



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS ARARANGUÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Sara Cristine Denoni Ghedin

**Remoção dos corantes têxteis Índigo Carmim e Azul de Metileno pelo processo  
de adsorção utilizando pirita**

Araranguá

2022

Sara Cristine Denoni Ghedin

**Remoção dos corantes têxteis Índigo Carmim e Azul de Metileno pelo processo de adsorção utilizando pirita**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Ph.D.  
Coorientador: Prof. Luiz F. Belchior, Ph.D.

Araranguá

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ghedin, Sara Cristine Denoni  
Remoção dos corantes têxteis Índigo Carmim e Azul de  
Metileno pelo processo de adsorção utilizando pirita / Sara  
Cristine Denoni Ghedin ; orientador, Tiago Elias Allievi  
Frizon, coorientador, Luiz Fernando Belchior, 2022.  
60 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em  
Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2022.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Adsorção. 3. Índigo  
Carmim. 4. Azul de Metileno. 5. Pirita. I. Elias Allievi  
Frizon, Tiago. II. Belchior, Luiz Fernando. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Sara Cristine Denoni Ghedin

**Remoção dos corantes têxteis Índigo Carmim e Azul de Metileno pelo  
processo de adsorção utilizando pirita**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Hugo de Campos Braga  
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Dr. Claus Troger Pich  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que  
foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Energia e Sustentabilidade.

---

Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon  
Orientador

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior  
Coorientador

Araranguá, 2022.

Dedico esse trabalho a Deus pois eu sonho e Ele realiza.

## **AGRADECIMENTOS**

Meu primeiro agradecimento é a Deus que está sempre comigo em todos os momentos. Sem a Sua presença em minha vida eu não teria forças e capacidade de chegar onde cheguei.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon, por todo o apoio e ensinamento. Além de ser um excelente profissional é também uma pessoa muito querida que vou levar para a vida. Absorvi muito aprendizado durante nosso tempo de estudos e realizações de ensaios no laboratório. Gratidão também ao meu coorientador Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior que me ajudou muito com todo o seu conhecimento no desenvolvimento do trabalho.

Obrigada a minha família, especialmente meus pais João Batista e Maria da Glória, e minhas irmãs Karen e Thaiz, por me apoiarem e aguentarem nos momentos de estresse. Gratidão também a minha avó Zeferina por estar sempre torcendo e orando por mim.

Gratidão ao meu noivo, amor, amigo Ramon, que me prestou todo o apoio, carinho e amparo que eu precisei durante esse tempo. O caminho foi mais leve com você ao meu lado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade (PPGES-UFSC) por me possibilitar realizar meu trabalho através do suporte e estrutura.

Aos participantes da banca, professor Dr. Hugo de Campos Braga e professor Dr. Claus Troger Pich pelo aceite do convite e por suas contribuições.

Finalmente, um agradecimento especial a toda equipe do Laboratório de Materiais Avançados (LMA) que estiveram ativamente presente comigo durante o tempo de desenvolvimento desse trabalho. Além de ganhar novos amigos, ganhei uma nova família. Estarão para sempre em meu coração.

## RESUMO

A indústria têxtil é um importante setor do segmento industrial com grande impacto no cenário nacional. No entanto, apesar da sua grande relevância social e econômica, esse setor gera uma grande quantidade de resíduos que necessitam ser tratados para evitar seu descarte no meio ambiente. Esses efluentes têxteis possuem em sua composição principalmente corantes que não tiveram uma fixação efetiva no produto têxtil final. Devido a sua toxicidade e baixa biodegradabilidade, faz-se necessária a busca por metodologias que sejam eficientes no tratamento desse efluente para remoção dos corantes descartados. Dentre as técnicas de tratamento de efluentes normalmente empregadas, o processo de adsorção destaca-se pela sua versatilidade e eficiência. No entanto, a escolha do material adsorvente e a compreensão do mecanismo de adsorção é crucial para propor um sistema eficaz e de baixo custo. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de adsorção da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como material adsorvente de dois corantes comumente usados na indústria têxtil, o Índigo Carmim (IC) e o Azul de Metileno (AM). A capacidade de adsorção dos corantes foi investigada em função do tempo de contato e concentração do adsorvente. Para monitorar a remoção dos corantes foi empregada a técnica de espectroscopia de UV-Vis. Comparando os resultados de adsorção dos dois sistemas, notou-se que a eficiência de adsorção da pirita foi bem maior para o corante AM. Esse resultado pode ser explicado devido à natureza catiônica do AM, a qual aparenta ter maior afinidade com as cargas presentes na superfície da pirita nas condições avaliadas. No entanto, mesmo no caso do IC, a capacidade de adsorção foi muito elevada, sendo que em ambos os sistemas a análise das isotermas de adsorção demonstraram comportamento extremamente favorável do processo. Esses resultados revelam que a pirita pode ser considerada como material adsorvente promissor no tratamento de efluentes têxteis.

**Palavras-chave:** Indústria têxtil; efluentes; corantes; Azul de Metileno; Índigo Carmim; pirita; adsorção.

## ABSTRACT

The textile industry is an important sector of the industrial segment with a huge impact on the national scenario. However, despite its great social and economic relevance this sector generates a large amount of waste that need to be treated to avoid their inappropriate disposal in the environment. These textile effluents have in their composition mainly dyes that did not have an effective fixation in the final textile product. Due to its toxicity and resistance to biodegradation, it is necessary to search for methodologies that are efficient in the effluent treatment to remove the discarded dyes. Among the effluent treatment techniques commonly employed, the adsorption process stands out for its versatility and efficiency. However, choosing the adsorbent material and understanding the adsorption mechanism is crucial to propose an effective and low-cost system. In this sense, this work aimed to evaluate the adsorption potential of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) as an adsorbent material for two dyes normally used in the textile industry, Indigo Carmine (IC) and Methylene Blue (MB). The adsorption capacity of the two dyes was investigated as a function of contact time and adsorbent concentration. To monitor the dyes removal, the UV-Vis spectroscopy technique was used. Comparing the adsorption results between the systems, it was noticed that the pyrite adsorption efficiency was much higher for the AM dye. This result can be explained due to the cationic nature of AM, which appears to have greater affinity with the charges present on the pyrite surface under the conditions evaluated. However, even in the case of IC, the adsorption capacity was very high, and in both systems the analysis of the adsorption isotherms showed extremely favorable behavior of the process. These results reveal that pyrite can be considered as a promising adsorbent material in the treatment of textile effluents.

**Keywords:** Textile industry; effluents; dyes; Indigo Carmine; Methylene Blue; pyrite; adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do corante Índigo Carmim (IC). .....	20
Figura 2: Estrutura molecular do corante Azul de Metileno (AM). .....	21
Figura 3: Classes de tratamento de efluentes têxteis.....	23
Figura 4: Processo de adsorção.....	24
Figura 5: Formas possíveis de isotermas de adsorção. ....	28
Figura 6: Etapas da execução experimental. ....	34
Figura 7: Esquema de funcionamento do Espectrofotômetro UV-Vis. ....	35
Figura 8: Caracterização da pirita por Difração de Raio x (DRX). ....	37
Figura 9: Imagens das alíquotas retiradas da solução contendo corante IC e diferentes quantidades de pirita: a) 0,1 g de pirita; b) 0,3 g de pirita e c) 0,5 g de pirita. ....	39
Figura 10: Espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante IC na presença de: a) 0,1 g de pirita; b) 0,3 g de pirita e c) 0,5 g de pirita. ....	40
Figura 11: Imagens das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM e 0,1 g de pirita. ....	41
Figura 12: Espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM e 0,1 g de pirita. ....	41
Figura 13: Imagens das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM e diferentes quantidades de pirita: a) 0,01 g de pirita; b) 0,03 g de pirita e c) 0,05 g de pirita. ....	42
Figura 14: Espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM na presença de: a) 0,01 g de pirita; b) 0,03 g de pirita e c) 0,05 g de pirita. ....	44
Figura 15: Curva de calibração do corante IC. ....	46
Figura 16: Curva de calibração do corante AM. ....	46
Figura 17: Relação entre $C_t/C_0$ e o tempo de contato com a pirita do corante IC. ....	47
Figura 18: Relação entre $C_t/C_0$ e o tempo de contato com a pirita do corante AM.....	48
Figura 19: Isoterma de adsorção do corante IC. ....	49
Figura 20: Isoterma de adsorção do corante AM. ....	49
Figura 21: Soluções de: a) Corante IC e b) Corante AM após o ensaio de dessorção e filtração da pirita. ....	51
Figura 22: Espectros de UV-Vis das soluções de: a) Corante IC e b) Corante AM antes e após o ensaio de dessorção.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos corantes segundo a estrutura química ou cromóforo.....	17
Tabela 2: Classificação dos corantes segundo o método de aplicação na fibra. ....	18
Tabela 3: Principais diferenças entre adsorção física e química.....	24
Tabela 4: Análise de FRX da amostra beneficiada. ....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM Azul de Metileno

Ca Cálcio

DRX Difração de Raio X

Fe Ferro

FeS<sub>2</sub> Pirita

IC Índigo Carmim

LMA Laboratório de Materiais Avançados

pH Potencial hidrogeniônico

pH<sub>Cz</sub> Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero

PROBIOTEC Laboratório de Processos Biotecnológicos Inovadores

S Enxofre

Si Silício

T Temperatura

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

UV- Vis Espectroscopia no Ultravioleta Visível

XRF Fluorescência de Raio X

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 OBJETIVOS .....	15
1.1.1 Objetivo Geral .....	15
1.1.2 Objetivos Específicos .....	15
<b>2 DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>16</b>
2.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS .....	16
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS .....	17
2.2.1 Corante Índigo Carmim (IC) .....	19
2.2.2 Corante Azul de Metileno (AM) .....	20
2.3 COMPOSTOS AROMÁTICOS .....	21
2.4 TIPOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	22
2.4.1 Adsorção .....	23
2.4.1.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção .....	25
2.4.1.1.1 Área superficial .....	25
2.4.1.1.2 Propriedades do adsorvente .....	25
2.4.1.1.3 Propriedades do adsorvato .....	26
2.4.1.1.4 Temperatura .....	26
2.4.1.1.5 pH .....	26
2.4.1.2 Equilíbrio de adsorção .....	27
2.4.2 Isotermas de adsorção .....	27
2.4.3 Modelo de Langmuir .....	29
2.4.4 Modelo de Freundlich .....	30
2.4.5 Materiais Adsorventes .....	30
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>31</b>
3.1 CORANTE ÍNDIGO CARMIM .....	31
3.2 CORANTE AZUL DE METILENO .....	31

3.3 PIRITA BENEFICIADA.....	32
3.4 ÁGUA ULTRAPURA .....	32
3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	33
3.6 ENSAIO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	34
3.7 CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	35
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA PIRITA.....	36
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	38
<b>4.2.1 Adsorção do Índigo Carmim (IC) .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2.2 Adsorção do Azul de Metileno (AM) .....</b>	<b>41</b>
4.3 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO ENTRE ADSORVENTE E ADSORVATO NA CONCENTRAÇÃO .....	45
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	48
4.5 DESSORÇÃO .....	50
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população nos dias atuais juntamente com a industrialização vem tendo como preocupação vários fatores relacionados ao meio ambiente, sendo um desses a contaminação da água. Essa contaminação acontece devido a ações naturais e antrópicas, como o lançamento de esgoto doméstico na água, resíduos industriais entre outros (ARRUDA 2017).

A indústria têxtil se destaca pela emissão de poluentes, principalmente os líquidos, em grande quantidade. Quanto mais esse setor cresce, mais aumenta o volume de efluente gerado (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXARIA, 2006).

Nesse setor, é utilizada uma variedade de matéria-prima e insumos, podendo destacar entre esses o corante Índigo Carmim (IC) que é um dos mais utilizados para tingir tecidos de algodão jeans, sendo azul sua coloração (LOPES; ANDRADE, 2010) e o corante Azul de Metileno (AM) que é um composto aromático heterocíclico da classe das fenotiazinas, sólido verde escuro que produz solução azul e segundo Fabrício et al. (2010) é comum no processamento de poliésteres e nylons. A remoção de corantes dos efluentes é um dos principais problemas encontrados, sendo consumidos aproximadamente 20 t ano<sup>-1</sup> de corantes, e estimando-se que 20% desses corantes são descartados como efluentes (KUNZ et al., 2002; DALLAGO, SMANIOTTO, 2005, HONORATO et al. 2015).

Sendo assim, é muito importante o tratamento correto desses efluentes, para que haja uma proteção dos recursos hídricos devido à sua intensidade de cor, concentração de contaminantes orgânicos e inorgânicos e resistência a biodegradabilidade. É necessária uma análise de qual técnica utilizar para cada tipo de tratamento de efluentes, pois o custo elevado do tratamento e manutenção pode às vezes inviabilizar o uso de alguns tratamentos (TONES, 2015).

Santa Catarina destaca-se como grande produtora no setor têxtil, cuja atividade gera efluentes contendo corantes de difícil remoção. A partir disso, percebe-se a importância em dar atenção a poluição gerada por esses efluentes, buscando tecnologias novas para a descontaminação (FELIPE 2017).

A adsorção é uma das técnicas utilizadas e trata-se de um método de transferência de massa, onde se analisa a capacidade que um material sólido tem de absorver uma substância presente em uma solução. Essa técnica destaca-se pelo seu

baixo custo, simplicidade e eficiência (RAMOS et al., 2017). O material adsorvido é chamado de adsorvato e o material onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (MORAIS, 1996).

Sendo assim, o objetivo principal desse trabalho foi avaliar a eficácia da pirita utilizada como material adsorvente para remoção dos corantes Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM), provenientes de efluentes de indústrias têxteis. A partir disso as indústrias poderão implementar a pirita nos seus tratamentos, diminuindo seus custos, e aproveitando esse material que está presente em grande quantidade em nossa região e muitas vezes não é descartado da maneira correta.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de adsorção da pirita, oriunda de mineradoras, para remoção dos corantes Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM) de efluentes têxteis.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Beneficiar e determinar as características químicas, morfológicas e estruturais do resíduo mineral sólido;
- Avaliar o efeito de adsorção da pirita em amostras contendo os corantes Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM);
- Investigar a diferença de adsorção da pirita nas soluções contendo os corantes Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM);
- Ajustar as isotermas de adsorção das soluções contendo os corantes Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM).

