bem como a concentração de peróxido de hidrogênio. Já a variável resposta foi o percentual de eficiência da remoção de cor.

Para avaliar as melhores condições experimentais do processo, foi adotado um planejamento estatístico fatorial com dois fatores e dois níveis (2^2), além de um ponto central em duplicata, conforme indica a Tabela 6, tendo como respostas as variáveis remoção de cor (%). Todos os dados foram tratados com auxílio do *software Statistica*.

Tabela 6 - Experimentos previstos pelo planejamento experimental fatorial 2².

Ensaio	Fatores	
	Conc. de PFC (g/L)	Conc. de H ₂ O ₂ (g/L)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 7 - Níveis do planejamento experimental fatorial 2².

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Mistura Pirita:Finos do Carvão (g/L)	0,2	0,5	0,8
H ₂ O ₂ (g/L)	3,0	6,5	10,0

Fonte: Autora, 2022.

Os ensaios foram conduzidos em mesa agitadora orbital Cientec CT 145, sob rotação constante de 120 rpm, a temperatura ambiente e em uma cabine feita com uma lâmpada ultravioleta de 6 watts. As misturas PFC foram dispersas em 100 mL de efluente e agitadas durante 10 minutos, visto que ocorria de forma muito rápida a cinética de reação.

Após esse período pré-estabelecido, a fase sólida foi separada da parte líquida não necessitando de centrifugação.

A remoção de cor (%RC) foi analisada por leituras da fase líquida em espectrofotômetro de UV/VIS (Shimadzu UV-1800). O cálculo foi feito a partir da equação 19,

$$\%RC = \frac{A^0 - A^f}{A^0} \times 100 \quad (19)$$

onde:

A^0 : valor da área abaixo da curva de absorção para a solução do efluente antes do tratamento e

A^f : valor da área abaixo da curva de absorção após o tratamento.

4.2.5 Estudo cinético

Os modelos de isotermas de Langmuir e o de Freundlich são os mais utilizados nos estudos de adsorção em sistemas líquido-sólido e foram aplicados neste trabalho.

Para o estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção por meio da construção de isotermas, os ensaios foram realizados com a melhor condição operacional elencada a partir da análise estatística do planejamento experimental da Tabela 6.

Durante o ensaio, as soluções foram mantidas em agitação e as reações foram interrompidas em diferentes intervalos de tempo a partir de 10 min pela separação da fase sólida por centrifugação. Na sequência, alíquotas foram coletadas e encaminhadas para análise da quantidade adsorvida por massa do adsorvente no equilíbrio. O cálculo se dará a partir da equação 20:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V_L}{m_{ads}} \quad (20)$$

onde:

q_e : eficiência de adsorção;

C_0 e C_e : concentrações em fase líquida iniciais e no tempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

V_L : volume da solução (L); e

m_{ads} : massa de adsorvente (mg).

As isotermas de adsorção serão definidas pelos modelos de isoterma de Langmuir e a de Freundlich e a cinética de adsorção pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

5 RESULTADOS

Este capítulo apresenta as caracterizações do resíduo piritoso e dos finos de carvão.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

5.1.1 Distribuição de tamanhos de partículas

A distribuição de tamanhos de partículas dos finos de carvão e do resíduo piritoso após o processo de cominuição é apresentada na Tabela 8. Nota-se que o diâmetro médio dos finos de carvão é maior quando comparado ao do resíduo piritoso é de 19,32 μm e 17,88 μm , respectivamente. Quanto menor o tamanho de partículas de um material, maior a sua reatividade.

Tabela 8: Distribuição de tamanhos de partículas dos finos de carvão e do resíduo piritoso.

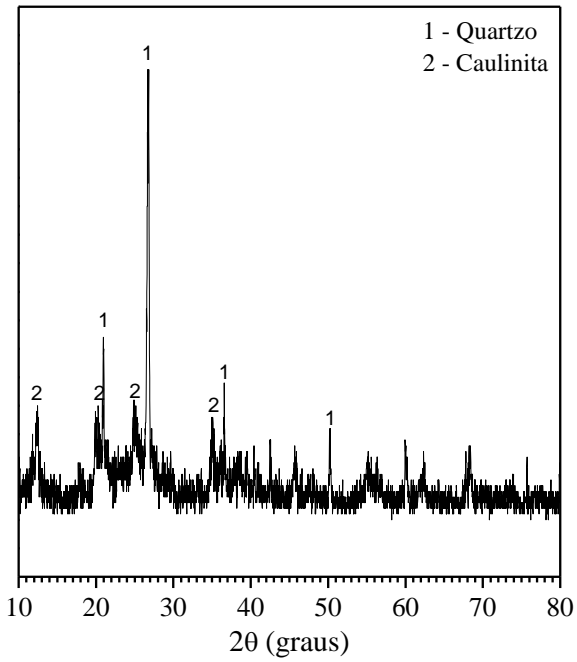
	Finos de carvão	Resíduo piritoso
D ₁₀ (μm)	2,12	2,32
D ₅₀ (μm)	11,71	14,73
D ₉₀ (μm)	49,64	37,84
Diâmetro médio (μm)	19,32	17,88

Fonte: Autora, 2022.

