

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MATHEUS MINELI JALDY**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO  
UTILIZANDO HEMATITA E PÓ DE ROCHA BASALTICA COMO ADSORVENTE**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**MATHEUS MINELI JALDY**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO  
UTILIZANDO HEMATITA E PÓ DE ROCHA BASALTICA COMO ADSORVENTE**

**Evaluation of methylene blue removal capacity using hematite and basaltic  
rock powder as adsorbent**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentada como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Thalita Grando Rauen.

Coorientador(a): Fernanda Batista de Souza.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**MATHEUS MINELI JALDY**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO  
UTILIZANDO HEMATITA E PÓ DE ROCHA BASALTICA COMO ADSORVENTE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentada como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 08/dezembro/2022

---

Thalita Grando Rauen  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Fernanda Batista de Souza  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Michele Di Domenico  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

## AGRADECIMENTOS

Inúmeras pessoas importantes que passaram pela minha vida deixaram em mim, um pedacinho de si. Inúmeras pessoas que conviveram comigo durante a graduação estão presentes também neste trabalho e na minha futura colação. Família, Amigos, Professores e Colegas de Trabalho. Este Trabalho de Conclusão de Curso foi realizado em conjunto com todos os que conviveram e me incentivaram ao longo de toda a minha vida. Aqui fica o agradecimento a somente uma pequena parte de todos que me ajudaram.

Por além de ser uma mãe, ser também minha melhor amiga, fica o meu maior agradecimento à minha mãe, Elisângela Mineli.

Por sempre me incentivar e me apoiar nas minhas decisões, mesmo que erradas, minha doce avó, Maria Edna.

Aos meus tios Rodrigo e Sumaila, Aparecida e Silvestre, que me apoiaram e acompanharam ao longo de toda a caminhada da infância à minha vida adulta.

Mesmo estando longe, por me incentivarem e apoiarem os meus planos futuros, meus tios Solange e Miguel.

Aos meus irmãos, Denise e Jefferson, que apesar da distância e pouca comunicação, fica meu singelo carinho.

A minha prima, irmã de coração, por muitos anos, colega de quarto e confidente, Michele, muito obrigado por todo o carinho.

Aos meus amigos de Guairaçá (PR), Felipe, Natália e Nádia, obrigado por estarem ao meu lado desde crianças e nunca terem soltado a minha mão.

Aos meus amigos do ensino médio, fica meu agradecimento a todo o amor e preocupação, em especial a minha querida, Karina Lopes.

As amigas Ana, Andrini, Fátima, Gersiane e Karla, obrigado por toda a confiança e amizade.

As minhas eternas paixões, Thamiris e Laís, obrigado por deixarem minha graduação mais leve e feliz com vocês ao meu lado.

Agradeço às duas Amandas que surgiram na minha vida e em pouco tempo me conquistaram com todo o carisma e amizade.

A minha grande amiga Inara por toda a parceria em quase que todos os trabalhos desenvolvidos na graduação sempre acompanhados por uma garrafa de vinho ao final.

Aos amigos da graduação, não posso deixar de mencionar todos que estiveram ao meu lado na Bateria Marrecada, Centro Acadêmico de Engenharia

Química, Diretório Central Estudantil, Iniciação Científica e principalmente do programa de Monitoria, projeto que me fez apaixonar pelo laboratório e salas de aula.

As minhas Orientadoras de todos os projetos que participei ao longo da graduação: Fernanda, Maria Helene, Tania e Thalita. Vocês são mulheres incríveis e o profissionalismo de vocês é inspirador. Meu agradecimento especial a Professora Thalita por estar ao meu lado desde o primeiro semestre e ter sido uma mãe nos últimos 6 anos. Foi um prazer estar ao seu lado neste tempo e espero que em breve nossa jornada profissional se cruze outras vezes.

Aproveito a oportunidade para agradecer a Professora Michele Di Domenico por compor a minha banca.

Fica meu agradecimento ao Professor Jones Schmitz da UTFPR Toledo por todo o apoio para concluir minha pesquisa.

Gostaria também de agradecer ao Laboratório Multiusuário - LABCA do Câmpus Toledo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas, além das colegas Gabrielle Peiter, Gabriely Pereira e Juliana Mirante que passaram longos dias comigo no laboratório apoiando e incentivando. E ainda agradeço aos futuros colegas de profissão: Ana Carolina, Alexandre e Eduarda pelo apoio na realização dos experimentos.

Aos meus amigos e colegas da Prati-Donaduzzi, empresa que me acolheu e em pouco tempo me moldou como um grande profissional.

Ao meu namorado por ser meu maior incentivador a terminar este trabalho, me incentivando a crescer profissionalmente e pessoalmente, Joel. Te amo e obrigado por tudo.

Por fim, não posso deixar de agradecer pessoas que não estão mais presentes:

Ao meu Avô, Sérgio Mineli (*in memoriam*), que sempre me incentivou e inspirou a ser quem sou.