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Há uma grande importância na proteção das águas superficiais para a sustentabilidade do planeta. As indústrias têxteis têm grande responsabilidade com relação ao descarte de efluentes nas águas. Segundo Hirschler (2008) esses setores precisam garantir a manutenção desse processo produtivo e aplicar tecnologias que contribuam na diminuição dessas fontes contaminantes.

O setor têxtil possui uma grande importância no setor industrial brasileiro como um todo. Em 2015, o Brasil classificou-se como o quinto maior produtor têxtil do mundo. Essa classificação deve-se ao fato da sua capacidade em produzir seu próprio algodão (FUJITA; JORENTE, 2015).

A primeira etapa do processo produtivo têxtil é a preparação, onde as impurezas são retiradas do tecido. É um processo químico onde ocorre a aplicação de soluções alcalinas e detergentes ou enzimas nas fibras para remover as impurezas. Após isso, peróxido de hidrogênio ou compostos clorados são aplicados para branquear os tecidos (MOORE; AUSLEY, 2004, apud STARLING, 2016).

Após essa etapa acontece o tingimento, onde os corantes são aplicados no tecido. Depois disso, é feita a lavagem que extrai dos tecidos que já estão tingidos a porção de corante que não fixou neles. Finalmente ocorre o acabamento, que acrescentará valor ao tecido. São adicionados amaciantes, antifúngicos e bactericidas, entre outras substâncias através de tratamento químico nos tecidos, que vão contribuir para a composição do efluente final (STARLING, 2016).

O efluente gerado pode ter muitas composições diferentes, pois variam os processos utilizados desde a sua produção até a sua lavagem. Essas composições podem ser caracterizadas como altamente tóxicas, devido à presença dos corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados, representando risco ambiental por ter potencial de poluir tanto o solo como a água (MANENTI et al., 2014).

O processo de produção têxtil descarta ao meio ambiente grandes quantidades de águas residuais contendo corantes. Esses corantes alteram os parâmetros físico-químicos das águas superficiais, provocando poluição ambiental (HIRSCHLER et al., 2011). Além disso, causam um impacto visual, turvam a água, diminuem a penetração

solar, reduzindo a fotossíntese e a concentração de oxigênio na água, prejudicando os seres vivos aquáticos (MARÍN, 2015). Junto a isso, após as etapas de biotransformação, os corantes podem gerar substâncias com propriedades mutagênicas e carcinogênicas, destacando-se assim a importância no tratamento desses efluentes, a fim de diminuir esses impactos no meio ambiente.

## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS

A classificação dos corantes têxteis pode ser feita de duas maneiras: pela sua estrutura química, ou pelo modo como é fixado à fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991).

Segundo Hunger (2003), a classificação pela estrutura química, ou pelo seu grupo cromóforo é a mais apropriada para classificar um corante, sendo que através desse tipo de classificação os corantes são identificados rapidamente, pois estão agrupados em categorias com características semelhantes e assim podem ser reconhecidos facilmente na indústria têxtil.

A estrutura responsável pela coloração que o corante apresenta é chamada de cromóforo e possui absorção na região ultravioleta e visível no espectro, principalmente devido as transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações (ZOLLINGER, 1991). A Tabela 1 apresenta algumas características dos corantes classificados de acordo com a estrutura química ou do cromóforo.

Tabela 1: Classificação dos corantes segundo a estrutura química ou cromóforo.  
(continua)

<b>Cromóforo</b>	<b>Principais classes</b>	<b>Principais propriedades</b>
Azo	Reativos, ácidos, dispersos, diretos, básicos, catiônicos, pré-metalizados, azoicos	Variedade de cores, resistência à luz, brilho, boa relação custo-benefício
Antraquinona	Reativos, dispersos, ácidos, básicos, pré-metalizados, à Tina	Brilho, estabilidade, resistência à luz, variedade de cores, baixo custo-benefício devido a baixa fixação
Metalizados	Ácidos, diretos e reativos	Resistência à luz, resistência à lavagem, pouco brilho, maior toxicidade, cores com tonalidades fortes
Indigoide	Ácidos, à Tina	Baixa solubilidade, tonalidades sólidas, resistência à luz e ao calor, alta fixação, baixa resistência à lavagem

Tabela 2: Classificação dos corantes segundo a estrutura química ou cromóforo.  
(conclusão)

<b>Cromóforo</b>	<b>Principais classes</b>	<b>Principais propriedades</b>
Ftalocianinas	Reativos, diretos, ácidos, básicos	Resistência ao calor e luz, brilho e boa fixação, boa relação custo-benefício, cores intensas
Metina, polimetina e polienos	Básicos, dispersos, catiônicos	Cores brilhantes, variedade de cores, às vezes apresenta fluorescência
Di e triarilmetina e oxazina	Ácidos, básicos, diretos, dispersos	Resistência à luz, cores intensas e alguns apresentam toxicidade
Nitro e nitrosos	Ácidos, básicos, dispersos	Baixo custo, boa resistência à luz e bom rendimento no tingimento
Sulfurosos		Baixo custo, tonalidades escuras, insolúveis em água

Fonte: Adaptado de Zanoni e Yamanaka (2016).

A classificação pelo modo como o corante é fixado à fibra têxtil está diretamente relacionado ao tipo de fibra empregada. A vantagem em classificar os corantes dessa maneira deve-se ao fato de esse ser o sistema de classificação realizado pelo *Colour Index*, que é um banco de dados referência padrão dos fabricantes de produtos coloridos, utilizado por fabricantes e consumidores, além do setor químico (HUNGER, 2003).

As fibras podem ser classificadas em naturais ou não naturais, sendo que os naturais podem ser oriundos de matrizes vegetais como algodão, sisal e linho, de fontes animais como a lã, o couro e a seda, ou de minerais como o amianto. Já as fibras não naturais surgiram na busca de criação de seda artificial, e acabaram resultando na criação de novos artigos têxteis, novos corantes e novas possibilidades de consumo. Essas fibras não naturais são classificadas em artificiais e sintéticas, onde as artificiais são resultado do tratamento químico da celulose como exemplo a viscose e o acetato e as sintéticas são obtidas de matérias primas da indústria petroquímica, como exemplo o nylon, o poliéster e o acrílico (ALCÂNTARA; DATLIN, 1996; HUNGER, 2003; ZOLLINGER, 1991).

A Tabela 2 apresenta algumas características dos corantes classificados de acordo com o método de aplicação na fibra.

Tabela 3: Classificação dos corantes segundo o método de aplicação na fibra.  
(continua)

<b>Classe</b>	<b>Cromóforos associados</b>	<b>Aspectos do tingimento</b>
Reativos	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes

Tabela 4: Classificação dos corantes segundo o método de aplicação na fibra.  
(conclusão)

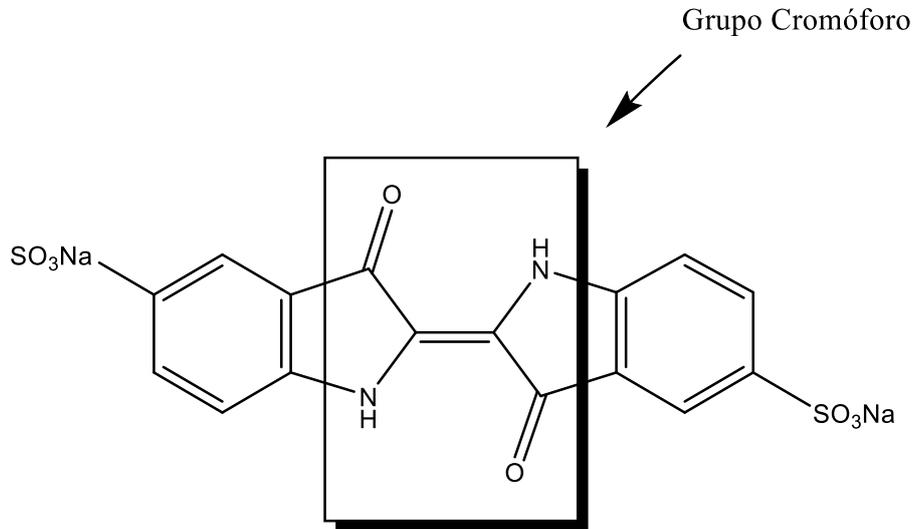
Diretos	Azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento do processo de tingimento, melhorado pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante
Azoicos	Azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade
Dispersos	Azo, antraquinona, nitro, estirílico, benzodifuranona	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência à lavagem e luz; moléculas pequenas
Ácidos ou aniônicos	Azo, antraquinona, trietilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso	Apresentam-se como corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos e por isso solúveis em água e conferem a carga negativa ao corante; observa-se semelhante efeito com grupos carboxílicos; extensa gama de coloração e boa fixação
À tina	Antraquinona, índigoides e tioindigoides	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência à lavagem
À Cuba	Estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após tiorização de intermediários orgânicos contendo grupos nitro e amino	Insolúveis em água; fornecem tons preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência à lavagem, porém a tintura gera resíduos tóxicos
Pré-metalizados	Azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos
Branqueadores ópticos	Estilbenzenos, coumarina, naftalamidas, pirazol, moléculas com grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Quando expostas a radiação UV brilham no escuro; provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos
Catiônicos	Polimetina, dri e triarilmetina, antraquinona e azo	Corantes solúveis em água; apresentam variedade de cores; brilho; pouca resistência à luz; boa resistência à umidade; bom rendimento; baixo custo

Fonte: Adaptado de Zanoni e Yamanaka (2016).

### 2.2.1 Corante Índigo Carmim (IC)

O Índigo Carmim (IC) é um corante azul sintético que apresenta aplicações nos setores industriais têxteis, alimentícios e farmacêuticos e é descartado de maneira indevida no ambiente (ZAINDAS, 2015). Possui uma estrutura química estável e molecular complexa, dificultando assim sua biodegradação (SANTOS et al., 2015). A Figura 1 mostra sua estrutura molecular.

Figura 1: Estrutura molecular do corante Índigo Carmim (IC).



Fonte: Adaptado de Meira, 2014.

Esse corante possui grande empregabilidade devido a alguns fatores como a resistência à abrasão e a lavagem. Mas as grandes quantidades que são perdidas durante a produção nas indústrias acabam tendo seu destino final o meio ambiente (LOPES; ANDRADE, 2010).

Segundo Hernández-Gordillo et al. (2016), o corante IC é considerado um corante altamente tóxico, sendo um dos mais encontrados em águas residuais de indústrias têxteis. A classificação desse composto é dada como um material ambientalmente perigoso, pois o seu descarte no meio ambiente envolve problemas como a poluição estética e desordem da vida aquática. Além disso, pode causar irritação na pele e nos olhos e danos permanentes à córnea e à conjuntiva (BARKA et al. 2008, MITTAL et al. 2007 e OTHMAN et al. 2007). Esse corante também é de difícil remoção em efluentes aquosos e muito resistente a tratamentos biológicos convencionais.

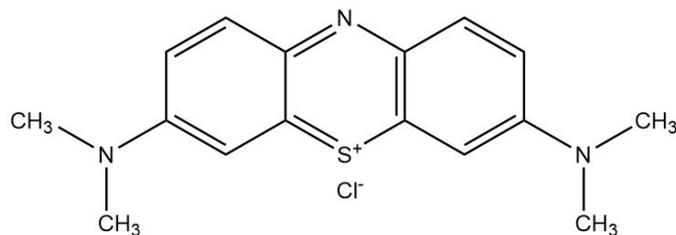
### 2.2.2 Corante Azul de Metileno (AM)

O corante Azul de Metileno (AM) é um dos corantes mais utilizados nas indústrias têxteis para tingimento de roupas. Além disso, também é empregado como indicador redox (ISENMANN, 2014) e na área médica, no auxílio em alguns tratamentos contra o

câncer (WAINWRIGHT, 2011). Utiliza-se também para produção de papel, nylons, medicamentos e tingimento de cabelos.

Esse corante classifica-se como uma fenotiazina, com referência ao seu grupo cromóforo, com a presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, e dois anéis aromáticos, ligados a um átomo de nitrogênio cada um, interagindo com dois grupos metila. Devido a essa estrutura, há uma resistência nos processos de biodegradação desse corante (CHOWDHURY et al., 2016; WANG X. et al., 2014). A Figura 2 mostra sua estrutura molecular.

Figura 2: Estrutura molecular do corante Azul de Metileno (AM).



Fonte: Adaptado de Costa e Melo, 2018.

### 2.3 COMPOSTOS AROMÁTICOS

Os compostos aromáticos, também chamados de hidrocarbonetos aromáticos, são compostos orgânicos que apresentam um ou mais anéis benzênicos ou núcleos aromáticos. Anéis benzênicos são formados por seis átomos de carbono ligados em uma cadeia fechada com ligações simples e duplas alternadas.

Compostos aromáticos presentes nos corantes oferecem maior dificuldade de biodegradação, apresentando maior resistência ao tratamento biológico convencional. Com esse tratamento, os compostos sofrem uma degradação parcial que acaba dando origem a compostos mais tóxicos (TREVISANI, 2013). Os compostos aromáticos podem ser identificados e caracterizados através da técnica de Espectroscopia de UV-Vis.

A absorvância máxima do corante Índigo Carmim (IC) é no comprimento de onda de 612 nm e ele corresponde a um corante do tipo ácido. A presença do grupo cromóforo

Índigo é o responsável por atribuir cor ao produto têxtil e um grupo funcional, que tem como função ligar-se à fibra do tecido garantindo que no processo de lavagem a cor permaneça a escolhida (WARING, 2013).

O corante Azul de Metileno (AM) é um composto orgânico-catiônico, heterocíclico, empregado nas indústrias têxteis, alimentícias, couro, impressão e plásticos (DA SILVA et al., 2016) sendo a sua absorvância máxima no comprimento de onda de 665 nm.