5.1.2 Difração de raios x

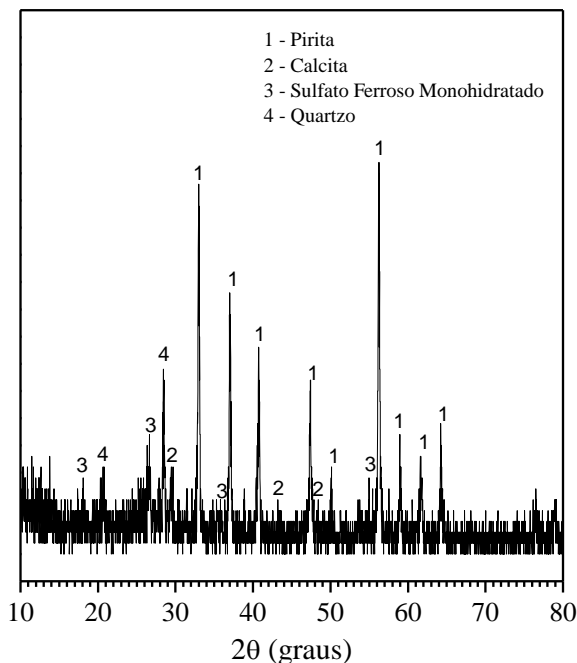
A análise mineralógica dos resíduos encontra-se nos difratogramas das figuras 8 e 9.

Figura 8 - Difratoograma de raios X dos finos de carvão.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 9 - Difratoograma de raios X do resíduo piritoso.



Fonte: Autora, 2022.

O difratograma de raios X dos finos de carvão (figura 8) revela a presença de quartzo (SiO_2 , JCPDS:46-1045) e caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCPDS:29-1488). A matriz de finos de carvão possui cristalinidade baixa devido a presença de carvão mineral remanescente que é amorfo.

Já o do resíduo piritoso (figura 9) indica que, além de pirita (FeS_2 , JCPDS:42-1340), o material é composto pela fase mineralógica contendo sulfato ferroso monohidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JCPDS:45-1365) que auxilia no processo fotocatalítico devido a presença de íons de ferro, ainda, o gráfico (figura 9) corrobora resultados de amostras contendo fases de ferro que possuem baixa cristalinidade, principalmente óxidos, hidróxidos além de quartzo e calcita (CaCO_3 , JCPDS:5-0586).

O ensaio demonstrou também que as amostras do resíduo piritoso e de finos de carvão possuem fases cristalinas de argilo minerais que contribuem para o processo de adsorção.

Em trabalhos posteriores sugere-se a quantificação da quantidade das fases e também o percentual de amorfos nestas amostras.

5.1.3 Superfície específica

Os respectivos resultados de superfície específica e volume de poros obtidos por BET foram de 4,9 m²/g e 0,8 cc/g para os finos de carvão. Já para o resíduo piritoso, esses valores foram de 9,0 m²/g e 0,8 cc/g.

5.1.4 Análise Imediata

Nas tabelas 9 e 10, encontram-se os resultados obtidos (em percentual) para a análise imediata, onde foram analisados a umidade higroscópica, teor de cinzas, matéria volátil, teor de carbono fixo e enxofre total. As análises foram feitas para os dois resíduos, pirita e finos de carvão.

Tabela 9 – Análise imediata da Pirita.

Análise	Resultado (%)
Umidade Higroscópica	5,43
Cinzas	54,78
Matéria Volátil	35,56
Carbono Fixo	9,67
Enxofre Total	30,70

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 10 – Análise imediata do Finos de Carvão.

Análise	Resultado (%)
Umidade Higroscópica	2,38
Cinzas	82,43
Matéria Volátil	10,57
Carbono Fixo	7,00
Enxofre Total	6,11

Fonte: Autora, 2022.