Ao meu Pai, Sidnei Jaldy (*in memoriam*), acompanhou o início desta pesquisa e que me incentivou tanto ao longo da graduação e não terá a oportunidade de ver um filho formado.

Ao meu tio, Sérgio Ricardo Mineli (*in memoriam*), que sempre me apoiou e me defendeu, mesmo sem que eu soubesse.

A uma pessoa incrível e com história inspiradora, João Aguiar Alvarez (*in memoriam*), sua ajuda me fez chegar até aqui. Que no futuro próximo eu possa incentivar a mais pessoas terem uma nova vida partir da educação assim como você e sua família fez por mim e por tantas outras pessoas através da Fundação Bradesco.

Devemos estar dispostos a nos livrar da vida que planejamos para ter a vida que nos espera.  
(CAMPBELL; JOSEPH, 2012).

## RESUMO

No presente trabalho estudou-se a remoção do corante azul de metileno a partir do uso da nanopartícula de hematita e do pó de rocha basáltica como adsorventes. Ambos os adsorventes foram caracterizados a partir das técnicas como: difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (pH (PCZ)). A nanopartícula de hematita também foi caracterizada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O pó de rocha basáltica, por sua vez, foi caracterizado a partir das análises de fluorescência de raio-X, perda ao fogo e espectrometria de emissão óptica (ICP -OES). Após a etapa de caracterização foi possível definir parâmetros para avaliar a capacidade de remoção do corante em diferentes valores de pH. O presente estudo apresenta importância no sentido de avaliar novas possibilidades para remoção de corantes têxteis de efluentes além de agregar valor comercial para o pó de rocha basáltica, rejeito da indústria de mineração. Para a análise de difração de raio-X foi possível observar picos característicos da fase cristalina da hematita na amostra de nanopartícula de hematita, também foi possível observar a presença de piroxene, plagioclase e quartzo na amostra de pó de rocha basáltica. Na análise de FTIR foi possível observar a presença de picos característicos da presença ferro nas duas amostras, além da presença do silício na amostra de pó de rocha basáltica. A partir das análises de fluorescência de raio-X e perda ao fogo obteve-se teores de 51,1% de dióxido de silício, 15,2% de hematita e 13,2% de alumina na amostra de pó de rocha basáltica. A análise de ICP-OES para o pó de rocha basáltica retornou resultados dentro da especificação descrita pela resolução 420/2008 do CONAMA para metais pesados. Para o ponto de carga zero foi encontrado valores médios de 6,5 para o pó de rocha basáltica e 5,5 para a nanopartícula de hematita. A pesquisa trouxe resultados satisfatórios na capacidade de remoção do corante, apresentando resultados médios de 1,73 mg.g<sup>-1</sup> para a hematita e 2,08 mg.g<sup>-1</sup> para o pó de rocha basáltica. A capacidade de remoção superior a partir do pó de rocha basáltica pode estar atrelada a presença de alumina na composição deste material, possuindo assim, uma maior quantidade de sítios ativos onde o corante possa ser adsorvido. A presente pesquisa abre portas para novos estudos utilizando o pó de rocha basáltica.

**Palavras-chave:** corantes têxteis; basalto; adsorção; óxido de ferro;

## ABSTRACT

In this work, the removal of methylene blue dye was studied using hematite nanoparticles and basaltic rock powder as adsorbents. Both adsorbents were characterized using techniques such as: X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and zero charge point (pH (PCZ)). The hematite nanoparticle was also characterized based on by scanning electron microscopy (SEM). The basaltic rock powder, in turn, was characterized based on X-ray fluorescence, loss on fire and optical emission spectrometry (ICP -OES) analyses. characterization it was possible to define parameters to evaluate the dye removal capacity at different pH values. from the mining industry. For the X-ray diffraction analysis, it was possible to observe characteristic peaks of the hematite crystalline phase in the hematite nanoparticle sample, also from the mining industry. It was possible to observe the presence of pyroxene, plagioclase, and quartz in the basaltic rock dust sample. In the FTIR analysis, it was possible to observe the presence of characteristic peaks of iron in both samples, in addition to the presence of silicon in the basaltic rock powder sample. Based on X-ray fluorescence and fire loss analysis, contents of 51.1% of silicon dioxide, 15.2% of hematite and 13.2% of hematite were obtained in the basaltic rock powder sample. The ICP-OES analysis for the basaltic rock dust returned results within the specification described by CONAMA resolution 420/2008 for heavy metals. For the point of zero charge, mean values of 6.5 were found for the basaltic rock powder and 5.5 for the hematite nanoparticle. The research brought satisfactory results in terms of dye removal capacity, with average results of 1.73 mg.g<sup>-1</sup> for hematite and 2.08 mg.g<sup>-1</sup> for basaltic rock powder. The superior removal capacity from basaltic rock dust may justified to the presence of alumina in the composition of this material, thus having a greater number of active sites where the dye can be adsorbed. The present research opens doors for new studies using basaltic rock powder.