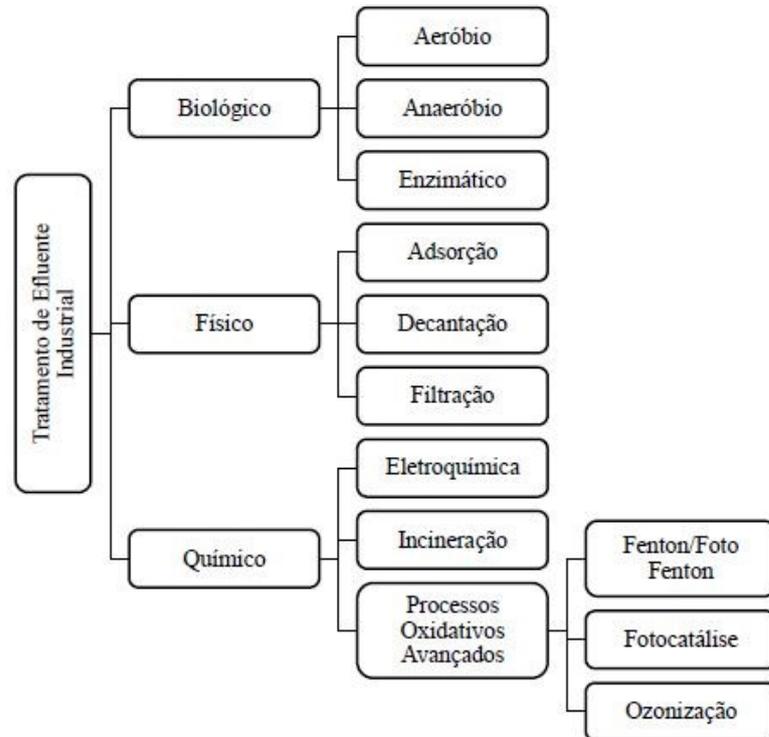
## 2.4 TIPOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os sistemas de tratamento de efluentes transformam os poluentes dissolvidos e em suspensão em gases inertes ou sólidos sedimentáveis para depois separar o sólido do líquido, utilizando tratamento primário, fazendo a separação da água de outros materiais. O tratamento secundário ou biológico se dá através da redução de matéria orgânica, seguido por decantação e filtração (LINS, 2010).

A aplicação de métodos diferentes de tratamento vem sendo estudada, devido à diversidade dos efluentes existentes, levando em conta a natureza e as propriedades dos efluentes que serão tratados, para cumprir as exigências sobre a qualidade dos efluentes finais. Muitas vezes se faz necessário um pós-tratamento da água que já foi tratada, visto que já foi verificado a ineficácia dos tratamentos convencionais (KOLPIN, etc al., 2002).

Os tratamentos de efluentes têxteis estão divididos em três áreas: biológico, físico e químico, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3: Classes de tratamento de efluentes têxteis.



Fonte: Santos, 2019.

Segundo Brito e Silva (2012), alguns dos métodos mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis, como a decantação e a filtração, estão se mostrando ineficientes pois acabam causando apenas uma simples mudança de fase dos compostos. Um dos métodos que vem sendo utilizado com frequência é o tratamento biológico, mas a falta de conhecimento das características do efluente, pequena área disponível na indústria para implantação e falta de mão de obra se tornaram dificuldades para utilizar esse método (BUSS et. al., 2015).

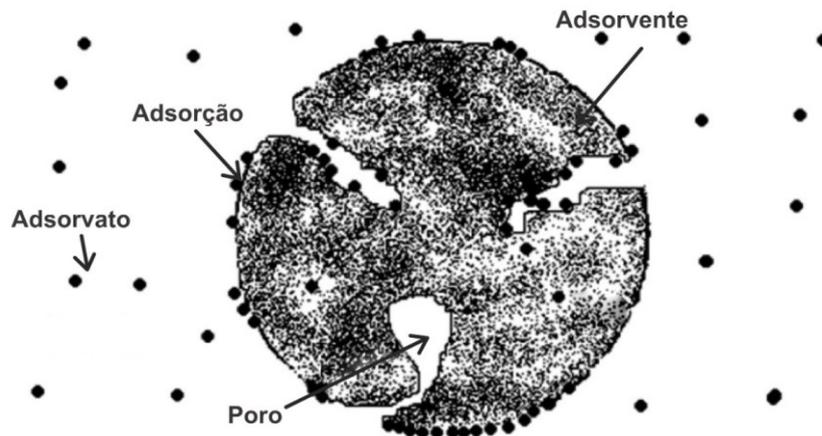
Sendo assim, segundo Gok et al. (2010), o tratamento por adsorção que é um método físico, considera-se uma boa opção para o tratamento de água residuais, pois apresenta baixo custo, fácil operação, projeto simples, capacidade de tratar corantes mais concentrados e alta eficiência.

#### 2.4.1 Adsorção

O processo de adsorção é um método de separação em que acontece um fenômeno de superfície, onde ocorre o aumento da concentração de um determinado

componente na interface entre duas fases (DABROWSKI, 2001). A força motriz do processo é a diferença de concentração de um soluto, como o corante IC ou AM, entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 4 mostra o processo de adsorção de um sólido.

Figura 4: Processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Bonetto, 2016.

Existem basicamente duas classes de adsorção, classificadas de acordo com a sua intensidade: a fisissorção, que é a adsorção física, e a quimissorção, que é a adsorção química. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, sendo as forças de Van der Waals, que prendem fisicamente as moléculas ao material adsorvente, sendo interações com longo alcance, mas fracas. É uma adsorção com uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido (DROGUETT, 1983).

Já a adsorção química, também segundo Drogue (1983) corresponde a uma interação química, onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, semelhante a uma reação química. A adsorção química possui entalpia muito maior que a da adsorção física. A Tabela 3 mostra as principais diferenças entre a adsorção física e a química.

Tabela 5: Principais diferenças entre adsorção física e química.

(continua)

<b>Adsorção Física (Fisissorção)</b>	<b>Adsorção Química (Quimissorção)</b>
Causada por forças de Van der Waals	Causada por ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons

Tabela 6: Principais diferenças entre adsorção física e química.  
(conclusão)

$\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{ads} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Há somente formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Pires, 2019.

#### 2.4.1.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química resultam dos processos de adsorção. Sendo assim, muitos fatores podem influenciar nesse processo, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH. Algumas das características do adsorvente que devem ser levadas em consideração são: sua área superficial, o tamanho do seu poro, sua densidade e os grupos funcionais presentes na superfície. Já a natureza do adsorvato depende da sua polaridade, do tamanho da sua molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (COONEY, 1999).

##### 2.4.1.1.1 Área superficial

Segundo Sekar et al. (2004), como a adsorção é um fenômeno de superfície, a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica. No caso de partículas maiores, a resistência à difusão é menor e a maior parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção.

##### 2.4.1.1.2 Propriedades do adsorvente

Domingues (2005) afirma que a natureza físico-química do adsorvente é um fator determinante no processo. Isso deve-se ao fato de que a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais da superfície do adsorvente e da natureza do material.

#### 2.4.1.1.3 Propriedades do adsorvato

O tamanho da espécie é importante principalmente quando a taxa de adsorção depende do transporte intraparticular. A polaridade do adsorvato também tem forte influência, pois uma certa espécie polar pode ter mais afinidade para um tipo de solvente ou adsorvente, conforme a sua polaridade (DOMINGUES, 2005). Segundo Ngah e Hanafiah (2008) os grupos polares como hidroxilas, carboxílicos e aminas, são comuns em materiais lignocelulósicos. Esses grupos possuem afinidade por metais, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente.

#### 2.4.1.1.4 Temperatura

A temperatura afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. De acordo com Jimenez, Bosco e Carvalho (2004), o aumento da temperatura pode causar o aumento de energia cinética e da mobilidade das espécies do adsorvato, podendo também provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. Khattri e Singh (2009) afirmam que o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, observando que assim a alteração da temperatura do processo pode conduzir a uma mudança da capacidade de adsorção.

#### 2.4.1.1.5 pH

O fator de pH acaba afetando o processo de adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. Esse fator pode aumentar ou diminuir o efeito sobre o processo conforme o tipo de adsorvente utilizado, já que as cargas da superfície do adsorvente dependem de sua composição e das características da superfície. O ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ), que é o valor do pH requerido para que a

carga líquida do adsorvente seja nula, é um índice que pode auxiliar na tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. No caso de valores de pH inferiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Já no caso de valores de pH superiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

#### 2.4.1.2 Equilíbrio de adsorção

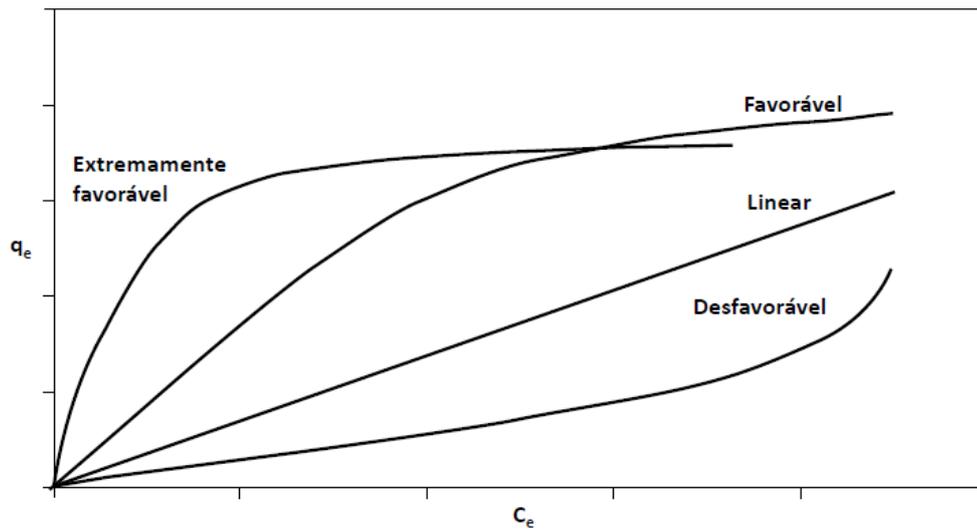
O equilíbrio de adsorção é um fator fundamental para obter informações sobre a análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma certa quantidade de um sólido (adsorvente) entra em contato com um volume de líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), a adsorção acontece até que o equilíbrio seja obtido. Ou seja, quando o adsorvato e o adsorvente são colocados em contato, as moléculas ou íons possuem a tendência de fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Quando chega nessa etapa, o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é estabelecida (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 2.4.2 Isotermas de adsorção

Segundo Nascimento et al. (2014), as isotermas de adsorção demonstram a alteração da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, dada certa temperatura. Para se obter uma isoterma de adsorção, acontece um processo onde uma massa de adsorvente é adicionada em um certo volume ( $V$ ) de várias soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas. Ao se alcançar o equilíbrio de adsorção, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ ).

Os gráficos obtidos a partir dessas informações, podem se apresentar de diversas maneiras como mostra a Figura 5.

Figura 5: Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Nascimento et al., 2014.

A isoterma linear representa a situação em que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável traz a informação de que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma desfavorável releva que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo que tenha uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

Tendo a representação gráfica, é necessário também obter os valores das variáveis  $C_e$  e  $q$ . Para a obtenção dos valores de  $C_e$ , após o alcance do equilíbrio, separa-se o adsorvente da solução, através da utilização de filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação e a solução é analisada para determinar a concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ). Essa determinação pode ser feita por técnicas analíticas como a cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão.

Para a obtenção dos valores de  $q$ , deve-se fazer um balanço de massa, onde a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução. A Equação 1 demonstra esse modelo matemático.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q: capacidade de adsorção;

C<sub>o</sub>: concentração inicial do adsorvato;

C<sub>e</sub>: concentração do adsorvato no equilíbrio;

V: volume da solução;

m: massa do adsorvente.

A correlação dos dados de equilíbrio através de equações é fundamental para o projeto e a operação de sistemas com processos de adsorção. Sendo assim, é importante o estabelecimento de correlações mais apropriadas para as curvas de equilíbrio, para que essa técnica seja executada de maneira correta (WONG et al., 2004).

Vários modelos de isotermas foram propostos ao longo dos anos, como os de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz, Dubinin-Radushkevich, Tempkin, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Flory-Huggins, Brunauer-Emmett-Teller, Deming entre outros.

### 2.4.3 Modelo de Langmuir

A equação do modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para a representação dos processos de adsorção devido a sua simplicidade e grande aplicabilidade. Esse modelo apresenta os pressupostos de que existe um número definido de sítios, os sítios possuem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo matemático de Langmuir supõe que quando uma solução é colocada em contato com um material adsorvente e alcança o equilíbrio, a taxa em que as espécies são adsorvidas na superfície é igual a taxa em que as espécies saem da superfície (RIBAS, 2016). A Equação 2 é a expressão proposta por Langmuir (Foo e Hameed, 2010).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio;

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção;

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente;

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio.

#### 2.4.4 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a criar uma equação para relacionar a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução em um modelo empírico. Esse modelo pode ser aplicado em sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

De acordo com Febrianto (2009) esse modelo considera o sólido heterogêneo, à medida que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar vários tipos de sítios de adsorção, que possuem energias adsorptivas distintas. A Equação 3 é a expressão da isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido;

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução;

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

#### 2.4.5 Materiais Adsorventes

Para um material ser um bom adsorvente, ele precisa ter baixo custo, disponibilidade, alta seletividade, alta capacidade de adsorção e eficiência na remoção de várias substâncias (CRINI & BADOT, 2008). As instalações industriais utilizam

frequentemente os materiais adsorvente: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, argilas e aluminossilicatos (McCABE et al., 1991).

Da Silva et al. (2016) utilizaram o carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar para adsorção do corante Azul de Metileno. Através dos resultados obtidos, chegaram à conclusão de que o carvão ativado utilizado como adsorvente apresentou resultados favoráveis, com uma quantidade relativamente pequena de massa e um bom percentual de remoção. A melhor massa para o carvão ativado foi de 50 com um percentual de remoção de 80% em menos de 24 horas.

Nos estudos de Morais et al. (2019) a produção de carvão ativado foi realizada a partir de *Eucalyptus dunnii* para adsorção do corante Azul de Metileno. De acordo com os dados experimentais, o carvão ativado utilizado apresentou excelentes propriedades texturais e adsorptivas além de possuir melhor ajuste ao modelo de Langmuir e ter obtido uma rápida remoção do corante.

Liu et al. (2013) realizaram a síntese e analisaram o desempenho de adsorção e fotocatalise da pirita nos corantes Azul de Metileno, Safranina T, Laranja de Metila, Rodamina B e Pironina B. Através dos resultados obtidos, chegou-se à conclusão que os experimentos indicaram que a capacidade de adsorção da pirita é muito maior do que a sua capacidade de degradação fotocatalítica.

### **3 METODOLOGIA**

Os experimentos realizados nesse trabalho foram conduzidos pelo Laboratório de Materiais Avançados (LMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) de Araranguá/SC.