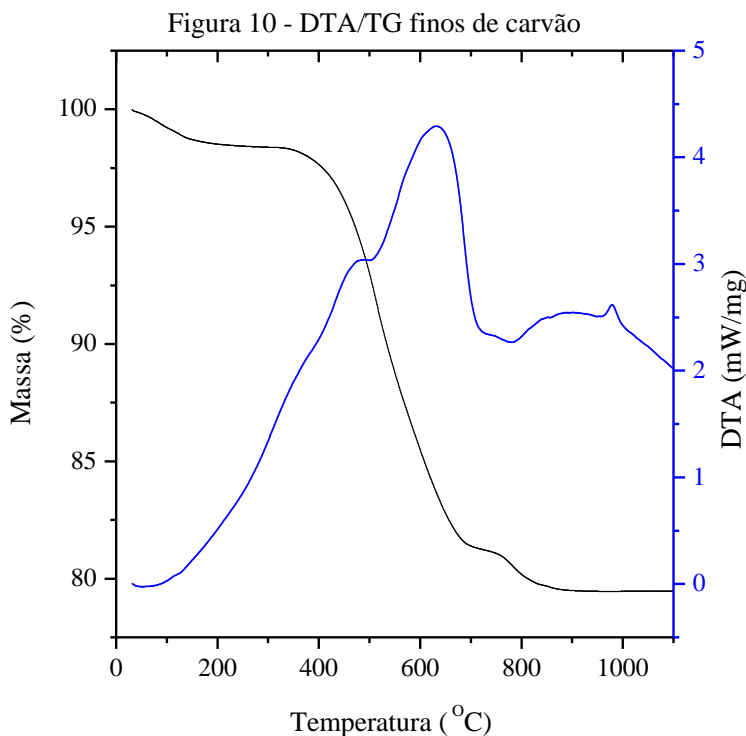
As análises apontam que em ambos os resíduos, a maior parte do material é composto por cinzas (82,4 e 54,78%, para finos de carvão e pirita, respectivamente). De acordo com BELOLI et al. (2002), essa característica foi determinada quando os carvões brasileiros foram formados nos pântanos costeiros que estavam sujeitos ao avanço de dunas litorâneas e da água do mar, rica em sais dissolvidos. Formando assim, um carvão com alto teor de cinzas. Ainda, essa grande quantidade mostra o potencial de adsorção para este processo, como o carbono fixo que é de grande importância.

Em seguida tem-se a matéria volátil livre de umidade e cinza (10,57 e 35,53 %, respectivamente para finos de carvão e pirita). A quantidade de voláteis está relacionada a desidroxilação de argilo minerais, voláteis do próprio carvão. Nota-se também, uma correlação do decréscimo dos valores de material volátil, e o aumento do teor de cinzas, sendo vantajoso no tratamento de efluentes, pois a fração mineral presente nas cinzas age como adsorvente e o menor teor de voláteis evita a liberação de matéria orgânica que poderia aumentar a turbidez (AICH, S. et al., 2020).

A quantidade de enxofre elementar é típica destes processos e as concentrações em menor percentagem são as de umidade higroscópica e carbono fixo.

5.1.5 Análise térmica

Para avaliação do comportamento térmico foi realizada a técnica de DTA/TG das amostras de finos de carvão e de pirita, que estão apresentados nas figuras 10 e 11.



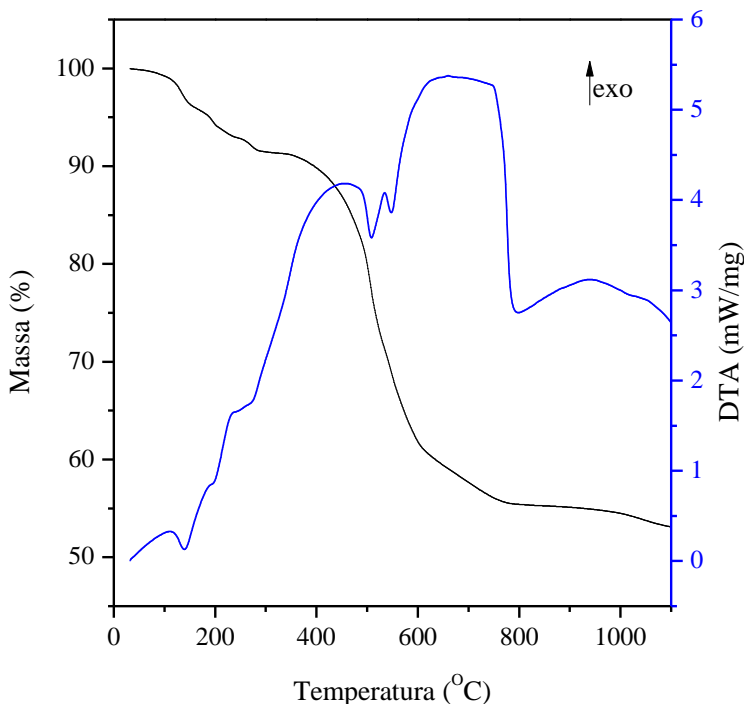
Fonte: Autora, 2022.

De acordo com o gráfico da figura 10, é possível observar uma perda de massa de aproximadamente 20%, marcado por dois principais eventos, o primeiro, com uma perda de 17,05%, que ocorre entre as temperaturas de 350 a 700 °C, e entre as temperaturas de $\approx 730^\circ$ e 875° C, a perda de massa é de 1,52 %. Essas perdas de massas menores em relação a amostra da pirita, acompanhada de um pico exotérmico entre 500° a 700° C, está relacionado a composição de carvão de alto teor de cinza, extremamente interestratificado com siltito carbonoso, o que empobrece a sua qualidade (GARAVAGLIA; BILÉSSIMO; GOMES, 2011). Estes eventos estão relacionados a perda de água de umidade, em torno de 100° C. Como a amostra é rica em material carbonoso, ocorre a saída de voláteis e depois a combustão do carbono fixo.