**Keywords:** textile dyes; basalt; adsorption; iron oxide;



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura Cristalina da Magnetita, Maghemita .....	18
Figura 2 - Estrutura Cristalina da Goethita .....	19
Figura 3 - Estrutura Cristalina da Hematita .....	20
Figura 4– Estrutura Química do Corante Azul de Metileno .....	25
Figura 5 – Mecanismo de Adsorção .....	29
Figura 6 – Amostra de Pó de Rocha Basáltica.....	34
Figura 7 – Amostra de Nanopartícula de Hematita .....	35
Figura 8 – Difração de Raio-X Pó de Rocha Basáltica.....	37
Figura 9- Difração de Raio-X Hematita .....	38
Figura 10 – FTIR Pó de Rocha Basáltica .....	39
Figura 11 – FTIR Nanopartícula de Hematita.....	39
Figura 12 – Ponto de carga zero pó de rocha basáltica .....	40
Figura 13 - Ponto de carga zero nanopartícula de hematita .....	40
Figura 14 – MEV Hematita .....	41
Figura 15 – Curva de Calibração Azul de Metileno .....	44
Figura 16 – Capacidade de Remoção Azul de Metileno/Hematita .....	45
Figura 17 - Capacidade de Remoção Azul de Metileno/Pó de Rocha Basáltica .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantificação de Macro Elementos do Pó de Rocha Basáltica.....	42
Tabela 2 – Quantificação de Metais Pesados do Pó de Rocha Basáltica .....	43
Tabela 3 – Capacidade de remoção do azul de metileno pelos adsorventes .....	46
Tabela 4 – Capacidade de Remoção do Azul de Metileno.....	54

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Classificação de Corantes Têxteis Conforme Estrutura Química.....	23
Quadro 2- Classificação de Corantes Conforme Fixação à Fibra .....	24
Quadro 3 – Características Fisissorção e Quimissorção.....	28

## LISTA DE EQUAÇÕES

Capacidade de Remoção do Adsorvente .....	30
Percentual de Remoção pelo Adsorvente .....	30
Equação de Scherrer .....	31
Curva de Calibração do azul de Metileno.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT - Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecções

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX – Difração de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MIR – Espectroscopia no Infravermelho Médio

pH – Potencial hidrogeniônico

pH<sub>(PCZ)</sub> – Ponto de carga zero

ICP - Plasma por Acoplamento Indutivo

HEM – Hematita

PRB – Pó de Rocha Basáltica

PVDF - Fluoreto de Polivinilideno

## LISTA DE SÍMBOLOS

Fe – Ferro

O – Oxigênio

H – Hidrogênio

Pb - Chumbo

nm – Nanômetro

cm – Centímetro

km – Quilômetro

g – Grama

R\$ - Reais (moeda)

D – Diâmetro médio do cristalino

K – Fator de Scherrer

$\Lambda$  – Comprimento de Onda do Raio-X

FWHM – Largura a meia altura do maior pico

$\Theta$  – Ângulo de difração de Bragg

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1</b>	<b>Nanopartículas de Óxido de Ferro</b> .....	<b>18</b>
3.1.1	Hematita .....	19
<b>3.2</b>	<b>Pó de rocha basáltica</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3</b>	<b>Perfil da indústria têxtil</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4</b>	<b>Corantes Têxteis</b> .....	<b>22</b>
3.4.1	Classificação de corantes .....	22
3.4.2	Azul de metileno .....	24
<b>3.5</b>	<b>Resoluções ambientais</b> .....	<b>26</b>
<b>3.6</b>	<b>Tratamentos de Efluentes</b> .....	<b>27</b>
3.6.1	Tratamentos Preliminar, Primários, Secundários e Terciários .....	27
3.6.2	Adsorção .....	28
<b>3.7</b>	<b>Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>30</b>
3.7.1	Difração de Raio-X (DRX) .....	30
3.7.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
3.7.3	Ponto de Carga Zero (pH <sub>(PCZ)</sub> ).....	31
3.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	31
3.7.5	Fluorescência de Raio-X .....	32
3.7.6	Perda ao Fogo.....	32
3.7.7	Espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) .....	32
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização dos Adsorventes</b> .....	<b>33</b>
4.1.1	Obtenção e caracterização do pó de rocha basáltica .....	33
4.1.2	Obtenção e caracterização da nanopartícula de hematita .....	34
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.1.4	Ponto de Carga Zero (pH <sub>(PCZ)</sub> ).....	35
<b>4.2</b>	<b>Curva de calibração</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>Capacidade de remoção de Azul de Metileno</b> .....	<b>36</b>
4.3.1	Influência do pH na Capacidade de Adsorção .....	36