#### **3.1 CORANTE ÍNDIGO CARMIM**

O primeiro corante utilizado nesse trabalho foi o Índigo Carmim (C.I. 73015) da marca NEON, referência 00603 e foi fornecido pelo Laboratório de Processos Biotecnológicos Inovadores (PROBIOTEC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) de Araranguá/SC.

#### **3.2 CORANTE AZUL DE METILENO**

O segundo corante utilizado foi o Azul de Metileno (C.I. 52015) da marca NEON, referência 00600 e foi fornecido pelo Laboratório de Materiais Avançados (LMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) de Araranguá/SC.

### 3.3 PIRITA BENEFICIADA

A amostra de rejeito contendo pirita ( $\text{FeS}_2$ ) utilizada nesse trabalho foi obtida através de uma amostra retirada da Carbonífera Criciúma, localizada no extremo sul de Santa Catarina, e passou por um processo de beneficiamento para aumentar seu grau pureza.

Primeiramente o rejeito contendo pirita passou pelo processo de lixiviação para a remoção de sais solúveis. Em seguida, o material obtido foi moído e peneirado para que assim pudesse ser realizada a etapa de beneficiamento. Esse beneficiamento foi feito a partir da técnica de separação por densidade utilizando metodologia previamente estabelecida no Laboratório de Materiais Avançados.

Após esse processo, foi realizada a caracterização estrutural da pirita obtida através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro modelo Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Japan) e Espectroscopia de Fluorescência de raio x por Dispersão de Energia (XRF), utilizando um espectrofotômetro modelo EDX-7000 (Schimadzu, Japan).

### 3.4 ÁGUA ULTRAPURA

A água ultrapura é uma água tratada com os mais altos níveis de pureza para todos os tipos de contaminantes: compostos orgânicos e inorgânicos; material dissolvido e particulado; volátil e não volátil, reativo e inerte; hidrofílico e hidrofóbico; e gases dissolvidos. É utilizada para pesquisas, indústrias farmacêutica, química e de cosméticos, universidades, laboratórios entre outros.

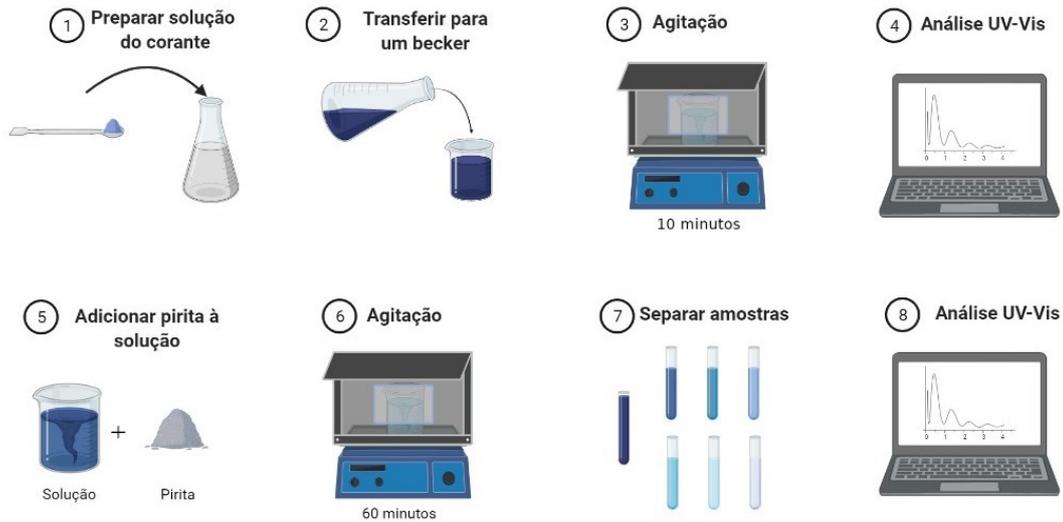
Nesse trabalho, a água ultrapura utilizada passou pelo sistema de purificação através do equipamento Master System MS2000, Marca GEHAKA que conta com as seguintes etapas:

1. Filtro de partículas;
2. Bomba de Entrada;
3. Filtro de carvão ativado;
4. Osmose Reversa;
5. Ponto de serviço de água Tipo III;
6. Reservatório interno de 12 litros;
7. Bomba de Recirculação
8. Luz Ultravioleta com radiação 185 nm e 254 nm de dupla ação: germicida e oxidação do carbono orgânico;
9. Deionizador;
10. Filtro Microbiológico com membrana de fibra oca com corte molecular de 50.000 Daltons, equivalente à 0,01 microm, em cápsula de saída.

### 3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para iniciar o ensaio de adsorção foram preparadas duas soluções, uma contendo o corante Índigo Carmim (IC) e a outra contendo o corante Azul de Metileno (AM), sendo suas concentrações de  $1 \times 10^{-5}$  mol/L. A Figura 6 demonstra as etapas da execução experimental do projeto.

Figura 6: Etapas da execução experimental.



Fonte: Do autor, 2022.

Primeiramente uma alíquota de 50 mL foi retirada da solução do corante IC, colocada em um béquer e inserida no interior de uma caixa escura, a qual possui uma abertura frontal que permite adicionar e retirar a solução a ser avaliada. Durante todo o procedimento, a caixa ficou sobre um agitador magnético para fornecer a homogeneização da solução. Além disso, todos os testes foram realizados a temperatura ambiente ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) e o pH da solução foi monitorado ao longo do ensaio.

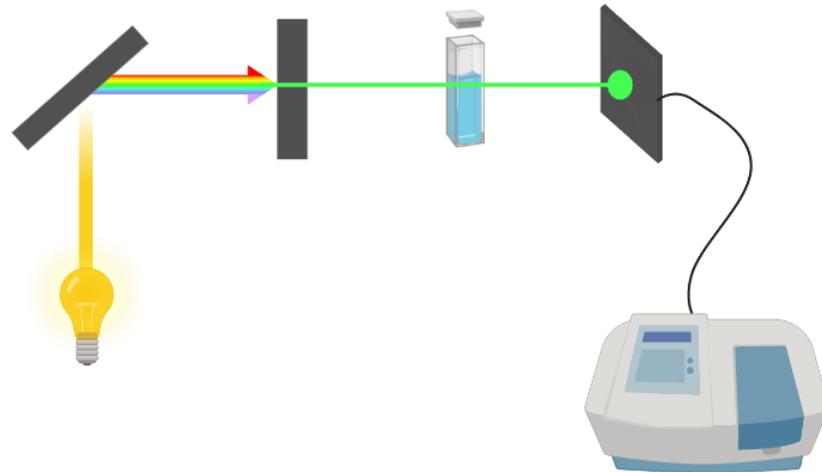
Para investigar a capacidade de adsorção, três quantidades de adsorvente foram avaliadas ( $m = 0,1\text{ g}$ ,  $0,3\text{ g}$  e  $0,5\text{ g}$  de pirita). A definição dessas quantidades foi baseada em testes preliminares que indicaram que a massa de  $0,5\text{ g}$  de pirita era suficiente para adsorver todo o corante nas condições do ensaio. A adsorção foi acompanhada por meio da retirada de alíquotas de  $4\text{ mL}$  a cada  $10\text{ minutos}$  até completar  $60\text{ minutos}$ . As alíquotas foram centrifugadas para separação da pirita e a solução contendo o corante não adsorvido foi analisada em espectrofotômetro de UV-Vis.

Após a realização do procedimento com o corante IC, foi executado o mesmo com o corante AM. Neste caso, testes iniciais indicaram que a menor massa adsorvente utilizada para o corante IC ( $m = 0,1\text{ g}$  de pirita) era suficiente para adsorver todo o corante AM da solução. Dessa forma, novas quantidades de adsorvente foram definidas para o AM, sendo elas  $0,01\text{ g}$ ,  $0,03\text{ g}$  e  $0,05\text{ g}$ .

### 3.6 ENSAIO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Após a retirada de todas as alíquotas, as mesmas foram ensaiadas em um Espectrofotômetro UV-Vis da marca EVEN e modelo UV-VIS IL-592-S-BI. O esquema de funcionamento da espectrofotometria UV-Vis é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Esquema de funcionamento do Espectrofotômetro UV-Vis.



Fonte: Adaptado de Ives, 2015.

O ensaio consiste na incidência de um feixe de luz na amostra, que separa a luz refletida de acordo com o comprimento de onda, medindo a quantidade de luz recebida, conforme a lei de Beer. A amostra é submetida a radiações emitidas por uma lâmpada que emite os comprimentos de onda pertencentes ao espectro visível e ao espectro ultravioleta.

Após a emissão da radiação, a mesma passa por um monocromador, e após isso incide na amostra, posicionada entre o monocromador e o detector. Os detectores identificam quais comprimentos de onda foram absorvidos pela amostra durante o ensaio, analisando as informações e gerando os resultados.

### 3.7 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração é a relação gráfica entre os valores de absorbância *versus* os de concentração de uma substância. Através do gráfico possibilita-se a verificação da linearidade da reação e o cálculo de um fator de conversão de valores de absorbância em concentração.

Para a quantificação do resíduo de corante na solução foi realizada uma curva de calibração para cada corante, com concentração variando entre  $6,0 \times 10^{-5}$  e  $7,8 \times 10^{-6}$  mol/L para o corante IC e  $3,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol/L para o corante AM. Utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 612 e 665 nm para os corantes IC e AM respectivamente, a fim de obter as absorvâncias máximas para cada concentração.

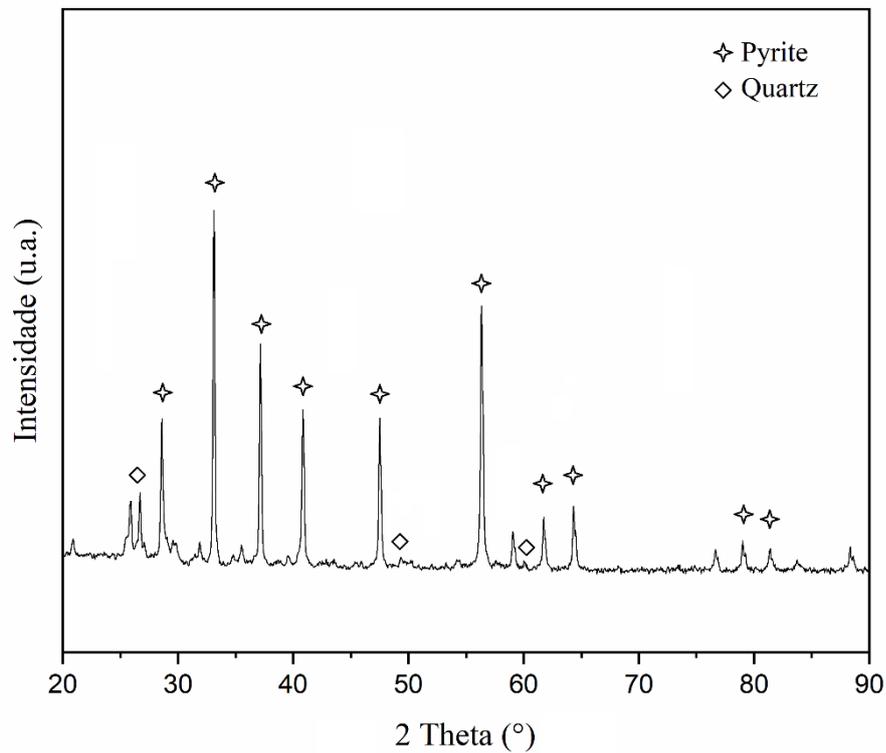
## 4 RESULTADOS

### 4.1 BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA PIRITA

A pirita utilizada neste estudo foi obtida por meio de processo de beneficiamento de um resíduo oriundo da extração do carvão mineral. A técnica empregada para separação e purificação da pirita foi a de separação por densidade utilizando uma solução aquosa de Politungstato de Lítio ( $d = 2,85 \text{ g.cm}^{-3}$ ). A densidade dessa solução possui valor intermediário entre a pirita ( $d = 5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e os outros principais componentes mineralógicos encontrados no resíduo bruto ( $d < 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Dessa forma, utilizando um funil de decantação é possível extrair a fração rica em pirita que sedimenta na solução. Esta técnica de separação foi desenvolvida em trabalhos anteriores do LMA e os detalhes adotados podem ser verificados no capítulo de procedimento experimental.

De modo a constatar a composição estrutural da pirita beneficiada, a amostra foi inicialmente caracterizada por técnica de difração de raio x (DRX). Através da análise do difratograma obtido na Figura 8 pode-se notar que a principal fase cristalina detectada é referente aos picos correspondentes da estrutura da pirita (JCPDS: 42-1340). Embora ainda seja possível detectar a presença de outros componentes, como sílica (JCPDS: 46-1045), a sua baixa intensidade revela que a sua concentração é pouco relevante na composição global.

Figura 8: Caracterização da pirita por Difração de Raio x (DRX).



Fonte: Do Autor, 2021.

Para obter informações quantitativas em relação aos componentes presentes, a composição química do material beneficiado foi investigada por análise de fluorescência de raio x (FRX). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 7: Análise de FRX da amostra beneficiada.

<b>Elementos</b>	<b>Porcentagem Mássica</b>
<i>Fe</i>	48,1
<i>S</i>	38,8
<i>Ca</i>	5,8
<i>Si</i>	5,6
<i>Outros Elementos</i> ( <i>&lt;1.0 wt.%</i> )	1,7

Fonte: Do Autor, 2021.

A partir da análise da Tabela 4, pode-se observar que quase 90% dos elementos detectados correspondem ao ferro e enxofre, principais elementos constituintes da pirita

(dissulfeto de ferro). Com base nessa análise, a porcentagem aproximada de pirita presente na amostra pode ser estimada pelo cálculo estequiométrico teórico, conforme reportado na literatura (OLIVEIRA et. al., 2016). Esse cálculo leva em consideração a razão entre a porcentagem mássica de enxofre encontrada com a porcentagem teórica de enxofre esperada para a pirita pura, de 53,4%. Com base nesse cálculo é possível estimar que após o processo de beneficiamento foi possível obter um material com aproximadamente 73% em massa de pirita.

Esse resultado está de acordo com resultados previamente obtidos no grupo de pesquisa e em concordância com dados publicados da literatura que efetuam beneficiamento do carvão mineral. Com relação aos outros elementos detectados, nota-se alguns contaminantes como silício e cálcio ainda estão presentes. Esses elementos indicam a presença de silicatos e carbonatos que ainda não foram possíveis de serem separados. No entanto, as suas quantidades são muito baixas e um possível efeito nos testes de adsorção podem ser considerados irrelevantes.