Em torno de 500° C acontece um leve pico endotérmico que é referente a desidroxilação da caulinita presente, na qual foi identificada no DRX (figura 8).

Outro evento exotérmico ocorre entre 975°C e 990°, que é relativo a formação de um espinélio típico de amostras que contém caulinita.

Figura 11 - DTA/TG resíduo piritoso



Fonte: Autora, 2022.

Analisando a figura 11, houve a presença de dois picos característicos. Um deles à temperatura de $\approx 140^{\circ}\text{C}$, referente a perda de água contida na amostra, e um outro evento endotérmico marcado pela temperatura de 550°C que está relacionado a decomposição dos sulfatos ferrosos presentes no material, onde a perda de massa é mais significativa (PETERSON, 2008). Banerjee, Rangaswamy e Sood (1980) também atribuíram o primeiro evento endotérmico em 500°C à interação da pirita com o sulfato ferroso.

A pirita em contato com atmosfera oxidante reage com oxigênio para formar hematita e liberar SO_2 na forma gasosa. Esta reação é chamada de ustulação e é extremamente exotérmica, como pode ser observado no gráfico 11 entre as temperaturas de 550 e 750° C.

5.1.6 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

Na tabela 12 mostra o resultado da análise química das duas matérias-primas usadas na mistura PFC.

Tabela 11 – Análise química das matérias-primas utilizadas no trabalho.

Análise	Pirita (mg/kg)	Finos de Carvão (mg/kg)
Arsênio	139,88	55,22
Cádmio	< 1,00	< 1,00
Chumbo	185,12	74,25
Ferro Total	288.633,48	60.311,65
Manganês	353,14	175,99
Mercúrio	< 0,10	< 0,10

Fonte: Autora, 2022.

A pirita apresenta aproximadamente 29% em massa de ferro total, além de outros elementos inorgânicos que não influenciam de modo negativo no processo fotocatalítico.

O resíduo fino de carvão apresentou baixo teor de ferro total quando comparado a pirita, 6% em massa.

Os resultados de Arsênio e Chumbo foram encontrados com valores preocupantes, algo que precisa ser estudado, já que estas quantidades destes elementos químicos podem migrar para o efluente a ser limpo. Estes valores já foram encontrados em outros estudos da região como (PETERSON, 2008). Os valores de ferro e manganês estão de acordo com a literatura para estes materiais.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente bruto utilizado nos ensaios apresentava características básicas, com comprimento de onda de máxima absorvância de 660nm (Figura 12), com pH de $8,04 \pm 0,5$. A alcalinidade apresentada é característica de efluentes vindos de processos que possuem tingimento, onde são adicionados permanganato de sódio, carbonato de sódio e cloreto de sódio. Outras características analisadas foram a DBO e a DQO, apresentando o resultado de 109 mg/L e 284 mg/L, respectivamente.

Tabela 12 - Caracterização do Efluente.

	Efluente Bruto	Efluente Tratado
pH	8,04	7,92
DQO (mg/L)	284	74
DBO (mg/L)	109	17

Fonte: Autora, 2022.

De acordo com a Resolução nº 430/11 do CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, são considerados padrões de lançamento o efluente que estiver com pH entre 5 a 9, ausência de materiais flutuantes e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C, com remoção mínima de 60%.

Ao final do processo de tratamento, da amostra que obteve o melhor resultado perante remoção de cor, foi realizada uma nova análise de pH, DQO e DBO. Os resultados obtidos foram de uma redução de 84% de DBO, com pH na faixa padrão e sem materiais flutuantes, sendo estes, resultados considerados dentro do padrão para a legislação e favoráveis para o processo.

5.3 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os resultados do planejamento experimental ²² realizado, que teve como variável resposta a remoção de cor em percentual, e como fatores as concentrações de resíduos (PFC) e de H₂O₂, está apresentado na tabela 15 e na figura 12, a seguir.

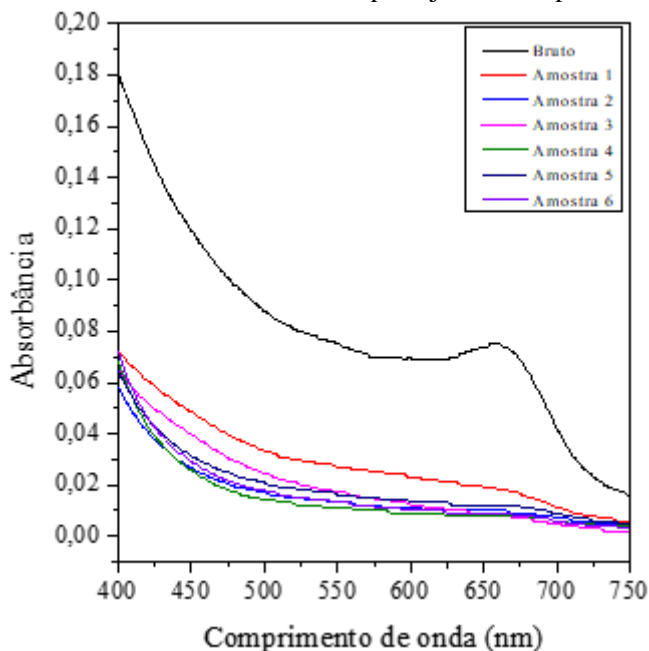
Tabela 13 - Resultados do planejamento experimental.