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos Adsorventes</b> .....	<b>37</b>
5.1.1	Difração de Raio-X (DRX) .....	37
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
5.1.3	Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).....	40
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
5.1.5	Fluorescência de Raio-X e Perda ao fogo.....	41
5.1.6	Espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) .....	43
<b>5.2</b>	<b>Curva de calibração</b> .....	<b>44</b>
<b>5.3</b>	<b>Capacidade de Remoção de Azul de Metileno</b> .....	<b>44</b>
5.3.1	Influência do pH na capacidade de remoção do azul de metileno .....	44
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>
	<b>APÊNDICE I</b> .....	<b>54</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A ciência busca compreender e solucionar problemas da sociedade contemporânea, através de problemas científicos das mais diversas naturezas. Esta busca ocasiona no surgimento de tecnologias que impactam mudanças significativas na população do ponto de vista social, econômico e cultural (TOMKELSKI *et al.* 2019). A nanociência é a área que estuda fenômenos físico-químicos na escala nanométrica. Em termos de dimensão, o nanômetro (nm) equivale a bilionésima parte ( $10^{-9}$ ) de um metro (RAI, 2013). Nanopartículas são partículas de escala nanométrica com grande importância no estudo da nanociência. Dentre as pesquisas na área de nanopartículas, encontram-se o estudo de nanopartículas de ferro, com diversas aplicações, como por exemplo, nas áreas de: medicina, tinturaria e adsorção.

Substâncias com propriedades adsorventes podem ter origens variadas tais quais: compostos orgânicos (e coprodutos), sintéticos e minerais de óxidos de ferro (hematita, goethita e magnetita) sendo estes minerais, os encontrados em maior quantidade nos depósitos férricos do país (HENRIQUES, 2012). A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que estuda a capacidade de um sólido (adsorvente) aderir a sua superfície substâncias (adsorvatos) que estão presentes em fluidos. Esta aderência possibilita a separação de compostos desta mistura (NASCIMENTO *et al.* 2020).

Segundo Staub (2019), a nanopartícula de hematita possui um potencial de adsorção considerável, mesmo com sua área superficial reduzida comparada a outros adsorventes comerciais. Além da alta capacidade de adsorção, os óxidos de ferro são físico-quimicamente estáveis e não apresentam toxicidade ao meio ambiente e possuem um baixo custo de obtenção (SILVA *et al.* 2014). O pó de rocha basáltica utilizado neste estudo apresenta teor elevado deste óxido em sua composição sendo proveniente de uma pedreira do sudoeste do estado do Paraná. Baseado nestas propriedades o estudo de adsorção possibilita a agregação de valor comercial ao pó de rocha basáltica.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo comparar a capacidade de remoção de azul de metileno em solução aquosa utilizando o pó de rocha basáltica como material adsorvente frente à hematita.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno, em diferentes pHs pelos adsorventes de nanopartícula de hematita e pó de rocha basáltica.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o pó de rocha basáltica através das análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), espectrometria de emissão óptica (ICP-OES), Fluorescência de raio-X e perda ao fogo;
- Caracterizar a nanopartícula de hematita através das análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a influência do pH na capacidade de remoção do azul de metileno a partir da nanopartícula de hematita e pó de rocha basáltica.

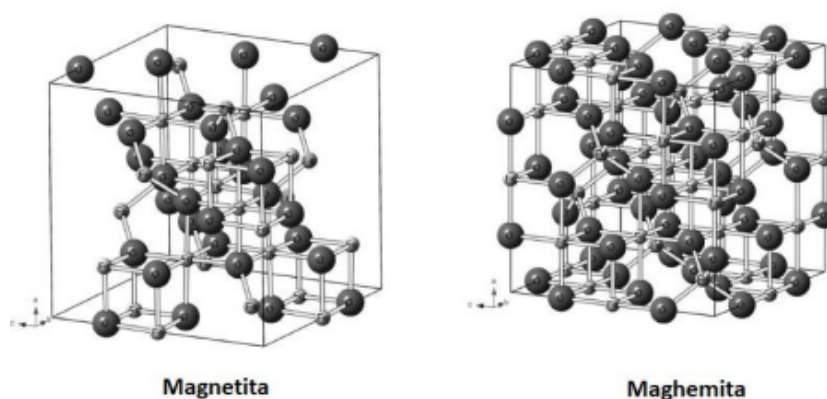
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Nanopartículas de Óxido de Ferro

Óxidos são um grupo de minerais que são caracterizados pela combinação de um ou mais metais com o oxigênio. A principal característica destes minerais são dureza e alta densidade (HENRIQUES, 2012). Existem 16 diferentes óxidos de ferro, dentre eles, os mais estudados devido as suas diferentes estruturas e propriedades são: a magnetita, maghemita, goethita e hematita (SILVA *et al.* 2014).