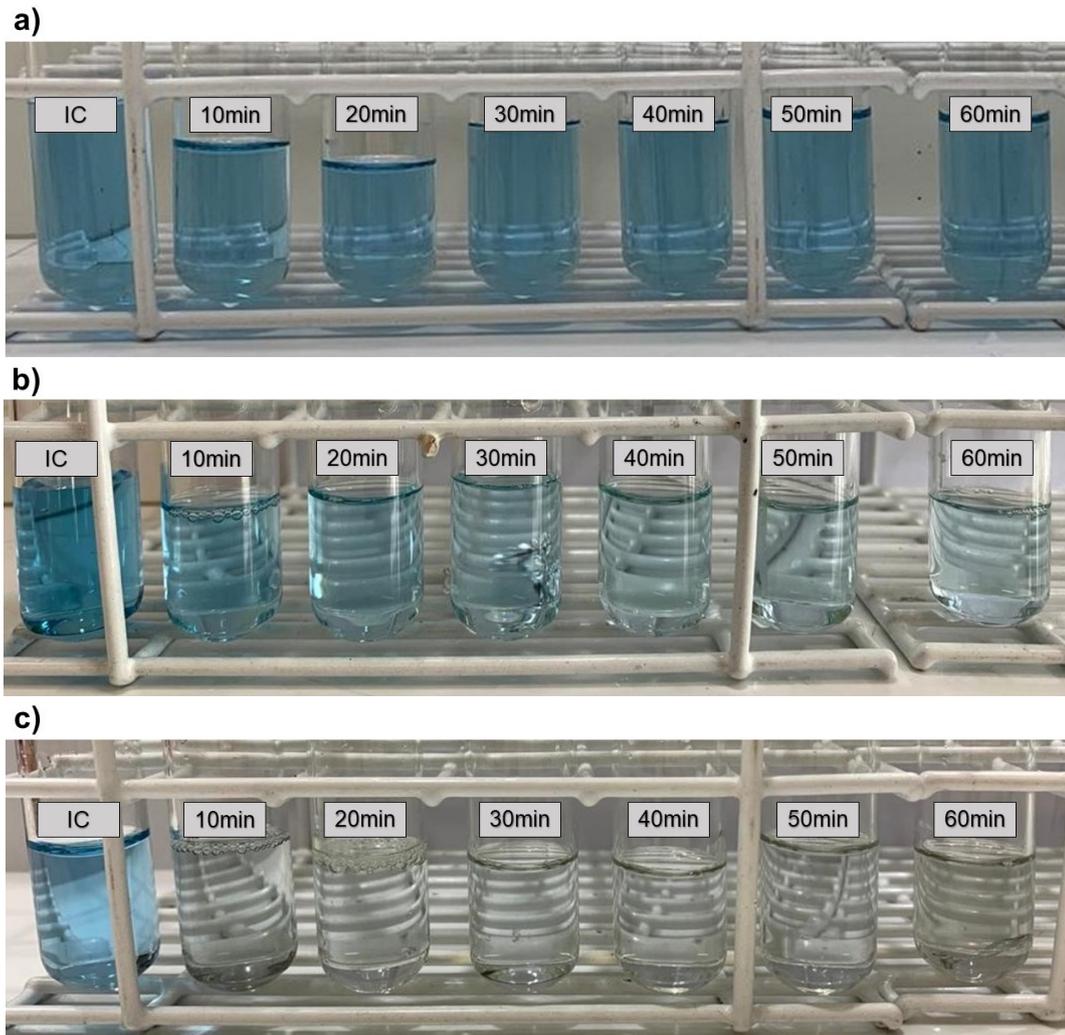
## 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados conforme descrito no procedimento experimental e os resultados obtidos para o corante Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM) serão apresentados na sequência.

### 4.2.1 Adsorção do Índigo Carmim (IC)

Inicialmente, para se ter uma ideia do poder de adsorção da pirita em relação ao corante IC, uma análise visual das alíquotas retiradas foi efetuada. A Figura 9 apresenta o resultado visual das alíquotas retiradas das soluções contendo 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g de pirita para o teste com o corante IC.

Figura 9: Imagens das alíquotas retiradas da solução contendo corante IC e diferentes quantidades de pirita: a) 0,1 g de pirita; b) 0,3 g de pirita e c) 0,5 g de pirita



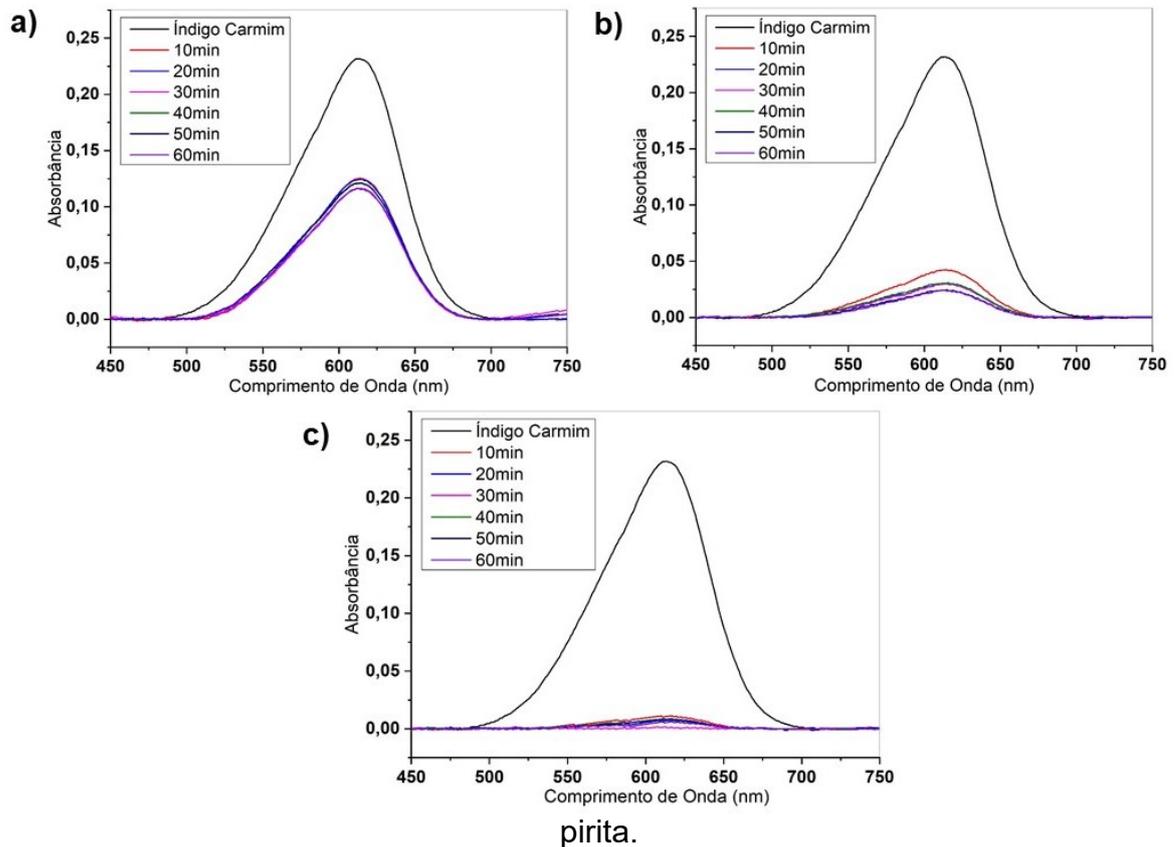
Fonte: Do autor, 2021.

É possível identificar através da Figura 9, que com 0,1g de pirita adicionada na solução, a mesma não teve uma mudança visível na intensidade da sua cor, mantendo-se praticamente a mesma até completar os 60 minutos. Já ao adicionar 0,3g de pirita percebe-se uma diminuição gradual na intensidade da cor do corante ao longo dos 60 minutos. Com a adição de 0,5g de pirita na solução, a intensidade da cor reduziu quase por completo já nos primeiros 10 minutos, permanecendo assim até completar os 60 minutos.

Em paralelo as avaliações visuais, foi realizada a caracterização fotofísica das alíquotas obtidas, através de espectroscopia de UV-Vis. A Figura 10 apresenta os

espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante IC e diferentes quantidades de pirita.

Figura 10: Espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante IC na presença de: a) 0,1 g de pirita; b) 0,3 g de pirita e c) 0,5 g de



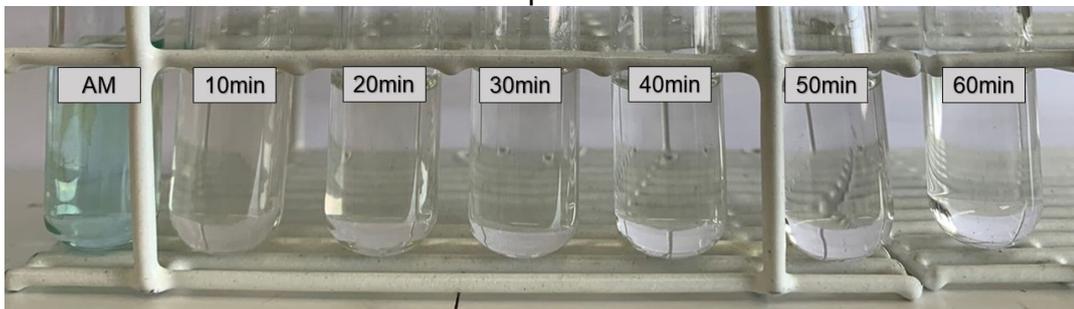
Fonte: Do autor, 2021.

Os resultados obtidos confirmam as observações feitas visualmente da adsorção do corante IC pela pirita. A partir dos espectros de absorção UV-Vis nota-se uma diminuição significativa na intensidade da banda de absorção característica do IC em 612nm, indicando claramente a atividade da pirita como material adsorvente. O acréscimo de 0,1 g de pirita resultou em 46% de diminuição na intensidade da banda nos primeiros 10 minutos de contato com o adsorvente, enquanto com 0,3 g de pirita houve uma diminuição de 82% nos primeiros 10 minutos, e com 0,5 g de pirita a diminuição foi de 99%. Ao final dos 60 minutos a diminuição das bandas foram de 50% para 0,1 g de pirita, 90% para 0,3 g de pirita e manteve os 99% para 0,5 g de pirita.

#### 4.2.2 Adsorção do Azul de Metileno (AM)

Com o intuito de avaliar a eficiência de adsorção da pirita frente diferentes corantes, realizou-se a avaliação da adsorção do corante AM, empregando a mesma metodologia de ensaio utilizada para o corante IC. Ao realizar a análise visual das alíquotas retiradas da solução contendo 0,1 g de pirita percebeu-se que a intensidade da cor reduziu quase por completo logo nos instantes iniciais, conforme mostra a Figura 11.

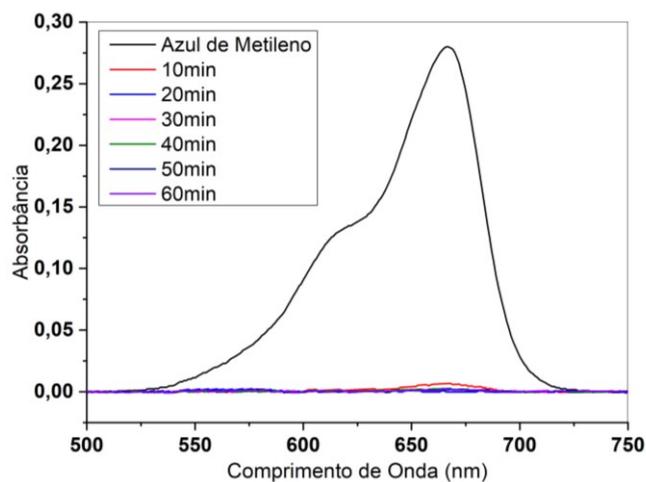
Figura 11: Imagens das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM e 0,1 g de pirita.



Fonte: Do autor, 2021.

Após a análise visual, realizou-se análise por espectroscopia de UV-Vis nas alíquotas coletadas com adição de 0,1 g de pirita na solução de AM, sendo os resultados apresentados na Figura 12.

Figura 12: Espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM e 0,1 g de pirita.

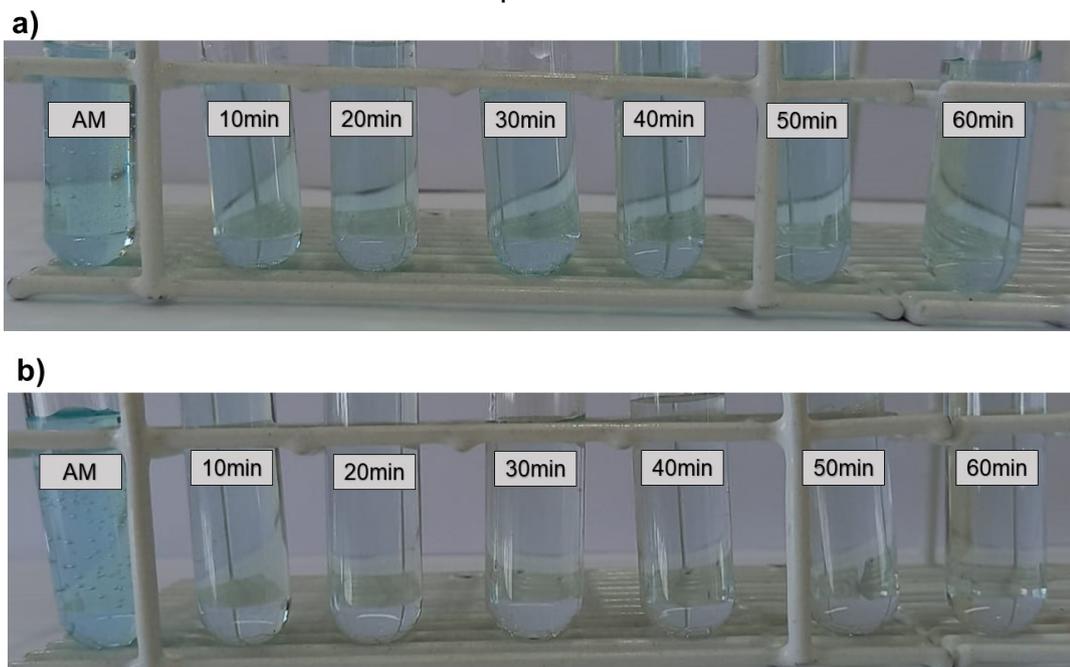


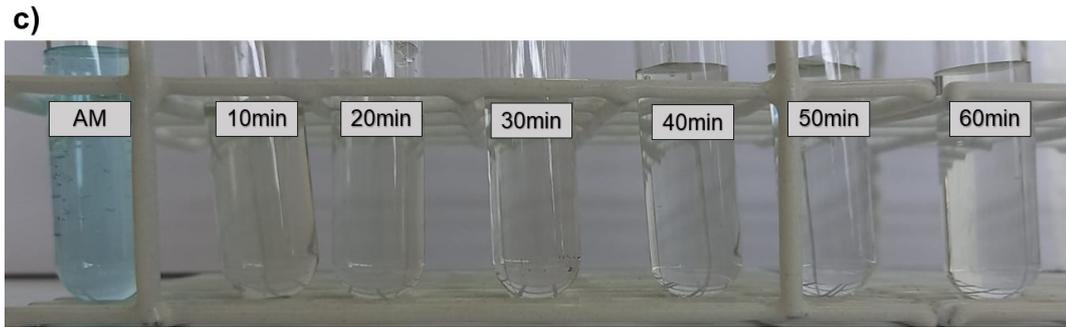
Fonte: Do autor, 2021.