Ensaio	Fatores
---------------	----------------

	Conc. de PFC (g/L)	Conc. de H ₂ O ₂ (g/L)	Remoção de cor (%)
1	0,2	3	64,42
2	0,8	3	80,14
3	0,2	10	75,51
4	0,8	10	81,58
5	0,5	6,5	76,29
6	0,5	6,5	79,37

Fonte: Autora, 2022.

Figura 12 - Resultado UV com base no planejamento experimental



Fonte: Autora, 2022.

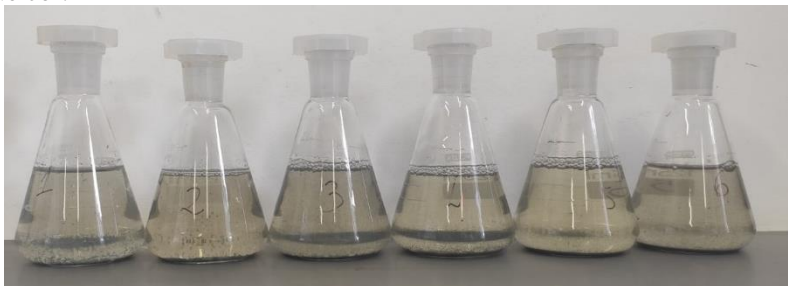
De acordo com o gráfico da figura 12, bem como indicado na tabela 15 o melhor resultado para a remoção de cor do efluente, foi dado pela amostra 4, obtendo uma remoção de 81,58% da cor presente no

efluente, onde foram utilizados concentrações de 0,8 e 10 g/L da mistura pirita com finos de carvão e peróxido de hidrogênio, respectivamente.

O conjunto de variáveis que apresentou um menor desempenho na remoção de cor do efluente foi aquele dado pelo ensaio 1, onde foram removidos 64,42% da cor, e que as variáveis foram 0,2 e 3 g/L de PFC e H₂O₂, respectivamente.

A figura 13 a seguir ilustra a remoção de cor obtida pelos experimentos do planejamento experimental fatorial.

Figura 13 – Resultado visual do planejamento experimental para remoção de cor.



Fonte: Autora, 2022.

O resultado visual, apresentado na figura 13, não apresentou grandes diferenças entre os ensaios, uma vez que os resultados dos ensaios foram próximos entre si. Porém, percebe-se uma tonalidade um pouco mais azulada nas amostras de número 1 e 3, que são aquelas que obtiveram como resultado uma menor remoção de cor. Essas amostras (1 e 3) são as que compreendiam uma menor concentração de resíduo no efluente (0,2 mg/L).

Na tabela 16 a seguir, estão dispostos os dados da análise de variância ANOVA que foram aplicadas aos valores de remoção de cor do efluente. A figura 14 traz o gráfico de Pareto, também aplicado aos valores de remoção de cor. Já na figura 15, está apresentado o gráfico de superfície de resposta da concentração de peróxido de hidrogênio em função da concentração dos resíduos.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de remoção de cor do efluente.

Fator	SS	dF	MS	F	p
--------------	-----------	-----------	-----------	----------	----------

(1)	118,7	1	118,7	18,938	0,04896
(2)	39,2	1	39,2	6,262	0,129406
(1) por (2)	23,3	1	23,3	3,714	0,193773
Erro	12,5	2	6,3		

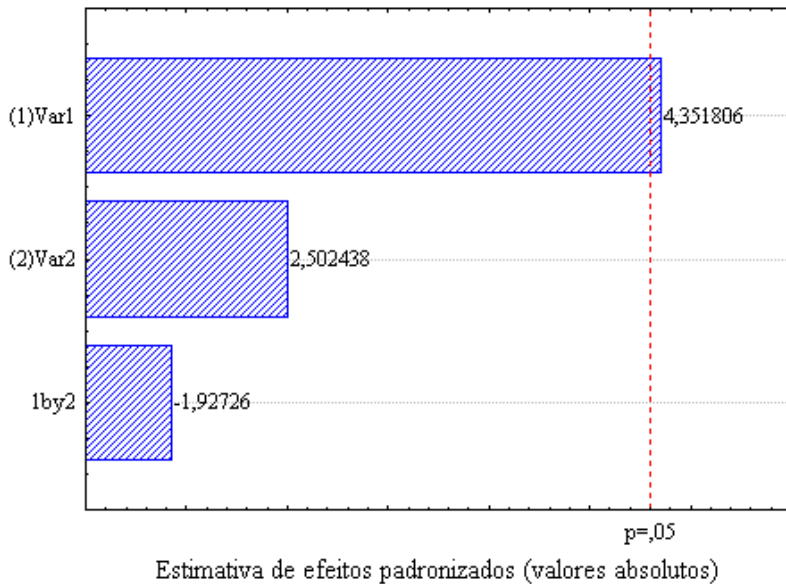
$\alpha=0,05$; $R^2=0,93531$

(1) Concentração de PFC (g/L)