A nanopartícula de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é comumente utilizada como catalisador, ela apresenta alta concentração de sítios ativos livres devido a sua configuração estrutural, apresentando íons  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{O}^{-2}$  dispostos na superfície da nanopartícula (NOVAL *et al.* 2017). A maghemita e a magnetita são similares em propriedades físicas e estruturas cristalinas, porém a maghemita pode ser vista como uma forma de magnetita deficiente em ferro devido seu arranjo cristalino com menor incidência do átomo (MORAIS; LEITE, 2013), como observado na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura Cristalina da Magnetita, Maghemita



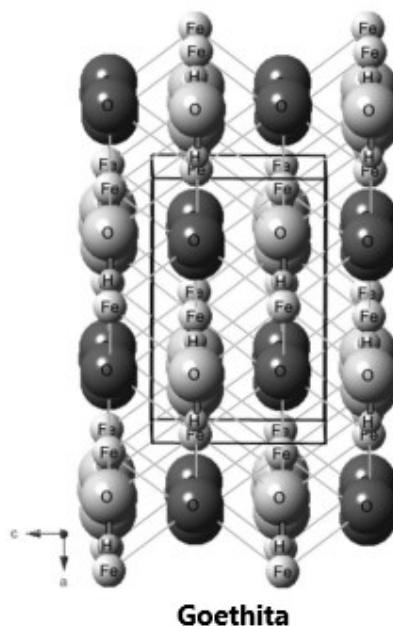
Fonte: Adaptada de Oliveira, Fabris e Pereira (2013)

A maghemita e hematita apresentam a mesma fórmula química ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), porém apresentam configurações estruturais diferentes, ficando assim conhecidas como  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. A maghemita é considerada um composto intermediário na oxidação magnetita-hematita (CRUZ; GOMES; NEUMANN, 2019).

A goethita (Figura 2) é o hidróxido de ferro mais comum, sendo um dos principais componentes dos solos, como produto de intemperismo de outros minerais

portadores de ferro. Apresenta fórmula química  $\text{FeO}(\text{OH})$  e é constituída de 62,9% de ferro, 36,0% de oxigênio e 1,0% de hidrogênio (DANA; FRANCO, 1969; KLEIN, 2001). Além disso, um processo muito importante é a transformação da goethita em hematita, que ocorre devido ao aquecimento em temperaturas de aproximadamente  $350^\circ\text{C}$  (INDA JUNIOR, 2002).

**Figura 2 - Estrutura Cristalina da Goethita**



Fonte: Adaptada de Oliveira, Fabris e Pereira (2013)

### 3.1.1 Hematita

A hematita é a principal fonte de ferro do mundo e o mais abundante mineral férrico (A OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). É conhecida como óxido de ferro III, ou óxido férrico e possui fórmula estrutural  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . É um mineral de coloração vermelho ocre, e sua etimologia provém do grego *haimatites*, cor de sangue. Possui sistema cristalino hexagonal, podendo ser observada na Figura 3, e sua densidade é aproximadamente  $5,26 \text{ g/cm}^3$  (SILVA, 2015).

**Figura 3 - Estrutura Cristalina da Hematita****Hematita**

**Fonte: Adaptada de Oliveira, Fabris e Pereira (2013)**

Em relação a sua ocorrência, a hematita está presente principalmente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Aparece em sua maioria em rochas provenientes de magmas pobres em FeO, como granitos, traquitos, sienitos e riolitos. Outra fonte de hematita são as sublimações vulcânicas e vulcanismo submarino. Já nas rochas sedimentares pode estar presente em oólitos e cimento de arenito. Porém, grande parte deste componente possui uma origem alternativa, como pela alteração de metassomática de silicatos ricos em ferro, rochas metamorfizadas, pela oxidação de siderita ou como já mencionado anteriormente pela conversão térmica da magnetita (BOWLES, 2011).

Han *et.al*, (2011) descreve que devido a sua morfologia, baixo custo, baixa toxicidade, tamanho de partícula e estabilidade em condições ambientes, nas últimas décadas a hematita vem ganhando cada vez mais notoriedade. A hematita está sendo estudada para aplicações tanto em nanociência, medicina, na formulação de pigmentos, sensores, transistores, baterias, reatores de foto-eletrólise quanto como catalisador de reações de degradação em meio aquoso.

A hematita também está demonstrando bons resultados quando utilizada como adsorvente em soluções aquosas para remoção de poluentes. Staub (2019) realizou a adsorção de  $Pb^{2+}$  por nanopartículas de hematita e goethita recuperadas da drenagem ácida de minas, onde demonstrou uma boa capacidade de adsorção de chumbo ( $36,6 \text{ mg.g}^{-1}$ ), obtendo 92% de remoção do contaminante. Duarte (2017) em sua pesquisa com compósitos de óxido de ferro e carvão ativado do mesocarpo da

castanha-do-brasil apresentou resultados de até 119,9 mg.g<sup>-1</sup> para a remoção de azul de metileno.

### 3.2 Pó de rocha basáltica

O pó de rocha é um coproduto da pedra britada, comumente conhecida como brita, um dos principais agregados utilizados na construção civil para a produção do concreto. Ela é produzida através da fragmentação mecânica de rochas como granito e gnaisses devido a resistência a compressão, impacto, abrasão e baixa porosidade (SANTOS JUNIOR, 2017).