Ao acrescentar 0,1 g de pirita na solução do corante AM, percebeu-se uma diminuição de 98% na intensidade da banda característica do corante em 665 nm já nos primeiros 10 minutos de contato do adsorvente com a solução. Por isso, foram realizados novos testes diminuindo a quantidade de pirita adicionada a esse corante, já que 0,1 g de pirita se mostrou com grande eficiência.

Considerando os resultados obtidos visualmente e por espectroscopia de UV-Vis utilizando 0,1 g de pirita, os quais indicaram um consumo elevado do corante AM nos instantes iniciais, foi realizada uma otimização nas quantidades acrescentadas de pirita no corante. As quantidades de pirita utilizadas no ensaio com corante AM foram redefinidas para 0,01 g, 0,03 g e 0,05 g, com o intuito de avaliar uma melhor eficiência de adsorção do corante AM com menor quantidade de pirita. A Figura 13 apresenta o resultado visual das alíquotas obtidas das soluções contendo 0,01 g, 0,03 g e 0,05 g de pirita no corante AM.

Figura 13: Imagens das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM e diferentes quantidades de pirita: a) 0,01 g de pirita; b) 0,03 g de pirita e c) 0,05 g de pirita.



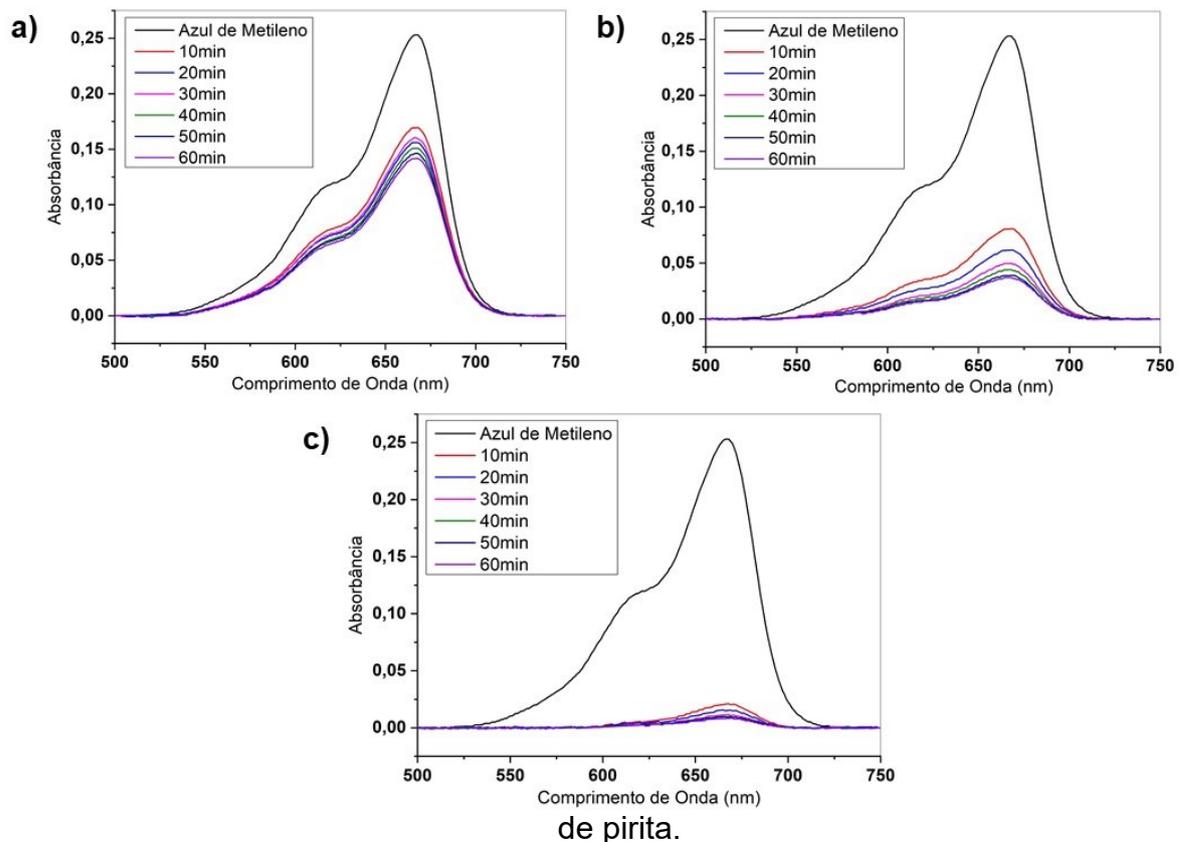


Fonte: Do autor, 2021.

Com as novas quantidades de pirita acrescentada no corante AM, percebeu-se um resultado visual mais satisfatório. Através da Figura 13, visualizou-se que a adição de 0,01 g de pirita na solução de corante não indicou uma perda de coloração tão visível, mantendo-se praticamente a mesma até completar os 60 minutos. Com a adição de 0,03 g de pirita é possível perceber uma diminuição gradual na intensidade da cor do corante ao longo dos 60 minutos. Ao adicionar 0,05 g de pirita, a intensidade da cor degradou praticamente por completo nos primeiros 10 minutos, mantendo esse padrão até os 60 minutos.

Com o intuito de verificar as informações obtidas das análises visuais, foi realizada novamente a análise de espectroscopia de UV-Vis das alíquotas coletadas. A Figura 14 mostra os espectros de absorção no UV-Vis das soluções contendo 0,01 g, 0,03 g e 0,05 g nas soluções de AM.

Figura 14: Espectros de absorção no UV-Vis das alíquotas retiradas da solução contendo corante AM na presença de: a) 0,01 g de pirita; b) 0,03 g de pirita e c) 0,05 g



Fonte: Do autor, 2021.

Com os resultados obtidos a partir dos espectros de absorção no UV-Vis do corante AM, notou-se uma diminuição na intensidade da banda de absorção característica do corante em 665 nm. Percebeu-se no primeiro momento que o aumento da quantidade de pirita provocou uma maior diminuição da banda, comprovando a adsorção do corante.

Acrescentando-se 0,01 g de pirita na solução do AM, observou-se uma diminuição de 33% da banda nos primeiros 10 minutos do contato com o adsorvente, que chegou a 44% no final dos 60 minutos. Com a quantidade de 0,03 g de pirita, a diminuição da banda se mostrou maior, sendo de 68% nos primeiros 10 minutos e 85% nos 60 minutos. Já com 0,05 g de pirita a diminuição foi de 92% nos primeiros 10 minutos chegando a 97% nos 60 minutos finais.

Com base nesses resultados concluímos que as quantidades de 0,03 g e 0,05 g de pirita demonstraram uma boa capacidade de adsorção podendo ser aplicadas para remoção de corante em efluentes têxteis.

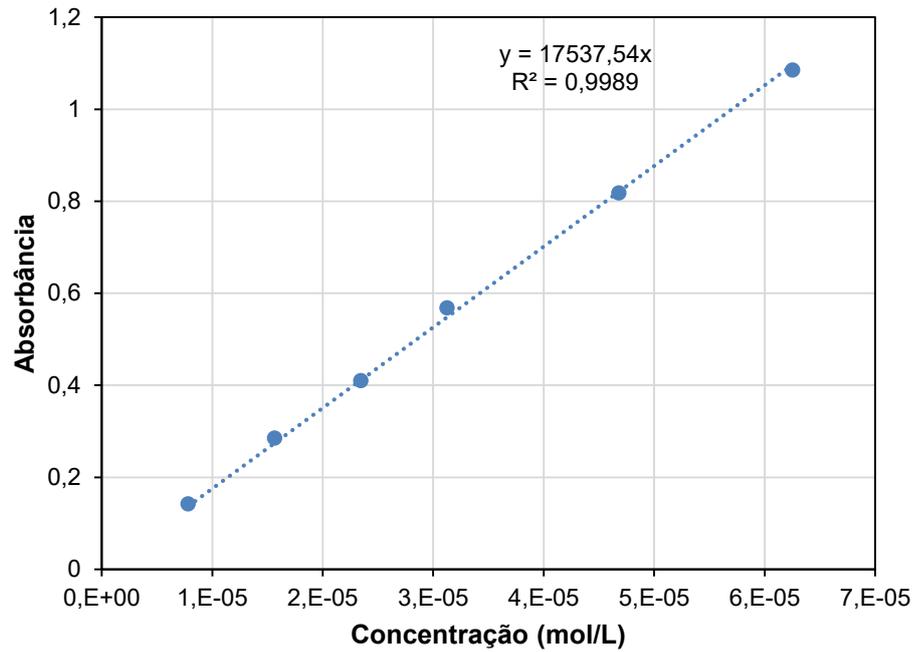
Comparando os resultados de adsorção obtidos para os dois corantes testados, fica evidente que o poder de adsorção da pirita é mais eficiente para o corante AM quando comparado ao corante IC. Para explicar esse resultado é preciso lembrar que o processo de adsorção ocorre devido a interação entre o corante com a superfície do material adsorvente. Neste sentido, por se tratar de um fenômeno físico de atração eletrostática, a força motriz do processo de adsorção tem direta relação com (i) a natureza elétrica do material a ser adsorvido (corante) e (ii) com as cargas geradas na superfície do material adsorvente (pirita) nas condições do ensaio.

Com relação a natureza elétrica dos corantes, temos que o AM é um corante catiônico e o IC um corante aniônico. Sendo assim, pode-se justificar a maior afinidade do corante AM devido a superfície da pirita estar mais negativamente carregada, resultando em uma atração eletrostática mais pronunciada. Para o corante IC esse fator acarretou em um uso de 10 vezes maior na quantidade de pirita para obter um nível similar de adsorção do corante AM. É válido ressaltar que as cargas presentes na superfície do adsorvente dependem das condições utilizadas no processo, principalmente em relação ao pH do meio. Neste sentido, mais informações a respeito do mecanismo de adsorção poderão ser futuramente investigadas variando-se as condições de ensaio.

#### 4.3 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO ENTRE ADSORVENTE E ADSORVATO NA CONCENTRAÇÃO

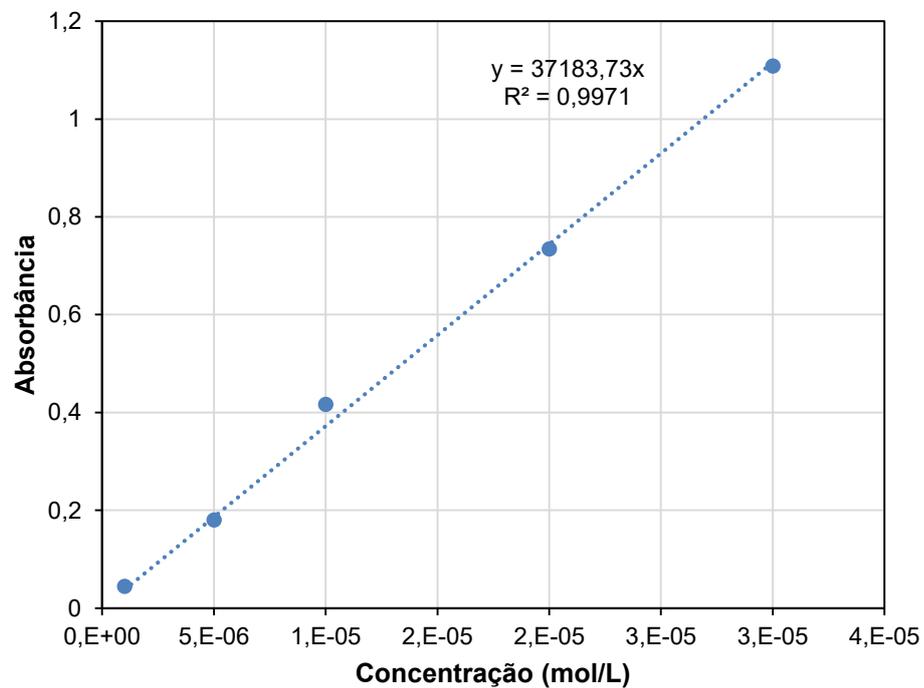
Para determinar a concentração das soluções dos corantes IC e AM ao longo dos ensaios, foi construída uma curva de calibração para cada um dos corantes. Para isso, foram preparadas soluções de diversas concentrações, e suas absorvâncias foram medidas. As Figuras 15 e 16 representam os resultados contendo concentração *versus* absorvância, representados pela equação da reta obtida através da curva de calibração dos corantes IC e AM respectivamente.

Figura 15: Curva de calibração do corante IC.



Fonte: Do autor, 2022.

Figura 16: Curva de calibração do corante AM.