(2) Concentração de H_2O_2 (g/L)

Fonte: Autora, 2022.

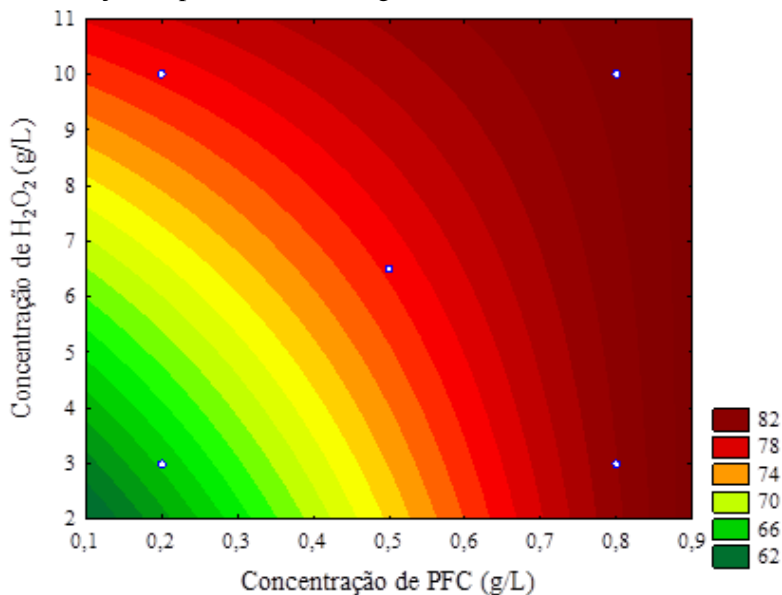
Figura 14 – Gráfico de pareto aplicado aos valores de remoção de cor do efluente.



Fonte: Autora, 2022.

A partir da Tabela 16 e do gráfico de pareto, os resultados apresentados pelo tratamento dos dados do planejamento experimental fatorial, indicam com 95% de confiabilidade, que a quantidade de PFC presente na solução é um fator significativo na remoção de cor do efluente (variável resposta).

Figura 15 – Superfície de resposta de concentração de resíduos versus concentração de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autora, 2022.

De acordo com a figura 15, a superfície de resposta aponta que maiores concentrações de PFC na solução, causam um aumento da remoção de cor do efluente.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com este trabalho demonstram que misturas de rejeito piritoso e finos de carvão juntamente com um processo

oxidativo avançado, removeram a cor do efluente têxtil após o tratamento, com concentrações de acordo com as caracterizações de cada matéria-prima utilizada.

Baseado nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2², a variável concentração de mistura de PFC apresentou um nível de significância de 95,6%, para a eficiência de remoção de cor.

Foram alcançados resultados satisfatórios com o processo oxidativo de fotocatalise operando nas melhores condições, com pH inicial em meio ácido de 3,0 e com concentrações de mistura de PFC de 0,8 g L⁻¹ e de H₂O₂ com 10 g L⁻¹. Com essas condições, apresentou uma elevada eficiência na redução dos parâmetros físico-químicos com apenas 10 minutos de irradiação. Diferentemente de alguns efluentes que são submetidos a este mesmo processo e que necessitam de 60 min para degradação da cor.

Desta forma, o processo de reação de foto-fenton com a mistura de PFC na remoção de cor dos poluentes do efluente têxtil é uma alternativa eficaz para a remoção completa dos poluentes amenizando os impactos ambientais.

Para que o efluente tratado fosse descartado em um corpo receptor de acordo com as normas do CONAMA, análises de DQO, DBO e pH foram feitas com a melhor amostra obtida no planejamento. O resultado obtido de DBO foi uma redução de 84% em relação ao efluente bruto e um pH em meio básico num valor de 7,92, sem materiais flutuantes, sendo estes, resultados considerados dentro do padrão para a legislação e favoráveis para o processo.

A composição química dos dois materiais, apresentaram níveis preocupantes de Chumbo e Arsênio, necessitando estudos posteriores de migração destes elementos químicos para o efluente limpo.

A avaliação cinética não se tornou possível, isso por que a reação de remoção de cor do efluente dada pela adição dos resíduos ocorreu de forma muito rápida, quase que instantaneamente. Isso posto, é sugerido para trabalhos futuros encontrar a curva cinética da remoção de cor do efluente, encontrando uma forma de medir em intervalos de tempo pequenos o suficiente para ser possível a leitura em espectro UV/Vis.