O pó de rocha, é um material com granulometria pequena e baixo valor agregado que não possui uma destinação definida por grande parte das pedreiras (MENOSSI, 2004). O descarte incorreto deste material pode ocasionar em diversos problemas ambientais e de saúde pública. Com sua composição variada, de acordo com o local de mineração, os compostos liberados de forma incorreta podem ocasionar alterações na fauna e na flora (MANHÃES; DE HOLANDA, 2008).

Desta forma, a fim de unir um destino ambientalmente correto e aproveitar o potencial do pó de rocha, diversos estudos estão surgindo nesta área. Souza (2022) realizou a avaliação da eficiência agronômica do pó de rocha basáltica como remineralizador de solos, onde os resultados demonstraram aumento na disponibilidade de macro e micronutrientes, elevação nos valores médios de massa de matéria seca para a cultura do milho e, atendendo aos critérios definidos pelo MAPA para ser registrado e utilizado como remineralizador de solo.

Já Ehlers & Arruda (2014) utilizaram o pó para substratos de mudas de *Eucalyptus grandis*, com o intuito de avaliar o impacto da mistura do pó com a vermiculita e turfa. Foi demonstrado no trabalho que o pó junto com misturas de vermiculita e composta turfa possuem um grande potencial de aplicação para este fim. Xing (2011), por sua vez, obteve uma capacidade máxima de adsorção de chumbo de 113,6 mg.g<sup>-1</sup> utilizando solo rico em quartzo, ferro e alumínio.

### 3.3 Perfil da indústria têxtil

Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecções (ABIT, 2022) em 2020 a indústria têxtil nacional faturou R\$ 161 bilhões e a cadeia produtiva é responsável por 1,36 milhão de empregados diretos e 8 milhões indiretos no país, sendo destes, 60% mão de obra feminina. Esta alta produtividade está atrelada a um consumo exorbitante de corantes têxteis e da geração de água residuárias destas indústrias, sendo este efluente têxtil taxado como um dos mais poluentes do setor industrial, devido a concentração elevada de corantes utilizados (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Esta indústria é responsável pela geração de grandes quantidades de água residuárias (QUEIROZ *et al.* 2019) estes efluentes líquidos são constituídos de corantes têxteis, nos quais acarretam alteração na coloração do efluente.

Essa preocupação com a geração de efluente líquidos de corantes se intensifica pelo país possuir uma produção muito elevada, sendo atualmente o 5º maior produtor têxtil do mundo (ABIT, 2022). A etapa de tinturaria e acabamento é uma das maiores agravantes da geração elevada de resíduos, gerando em torno de 50 a 100 litros por kg de tecido produzido.(ARSLAN-ALATON; GURSOY; SCHMIDT, 2008). Um dos corantes mais utilizados nesta etapa de tingimento para algodões e lãs é o azul de metileno (DA SILVA; DE OLIVEIRA, 2012; KUNZ *et al.* 2002).

### 3.4 Corantes Têxteis

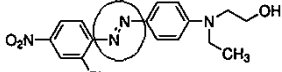
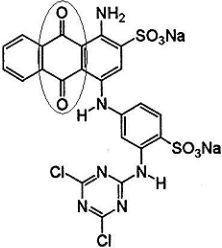
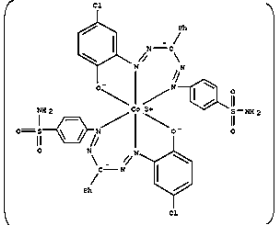
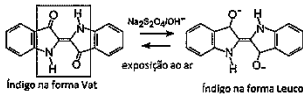
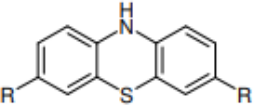
#### 3.4.1 Classificação de corantes

Os corantes são compostos orgânicos constituídos de dois grupos químicos: os cromóforos que são responsáveis pela coloração, e os grupos auxocromos encarregados pela intensificação da cor (CHRISTIE, 2015; SHARMA; SANGHI, 2012). Estudos apontam que existem mais 10 mil tipos de corantes aplicados nas mais diversas áreas industriais, como cosméticos, alimentos, papel, remédios e principalmente na indústria têxtil (RATNAMALA; SHETTY; SRINIKETHAN, 2012).

Esses corantes têxteis são classificados quanto a sua estrutura química ou pelo método pelo qual são fixados à fibra têxtil. No Quadro 1, são apresentadas as

principais características e exemplos de corantes de cada classe conforme sua classificação por estrutura química (LOPES, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