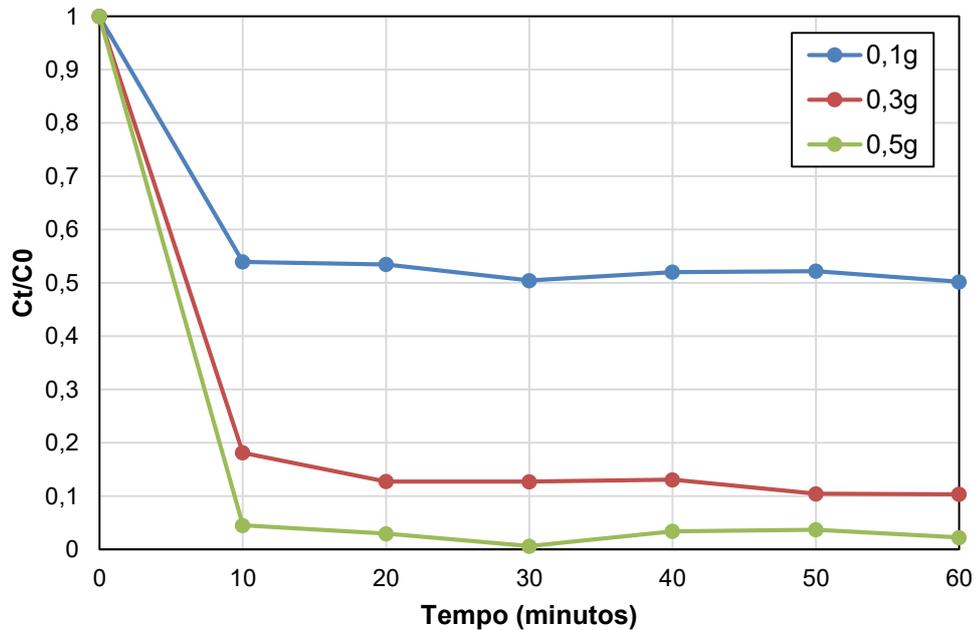


Fonte: Do autor, 2022.

Após a curva de calibração foi possível determinar a mudança na concentração do corante IC com a adição de 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g de pirita ao longo do tempo, até

completar 60 minutos. A Figura 17 mostra a relação do tempo *versus*  $C_t/C_0$ , onde  $C_t$  corresponde a concentração final e  $C_0$  a concentração inicial da solução do corante em contato com a pirita ao longo do tempo.

Figura 17: Relação entre  $C_t/C_0$  e o tempo de contato com a pirita do corante IC.



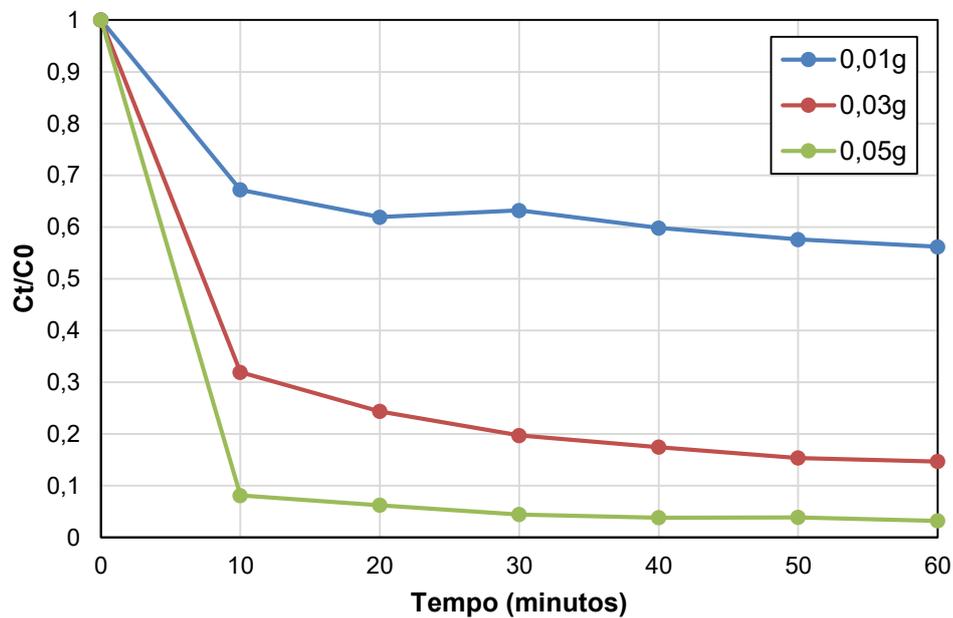
Fonte: Do autor, 2022.

Percebe-se que a concentração do corante diminuiu mais bruscamente nos 10 primeiros minutos de contato com a pirita, em ambas as quantidades, e após os 10 minutos há uma diminuição mais branda. Apesar da diminuição se apresentar como um padrão nos três casos, pode-se comprovar que quanto maior a quantidade de pirita, maior a queda na concentração do corante IC.

Através do resultado observado pelo gráfico da Figura 17, percebe-se que nos primeiros 10 minutos com o acréscimo de 0,1 g de pirita houve uma diminuição da concentração do corante IC de 46%, enquanto que nos 60 minutos com a mesma quantidade, a concentração diminuiu 50%. Com 0,3 g de pirita, nos 10 primeiros minutos a diminuição da concentração foi de 82% e nos últimos 60 minutos de 90%. Já para as 0,5 g acrescentadas de pirita a diminuição foi de 95% em 10 minutos e 98% em 60 minutos.

A Figura 18 mostra a mudança na concentração do corante AM com a adição de 0,01 g, 0,03 g e 0,05 g de pirita ao longo do tempo, até completar 60 minutos.

Figura 18: Relação entre  $C_t/C_0$  e o tempo de contato com a pirita do corante AM.



Fonte: Do autor, 2022.

O gráfico da Figura 18 demonstra que com o acréscimo de 0,01 g de pirita houve uma diminuição da concentração do corante AM de 33% nos primeiros 10 minutos, e 44% nos últimos 60 minutos. Com 0,03 g de pirita, nos 10 primeiros minutos a diminuição da concentração foi de 68% e nos últimos 60 minutos de 85% e no acréscimo de 0,05 g de pirita a diminuição foi de 92% em 10 minutos e 97% em 60 minutos.

Os resultados obtidos, avaliando o efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, corroboram com a discussão apresentada na análise do UV-Vis, confirmando a eficiência dos sistemas na adsorção dos corantes IC e AM.

#### 4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais de equilíbrio dos corantes IC e AM são apresentados na Figura 19 e na Figura 20 respectivamente. As figuras mostram o resultado após a obtenção dos parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Figura 19: Isoterma de adsorção do corante IC.

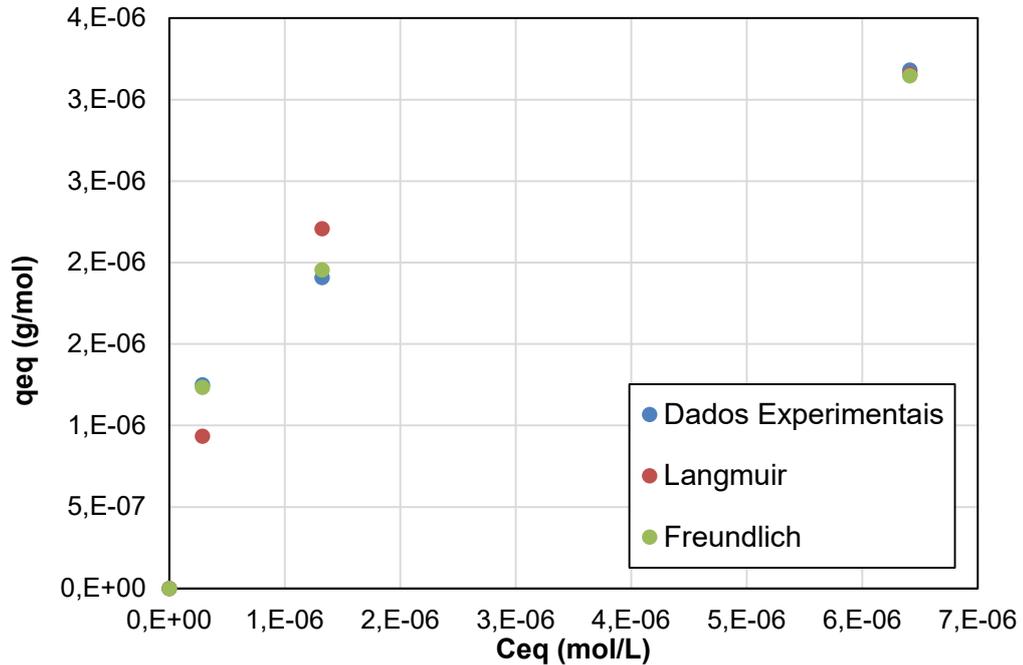
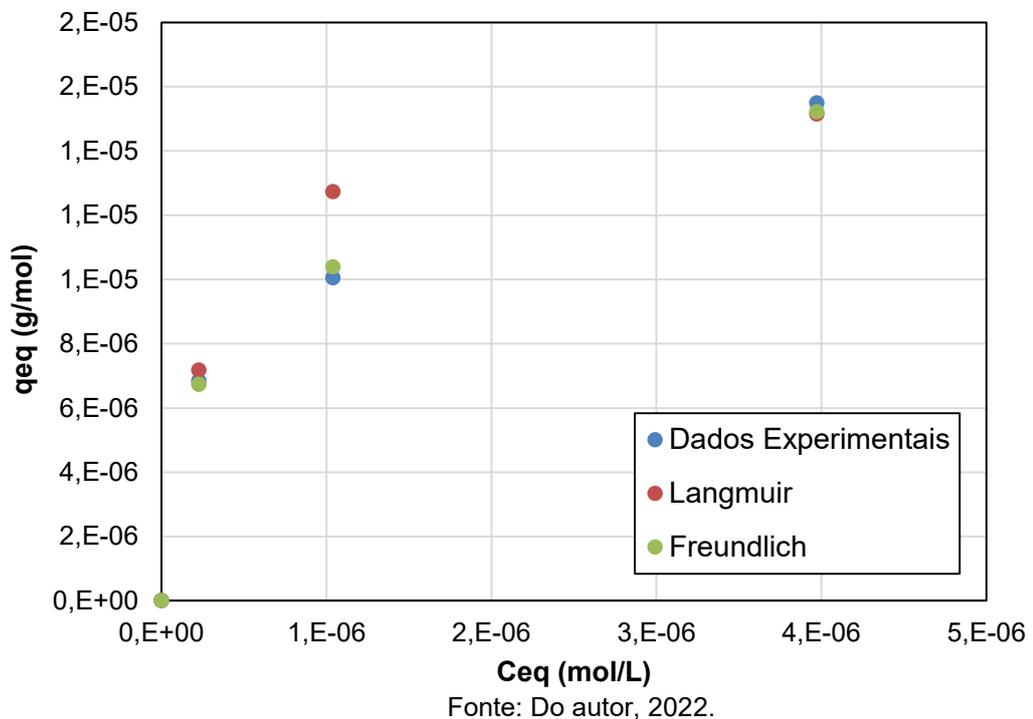


Figura 20: Isoterma de adsorção do corante AM.



Observando-se as formas das isotermas, tanto do corante IC como do AM, é possível observar que as mesmas podem ser classificadas como “extremamente favorável” de acordo com os tipos de isoterma de McCABE et al., (1993).

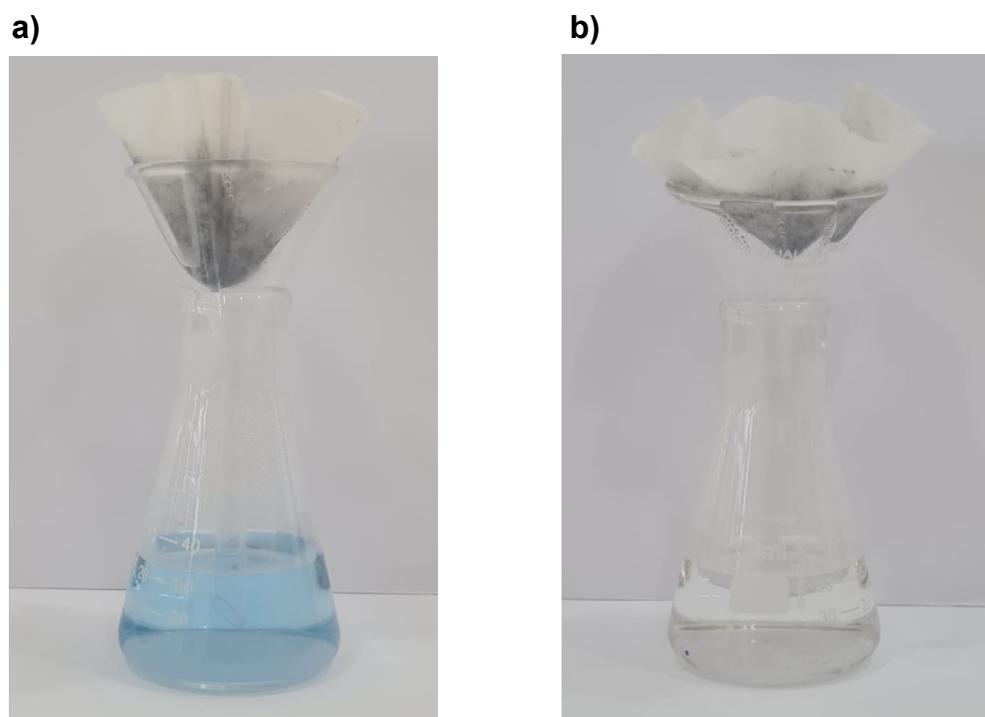
Além disso, verificou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram resultados satisfatórios com relação aos dados experimentais, indicando um bom ajuste e comprovando o equilíbrio de adsorção dos corantes, sendo que o modelo de Freundlich teve um resultado mais satisfatório por se ajustar melhor aos dados experimentais.

#### 4.5 DESSORÇÃO

Com o intuito de confirmar a adsorção dos corantes na pirita, testes exploratórios de dessorção do adsorvente foram executados. O procedimento adotado nos testes de dessorção consistiu em aquecer a solução contendo o corante e a pirita a uma temperatura de 80 °C após o ensaio de adsorção previamente executado. A solução ficou sob aquecimento e agitação por 60 minutos, tempo equivalente ao adotado para atingir o equilíbrio durante os testes de adsorção.