Desta forma, a mistura de PFC é uma alternativa eficaz para a degradação completa dos poluentes amenizando os impactos nos recursos hídricos bem como reduzindo contaminações por subprodutos finais do processo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a cinética de decomposição da cor do efluente, em curtos intervalos de tempo, a fim de encontrar o menor tempo necessário de reação.
- Avaliar outros parâmetros de qualidade do efluente tratado para uma avaliação global do processo.
- Avaliar a viabilidade de implantação de uma planta industrial para tratamento de efluentes utilizando a mistura de Pirita e finos de carvão.
- Analisar a qualidade da água tratada para possibilidade de reuso do efluente como matéria-prima.
- Estudar a migração dos elementos Chumbo e Arsênio para o efluente, após processo de limpeza.

REFERÊNCIAS

ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E

DE CONFECÇÃO (ABIT). Dados estatísticos a respeito da indústria têxtil no Brasil. Disponível em:

<<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor#sthash.Dqb2QtO9.dpuf>>. Acesso em: 10 dez. 2019a.

ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTEL E DE CONFECÇÃO (ABIT). O setor Têxtil e de Confecção e os desafios da sustentabilidade. Disponível em:

<<https://www.abit.org.br>>. Acesso em: 10 dez. 2019b.

ABNT NBR 16587:2017. Disponível em:

<<https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/11905/abnt-nbr16587-carvao-mineral-determinacao-do-teor-de-materiais-volateis>>. Acesso em: 26 fev. 2019.

AICH, S., BEHERA, D., NANDI, B.K. *et al.* Relationship between proximate analysis parameters and combustion behaviour of high ash Indian coal. *Int J Coal Sci Technol* **7**, 766–777 (2020)

AMARAL FILHO, J. R. DO. APROVEITAMENTO DE REJEITOS DE CARVÃO EM SANTA CATARINA, BRASIL. [s.l.]

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

AMDA. ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE DEFESA DO AMBIENTE (AMDA). Disponível em:

<<https://www.amda.org.br/index.php/comunicacao/informacoes-ambientais>>. Acesso em: 10 dez. 2019.

ANTES, B. S. APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE INDÍGO CARMIM. [s.l.]

Universidade Federal da Fronteira Sul, 2017.

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.

ARAÚJO, A. A. DE S.; MERCURI, L. P.; STUCKERT SEIXAS, S. R.; STORPIRTIS, S.; DO ROSÁRIO MATOS, J. **Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica.** Revista

Brasileira de Ciências Farmacêuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 42, n. 2, p. 269–277, 2006.

ARAÚJO, K. S. DE; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Revista Ambiente e Água, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2016.

ARZATE, S.; PFISTER, S.; OBERSCHELP, C.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. **Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant.** Science of the Total Environment, v. 694, 2019.

Associação Brasileira do Carvão Mineral - ABCM. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=8&i_area=4>. Acesso em: 16 dez. 2019.

Associação Brasileira do Carvão Mineral - ABCM. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/conteudo/gm_estatisticas/estatisticas_2018.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2020.

Associação Mundial do Carvão da WCA. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal/where-coal-found>>. Acesso em: 5 fev. 2020.

BABU, D. S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P. V.; KUMAR, M. S. **Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes.** Science of the Total Environment, v. 696, 2019.

BANERJEE, A. C.; RANGASWAMY, Premalatha; SOOD, Sandhya. Mechanism of Oxidation of Iron Pyrite in Dynamic Air. In: HEMMINGER, W. (Ed.). Thermal Analysis. Basel: Birkhäuser Basel, 1980. p. 241–246.

BARMA, S. D. Ultrasonic-assisted coal beneficiation: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 50, n. August 2018, p. 15–35, 2019.

BELOLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, A. **História do Carvão em Santa Catarina.** Criciúma: Imprensa Oficial do Estado de Santa

Catarina, 2002.

BERHE GEBREEGZIABHER, T.; WANG, S.; NAM, H. Adsorption of H₂S, NH₃ and TMA from indoor air using porous corncob activated carbon: Isotherm and kinetics study. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 4, p. 103234, 2019.

BEZERRA, C. G. Caracterização do rejeito de minério de ferro (IOT) e avaliação da sua influência no comportamento físico-químico e mecânico de pastas de cimento. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

BORTOTI, A. A.; FERREIRA, M.; BARICCATTI, R. A.; LOBO, V. DA S. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 81–90, 2016.

Carbonífera Metropolitana S/A. Disponível em:

<<http://www.carboniferametropolitana.com.br/mineracao/beneficiament>
o>. Acesso em: 18 fev. 2020.

CARNIATO, A. Planejamento da produção e mistura de carvão mineral: programação matemática e estudo de caso. 2005. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica, Área de Concentração em Automação e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CONAMA. CONAMA. Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011. Seção II e III. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em:
<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.
Acesso em: 10 dez. 2019.