**Quadro 1- Classificação de Corantes Têxteis Conforme Estrutura Química**

Classificação	Principais Características	Estrutura química (exemplos de corantes)
Corantes azo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caracterizado por possuir estruturas químicas com grupamento (-N=N-);</li> <li>• Detêm uma alta fixação e devido a essa característica são muito aplicados comercialmente;</li> <li>• Possuem uma toxicidade elevada sendo até proibido em alguns países.</li> </ul>	 <p>Disperse Red 13</p>
Corantes antraquinona	<ul style="list-style-type: none"> <li>• São corantes naturais que apresentam uma considerável resistência a biodegradação;</li> <li>• Dispõem de alta solubilidade, resistência à lavagem, processo de tingimento simples e cores brilhantes</li> </ul>	 <p>Reactive Blue 4</p>
Corantes metálicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corantes conhecidos por deixarem a fibra têxtil mais opaca e possuírem átomos de metais como cobre e cobalto que auxiliam no processo de fixação do corante;</li> <li>• Formam resíduos (efluentes) mais tóxicos.</li> </ul>	 <p>Acid Black 180</p>
Corantes indigoide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amplamente reconhecidos por concederem coloração azul jeans nas roupas e na utilização em tingimento de lã, linho e algodão</li> <li>• Esses corantes possuem dois grupos receptores de elétrons e dois grupos doadores de elétrons ligados ao anel benzênico;</li> <li>• Baixa solubilidade em meio aquoso</li> </ul>	 <p>Índigo na forma Vat      Índigo na forma Leuco</p>
Corante fenotiazínicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presença de núcleo fenotiazínicos: dois anéis benzínicos ligados por dois átomos de S e N;</li> <li>• Apresentam variados padrões de substituição e, de acordo com a natureza dos substituintes, possuem aplicações biológicas e tecnológicas</li> </ul>	



Fonte: Adaptado de Lopes (2017); Zanoni e Yamanaka (2016); Blaya (1961) e Santos (2004)

No Quadro 2 é apresentado as principais características referentes a classificação conforme fixação do corante na fibra.

**Quadro 2- Classificação de Corantes Conforme Fixação à Fibra**

<b>Classificação</b>	<b>Principais Caraterísticas</b>
Ácidos ou aniônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sua fixação à fibra ocorre por meio de interações de Van der Waals, interações iônicas, ou ligações de hidrogênio.</li> <li>• Estrutura química baseada em substâncias antraquinona, azo, azina, dentre outros;</li> </ul>
Azoicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corante insolúvel em água que possui a necessidade da adição de um sal de diazônio solúvel para reagir com o agente de acoplamento e se formar sobre os poros da fibra.</li> </ul>
Catiônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A aderência do corante ocorre mediante a interação dos sítios positivos do corante com os sítios negativos da fibra através de interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações iônicas.</li> <li>• Para se obter uma fixação mais eficiente do corante na fibra utiliza-se em conjunto com o ácido acético.</li> </ul>
Reativos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compostos que possuem um grupo químico eletrolítico capaz de realizar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras;</li> <li>• Formam ligações covalentes com a fibra celulósica garantindo uma maior estabilidade na coloração do tecido.</li> <li>• Solubilidade elevada em soluções aquosas;</li> </ul>

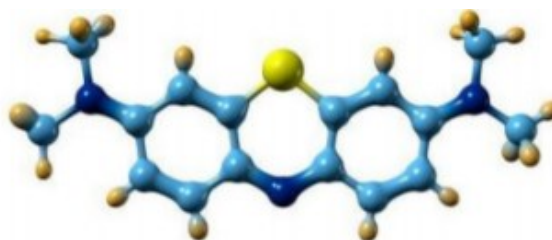
Fonte: Adaptado de Lopes (2017) e Zanoni e Yamanaka (2016)

### 3.4.2 Azul de metileno

Um dos corantes amplamente utilizados na indústria têxtil é o azul de metileno, que foi descoberto no ano de 1876 pelo químico alemão Heinrich Caro, onde

inicialmente foi usado como corante bacteriológico e como indicador. Em relação a sua estrutura química, é classificado como corante catiônico aromático heterocíclico e da classe fenotiazínicos. Sua fórmula química, conforme mostrada na Figura 4 é  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  e sua massa molar  $319,8 \text{ g mol}^{-1}$  (OLIVEIRA, 2012; VENDRUSCOLO, 2017)

**Figura 4– Estrutura Química do Corante Azul de Metileno**



**Fonte: Adaptada de Oliveira (2012)**

Devido a suas características estáveis e a ampla gama de estudos na área de tratamento de resíduos, o azul de metileno é muito utilizado como modelo e até como fonte de comparação entre diferentes estudos de aplicações. Além disso, também possui notoriedade como indicador redox, e em tinturas tanto de madeiras, têxteis e até tintas capilares (AYGÜN; YENISOY-KARAKAŞ; DUMAN, 2003; KARACA; GÜRSES; BAYRAK, 2004; VADIVELAN; KUMAR, 2005).

Porém, apesar das diversas aplicações o azul de metileno possui pico de absorvância máxima em torno de 660 nm (ALMEIDA NETO, 2019). A banda de absorvância está no espectro de luz amarela e vermelha (580 – 700 nm) e justamente esta alteração na irradiação solar pode afetar a fotossíntese e prejudicar o funcionamento de ecossistemas, necessitando de diferentes tipos e métodos de tratamentos físico-químicos (BESINELLA JUNIOR *et al.* 2009).