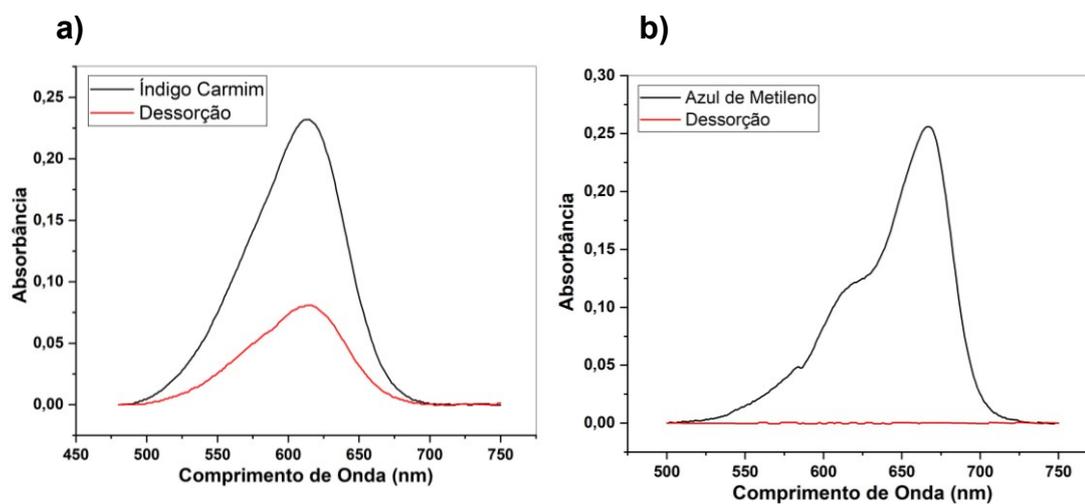
Para obter uma melhor resolução na identificação dos corantes durante o processo de dessorção, foram selecionadas as amostras onde se utilizou a maior quantidade de adsorvente (pirita) para cada corante, ou seja, para o IC se utilizou a amostra resultante do ensaio com 0,5 g de pirita, ao passo que, para o corante AM, a amostra derivada do ensaio contendo 0,05 g de pirita foi empregada. Assim como nos testes de adsorção, a investigação do ensaio de dessorção foi realizada por meio de análise visual da coloração da solução e por técnicas de espectroscopia de UV-Vis, conforme pode ser verificado nas Figuras 21 e 22 respectivamente.

Figura 21: Soluções de: a) Corante IC e b) Corante AM após o ensaio de dessorção e filtração da pirita.



Fonte: Do autor, 2022.

Figura 22: Espectros de UV-Vis das soluções de: a) Corante IC e b) Corante AM antes e após o ensaio de dessorção.



Fonte: Do autor, 2022.

Conforme pode ser observado pelas imagens da Figura 21a/b, o comportamento de dessorção foi diferente para cada corante. Primeiramente, no caso do corante IC após o período de aquecimento, a solução que havia ficado praticamente transparente depois do teste de adsorção retorna a ficar azulada, indicando a presença de corante no meio. Comparativamente, a coloração apresenta tonalidade mais clara que a solução original (antes do ensaio de adsorção), mostrando que parte do corante ainda deve estar adsorvido na pirita. Esse fenômeno pode ser explicado devido ao deslocamento do equilíbrio do processo adsorção/dessorção. Com o aquecimento da solução, ocorre um aumento da solubilidade do corante na água, o que leva a um favorecimento da dessorção em detrimento da adsorção. A confirmação e quantificação da fração de IC dessorvido pode ser feita por meio da análise dos espectros de UV-Vis (Figura 22a). Por meio da análise do espectro é possível confirmar a presença do referido corante na solução, uma vez que o pico de absorção localizados em 612 nm característico do IC está presente no espectro. Também é possível notar que o processo utilizado levou a uma dessorção em torno de 35%.

Já com relação ao AM, nota-se que mesmo após o aquecimento da solução depois do teste de adsorção, não há evidências da dessorção do corante para o meio. A solução apresenta coloração transparente (Figura 21b) e o espectro de UV-Vis (Figura 22b) não indica a presença de AM na solução. Este resultado pode ser explicado devido ao maior poder de adsorção deste corante pela pirita nas condições de teste avaliadas conforme discutido anteriormente. Assim, mesmo com o aumento da temperatura, o equilíbrio do processo continua favorecendo a adsorção.

É válido ressaltar que outras rotas e parâmetros mais eficientes podem ser utilizados para garantir a melhor condição de dessorção do sistema, principalmente para o caso do corante AM. No entanto, o objetivo deste teste era apenas de confirmar o fenômeno de adsorção física do corante e explorar as possibilidades de dessorção no sistema. Futuramente, o processo de dessorção será investigado com maior profundidade com o intuito de realizar a regeneração e reutilização do adsorvente para cada caso em análise.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para a adsorção dos corantes Índigo Carmim (IC) e Azul de Metileno (AM), utilizando a pirita como adsorvente. A partir dos resultados alcançados, podem-se fazer as seguintes considerações:

- O processo de adsorção utilizando a pirita se mostrou favorável com relação as soluções dos dois corantes: IC e AM;
- O corante AM obteve um melhor processo de adsorção utilizando menos quantidade de pirita: 0,01 g, 0,03 g e 0,05 g com relação ao mesmo processo do corante IC, que utilizou maior quantidade de pirita: 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g;
- A quantidade de pirita adicionada para cada solução de corante se mostrou como um fator importante nesse processo, pois tanto no corante IC como no AM, quanto maior a quantidade de pirita adicionada, maior foi a degradação dos corantes;
- Com relação a análise do UV-Vis, o tempo de contato entre a solução e o adsorvente foi um item significativo, pois a medida que o tempo de contato aumentou, a diminuição da banda ocorreu. Porém, essa variação do tempo entre 10 minutos e 60 minutos se mostrou mais significativa no corante AM;
- Percebeu-se a importância do fator tempo também na relação entre  $C_t/C_0$  dos corantes. Em ambos, a concentração diminuiu com o passar do tempo;
- O processo de adsorção nos dois corantes apresentou resultados satisfatórios e verificou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich indicaram um bom ajuste, comprovando o equilíbrio de adsorção dos corantes, destacando que o modelo de Freundlich teve um resultado mais satisfatório por se ajustar melhor aos dados experimentais.
- De acordo com os tipos de isoterma de adsorção, tanto o corante IC como o AM apresentaram classificação de “extremamente favorável”;
- Testes exploratórios de dessorção confirmaram a adsorção dos corantes na pirita, sendo possível observar a dessorção do corante IC na solução e confirmar o maior poder de adsorção do corante AM pela pirita, onde mesmo

com o aumento da temperatura o equilíbrio do processo continua favorecendo a adsorção.

Os resultados obtidos demonstram que o processo de adsorção dos corantes IC e AM utilizando a pirita como adsorvente é promissor no tratamento de efluentes têxteis, comprovando a contribuição na utilização desse adsorvente para as indústrias têxteis.

Como sugestões para trabalhos futuros, a partir dos resultados obtidos através desse trabalho, propõe-se:

- Analisar a adsorção em outros tipos de corantes;
- Avaliar a adsorção utilizando maior tempo de contato entre o material adsorvente e a solução dos corantes;
- Estudar a viabilidade de reutilização dos efluentes tratados;
- Fazer a análise de toxicidade da solução de corante tratada com a pirita como adsorvente.

## REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v.19, n.3, p.320-30, 1996.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706102003166>>. Acesso em: abril 2022.
- ARAUJO, F. V., YOKOYAMA, L., & TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.
- ARRUDA, V. C. M., CIRILO, J. A., DE PAULO SILVA, V., TAVARES, R. G., SANTOS, A. F. D. M. S., DE QUEIROZ, A. P. F. Production and Perception of Agricultural Reuse in a Rural Community. **Revista Geama**, v. 3, n. 3, p. 163-167, 2017.
- Barka, N.; Assabbane, A.; Nounah, A.; Ichou, Y.A. **Photocatalytic degradation of índigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres**. *J. Hazard. Mater.*, v. 152, p. 1054-1059, 2008.
- BONETTO, Luiz Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2016.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36 – 47, 2012.
- BUSS, M. V.; RIBEIRO, E. F.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. S. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**, 2(1), p. 2 – 10, 2015.
- CHOWDHURY, A.-N.; AZAM, M. S.; AKTARUZZAMAN, M.; RAHIM, A. Oxidative and antibacterial activity of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1229-1235, 2009.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: **Moderna**, 1981.
- COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment.. Florida: **CRC Press**, 1999.
- CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recente literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

- DABROWSKI A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828>>. Acesso em: 15 set. 2015.
- DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., & OLIVEIRA, L. D. Smaniotto, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**. v.28, p.433-437, 2005.
- DA SILVA, M. C. M.; SOUZA, R. R. P.; SOARES, L. A.; SILVA M. M. S.; PEREIRA DE SOUZA; DUARTE, M. M. L.; LOPES-MORIYAMA, A. L. **Adsorção de azul de metileno sobre carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Fortaleza/CE, 2016.
- DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.
- DROGUETT, S.E., Elementos de Catalisis Heterogenea. Secretaria General de la Organization de los Estados Americanos, Washington, 1983
- FABRÍCIO, Tailena M.; BRAGA Marylia A.; GOMES, Thamara R. S.; VASCONCELOS, Ana K. P.; AQUINO, Marisete D.; ARAÚJO, Rinaldo. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. **V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação**, 2010.
- FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.
- FELIPE, Patricia e Souza. **Uso de pirita e pirrotita como catalisadores da degradação do azul de metileno por plasma frio**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.
- FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. V. A. **Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural**. V. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.
- GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. 2010. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. **Applied Surface Science**. Vol 256, p. 5439–5443.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Textile dyes. **Química Nova**, v. 23, p. 71-8, 2000.
- HERNÁNDEZ-GORDILLO, Agileo et al. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. **Catalysis Today**, Mexico, v. 1, n. 266, p.27-35, set. 2016.

Hirschler, R. (2008). **Book review**. *Color Research and Application*, 33(3), 254-256. <http://dx.doi.org/10.1002/col.20412>.

Hirschler, R., Oliveira, D. F., & Lopes, L. C. (2011). **Quality of the daylight sources for industrial colour control**. *Coloration Technology*, 127(2), 88-100. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00283.x>.

HONORATO, A. C., MACHADO, J. M., CELANTE, G., BORGES, W. G., DRAGUNSKI, D. C., CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

HUNGER, K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 2003.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 2.ed. Timóteo: CEFET, 2014. 345 p.

IVES, James. **La importância de la adaptabilidade em espectrofotometría**. Dec – 2015. <https://www.news-medical.net/news/20151201/243/Spanish.aspx>.

KAMAT, P.V. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3, 663.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. **Adsorption Science & Technology**, Brentwood, v. 17, n.4, p. 269-282, 2009.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER L. B.; BUXTON, H. T. *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in US Streams, 1999-2000: A National Recognition*. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 6, 1202-1211. **American Chemical Society**, EUA, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, São Paulo, v. 25. P. 78-82, 2002.

LINS, G. A. **Impactos ambientais em estações de tratamento de esgotos (ETEs)**. 2010. 285 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

LOPES, É. N.; ANDRADE, F. V. de. **Estudo de estabilidade do corante índigo carmim em condições de degradação forçada**. Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

MANENTI, D. R., BORBA, F. H., MODENES, A. N., Espinoza- Quiñones, F. R., Palácio, S. M., Vilar, V. J. P., & Bergamasco, R. (2014). Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil. **Engevista**, 16(3), 420-431. <http://dx.doi.org/10.22409/engevista.v16i3.519>.

MARIN, S.L. A. **Remoção dos corantes têxteis Reactive Blue e Reactive Red mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. McGraw-Hill, Inc., Madrid, Esp. 1991.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MEIRA, Luis. **Degradação de Corantes Indigoides com Reagente de Fenton**. Dissertação (Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia). Instituto Politécnico de Portalegre - Escola Superior de Tecnologia e Gestão. 2014.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. **Utilization of hen feathers for the adsorption of indigo carmine from simulated effluents**. J. Environ. Prot. Sci., v. 1, p. 92-100, 2007.

MORAIS, L. C. de P. **Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção**. 1996. 122 f. p. 5, 6 e 10. Dissertação - Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 1996.

MORAIS, R. M.; SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; SCHUELER, M. V. E.; MORBECK, F. L.; PAES, J. B. Produção de carvão ativado a partir de Eucalyptus dunnii para adsorção de corante azul de metileno. **Brazilian Journal of Wood Science**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e Universidade Federal do Espírito Santo, 2019.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics,

isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507-512, 2008.

Othman, I., Mohamed, R.M., Inbrahem, F.M. **Study of photocatalytic oxidation of índigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>**. J. Photochem. Photobiol. A, v. 189, p. 80-85, 2007.

Ramos, J. P.; Pavão, M. F. U.; Barra, E. C.; Vilhena, K. S. S. & Gouveia, F. P. Potencial de adsorção do resíduo proveniente do processo de obtenção do silício metálico. **Revista Virtual de Química**, 9(2), 751-763, 2017.

RIBAS 2016: TESE DOUTORADO MARIELEN COZER RIBAS FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 1 jan. 2010.

Starling, M. C. V. M.; Ribeiro, M. C. M.; Leão, M. M. D.; Amorim, C. C. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science and Pollution Research** 2016, 24, 6165.

SANTOS, Andreza Dnarla Oliveira et al. Degradação de índigo carmim em reator em bateladas sequenciais com aspergillus niger an 400 no tratamento de água residuária têxtil in natura. **Revista Aidis, Fortaleza**, v. 8, n. 3, p.328-343, dez. 2015.

SANTOS, Fernanda Lima. **Degradação do corante têxtil RB5 em efluente modelo via processo de fotocatalise heterogênea e foto-fenton visando o reuso de água**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2019.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: março 2022.

SHULING LIU; MIAOMIAO LI; SHU LI; HONGLIN LI; LU YAN. **Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS<sub>2</sub>**. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, PR China.  
TONES, Aline Raquel Müller. **Estudo da aplicação da técnica de eletrofloculação na remoção da cor em misturas de corantes têxteis**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

TREVISANI, Lisianne Fernandes. **Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. (2013). 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

WAINWRIGHT, M. Dyes for the medical industry. In: CLARK, M (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing**: Volume 2: Applications of dyes. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2011. p. 204-230.

WANG, X.; CHEN, Q.; LÜ, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. **Food Hydrocolloids**, v. 38, n. 0, p. 129-137, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003871>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

WARING, D. R., & HALLAS, G. (Eds.). (2013). The chemistry and application of dyes. Springer Science & Business Media.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001523>>. Acesso em: março 2022.

ZOLLINGER, H. Color chemistry: syntheses, properties and application of organic dyes and pigments. 2.ed. New York: V.C.H, 1991.