DAMASIO, F. Q. Remoção de Diclofenaco do meio aquoso utilizando sementes de moringa oleífera. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

DOS SANTOS, D. F. Tratamento de Efluente Têxtil utilizando a técnica de adsorção em casca de café. 2013. 44 f. Trabalho de Conclusão de curso (graduação) - Curso Tecnólogo em Processos

Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. . **Principles of Unit Operations**. 2. ed. NY: John Wiley & Sons, 1980.

GARAVAGLIA, L.; BILÉSSIMO, L. D.; GOMES C. J. B. Avaliação tecnológica para emprego do carvão da camada bonito na geração termelétrica e aproveitamento através de tecnologias limpas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2011.

GALHARDI, J. A.; SOLDERA, B. C. Effects of acid mine drainage on groundwater quality: legal and technical aspects. **Holos Environment**, v. 18, p. 87–109, 2018.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137–146, 2017.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GÜNEŞ, E.; DEMIR, E.; GÜNEŞ, Y.; HANEDAR, A. Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: Comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. May 2018, p. 426–433, 2019.

GUO, X.; WANG, J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, p. 111850, 2019.

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.

KIM, K. C.; YOON, T. U.; BAE, Y. S. Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous

materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 294–301, 2016.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; SUN, J.; JIAO, Y.; XIA, Y.; XIA, L.; WANG, Z.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 8, p. 1898–1904, 2012.

LOURES, C. C. A. **Estudo da Aplicação UV/FENTON (Fe²⁺/H₂O₂) no Tratamento de Efluentes de Laticínio**. 2011. 229 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2011.

MAKGATO, S. S.; FALCON, R. M. S.; CHIRWA, E. M. N. Reduction in coal fines and extended coke production through the addition of carbonisation tar: Environmentally clean process technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, p. 684–694, 2019.

MARTINS, L. M.; DA SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, Á. S.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 1–8, 2012.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

PAŹDZIOR, K.; WRĘBIAK, J.; KLEPACZ-SMÓŁKA, A.; GMUREK,

M.; BILÍŇSKA, L.; KOS, L.; SÓJKA-LEDAKOWICZ, J.; LEDAKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, 2017.

PEDROLO, D. R. S.; DE MENEZES QUINES, L. K.; DE SOUZA, G.; MARCILIO, N. R. Synthesis of zeolites from Brazilian coal ash and its application in SO₂ adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4788–4794, 2017.

PETERSON, M. **PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA PIRITA: DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**. 2008. 128f. Tese - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. D.; DE AMORIM, C. C. Restructuring in the flow of textile wastewater treatment and its relationship with water quality in Doce River, MG, Brazil. **Gestao e Producao**, v. 26, n. 1, 2019.

REDIVO, R. V. **Caracterização Tecnológica Do Carvão Das Camadas Barro Branco E Bonito Para Fins Energéticos Na Região De Criciúma - Sc**. 2002. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, 54 Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; CARBAJAL GAMARRA, F. M.; CURVELO SANTANA, J. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. 3. ed. Canadá: John Wiley & Sons, 1984. 464 p

SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; ROMÁN SÁNCHEZ, I. M.; CARRA, I.; CABRERA REINA, A.; CASAS LÓPEZ, J. L.; MALATO, S. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 195–203, 2013.

Serviço geológico do Brasil - CPRM. Disponível em:

<<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Carvao-Mineral-2558.html>>. Acesso em: 7 fev. 2020.

SIECESC - Energia & Desenvolvimento. Disponível em:

<http://www.siecesc.com.br/pdf/livro_carvao/a_historia_do_carvao_de_santa_catarina.pdf>. Acesso em: 16 dez. 2019.

SILVA, R. F. DA; Degradação de Corante de Efluente Têxtil por Processo Oxidativo Avançado. 2015. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SOUZA, P. S. C. DE. Utilização Do Processo Foto-Fenton Induzido Com Ferrioxalato No Tratamento De Efluentes Têxteis. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

STARLING, M. C. V. M. Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso. 2016. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.

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.

UNAL, B. O.; BILICI, Z.; UGUR, N.; ISIK, Z.; HARPUTLU, E.; DIZGE, N.; OCAKOGLU, K. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. June, p. 100897, 2019.

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.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YOUSEF, S.; TATARIANTS, M.; TICHONOVAS, M.; SARWAR, Z.; JONUŠKIENĖ, I.; KLIUCININKAS, L. A new strategy for using textile waste as a sustainable source of recovered cotton. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, n. March, p. 359–369, 2019.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1039–1043, 2010.

ZUPKO, R.; KAMATH, D.; COSCARELLI, E.; ROULEAU, M.; MINAKATA, D. Agent-Based Model to Predict the Fate of the Degradation of Organic Compounds in the Aqueous-Phase UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 136, p. 49–55, 2020.