Para Oladoye *et al.* (2022) apesar do azul de metileno ser comumente aplicado como corante sintético para tingir tecidos e no tingimento de papéis e couros, o corante é ambientalmente persistente, tóxico, cancerígeno e mutagênico e em doses acima de 5 ppm pode induzir toxicidade fatal de serotonina em seres humanos, além de ser uma ameaça à fauna do ecossistema

Os corantes têxteis possuem baixa biodegradabilidade e alteram propriedades físico-químicas da água residuárias afetando diretamente ecossistemas aquáticos (RAMOS *et al.* 2020) e devido à sua complexidade estrutural, métodos convencionais

de tratamento biológico não são eficientes na remoção e degradação destes compostos (VASQUES *et al.* 2011). Para isto, processos físico-químicos de tratamentos adequados devem ser utilizados para o descarte correto de águas residuárias da indústria têxtil, como resquícios de azul de metileno. A remoção de corantes têxteis através da adsorção é amplamente estudada devido à alta eficiência deste tratamento.(ANTUNES *et al.* 2010)

### **3.5 Resoluções ambientais**

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foi instituído pela Lei 6.938 de 1981 como órgão consultivo e deliberativo no âmbito Federal, Estadual, Municipal, Corporativo e Cível. O Conselho é responsável pela definição das políticas adotadas para o controle de problemas ambientais. Para o tratamento de efluentes têxteis as resoluções mais significativas são resolução 420, 397 e 430.

Na CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, há disposições sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e nela são estabelecidas as diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

Na CONAMA nº 357, de 18 de novembro de 2006 estão dispostas a classificação dos corpos de água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2006).

Já a CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Nesta resolução, é descrito que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos no documento. Para esse atendimento é necessário tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável, compatível com as condições do respectivo corpo receptor (CONAMA, 2011).

Por fim, o anexo 7 da Resolução CEMA 070/09 dispõe acerca das condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais em que: os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos

corpos de água desde que obedçam às condições e padrões estabelecidos na sequência, resguardadas outras exigências cabíveis.

### **3.6 Tratamentos de Efluentes**

#### **3.6.1 Tratamentos Preliminar, Primários, Secundários e Terciários**

Para que seja possível atender esses parâmetros exigidos, existem quatro níveis de tratamentos de águas residuárias: preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar consiste em tratamentos mais grosseiros, que causem a remoção dos poluentes que podem causar algum tipo de problemas operacionais ou conferir aumento da complexidade da manutenção de equipamentos envolvidos nas demais etapas (PHILIPPI JÚNIOR; MALHEIROS, 2018). Alguns exemplos desses tratamentos preliminares são gradeamento, caixa de remoção de areia, tanques de remoção de óleos e graxa, que ajudam na remoção de sólidos grosseiros, materiais flutuantes e carregados (TELLES; COSTA, 2010).

Após o tratamento preliminar, o efluente já homogeneizado segue para o tratamento primário, que consiste na remoção dos sólidos suspensos sedimentados. Essa remoção é facilitada por processos físico-químicos como coagulação, floculação e sedimentação. O tratamento primário é conhecido por obter uma elevada eficiência em boa parte dos tratamentos, porém apresenta um déficit na remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos (GIORDANO, 2004; NUVOLARI, 2003).

Para auxiliar na remoção desses compostos, é aplicado o tratamento secundário. Em essência, o tratamento secundário é caracterizado por uma etapa biológica, efetuada por reações bioquímicas realizadas por microrganismos. Esses processos biológicos reproduzem os fenômenos de autodepuração que ocorrem na natureza, removendo a matéria orgânica que está dissolvida e em suspensão, realizando a transformação desse efluente em sólidos sedimentáveis ou gases (RAMALHO, 2021; VON SPERLING, 2002).

Para tratamentos mais refinados e mais específicos são aplicados também os tratamentos terciários. Estes tratamentos estão intrinsecamente ligados a melhoria da qualidade dos efluentes tratados pelas remoções de cor residual; turbidez (remoção de colóides, metais pesados, nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos refratários aos

níveis de tratamento anteriores); e desinfecção do efluente tratado. São projetados para maior eficiência na remoção de nutrientes, e, dentre as técnicas principais, estão: osmose inversa, eletrodialise, troca iônica, filtros de areia, remoção de nutrientes, fotocatalise, oxidação química e adsorção (FERREIRA, 2007; GIORDANO, 2004).

### 3.6.2 Adsorção

Nas últimas décadas, o estudo do tratamento terciário por adsorção vem se destacando, visando o escalonamento para aplicações industriais (NASCIMENTO *et al.* 2020). É caracterizado por um método de separação, em que um gás ou líquido entra em contato com partículas sólidas que adsorvem os componentes do fluido, por interações físicas e/ou químicas (fisissorção ou quimissorção). Na fisissorção as interações predominantes são do tipo *Van der Waals* (interações fracas e reversíveis) e na quimissorção há energia suficiente para quebrar a forma novas ligações (interações fortes e praticamente irreversíveis) (HUMERES; DEBACHER; GONZÁLEZ, 1998; SHAW, 1975) conforme descrito no Quadro 3.

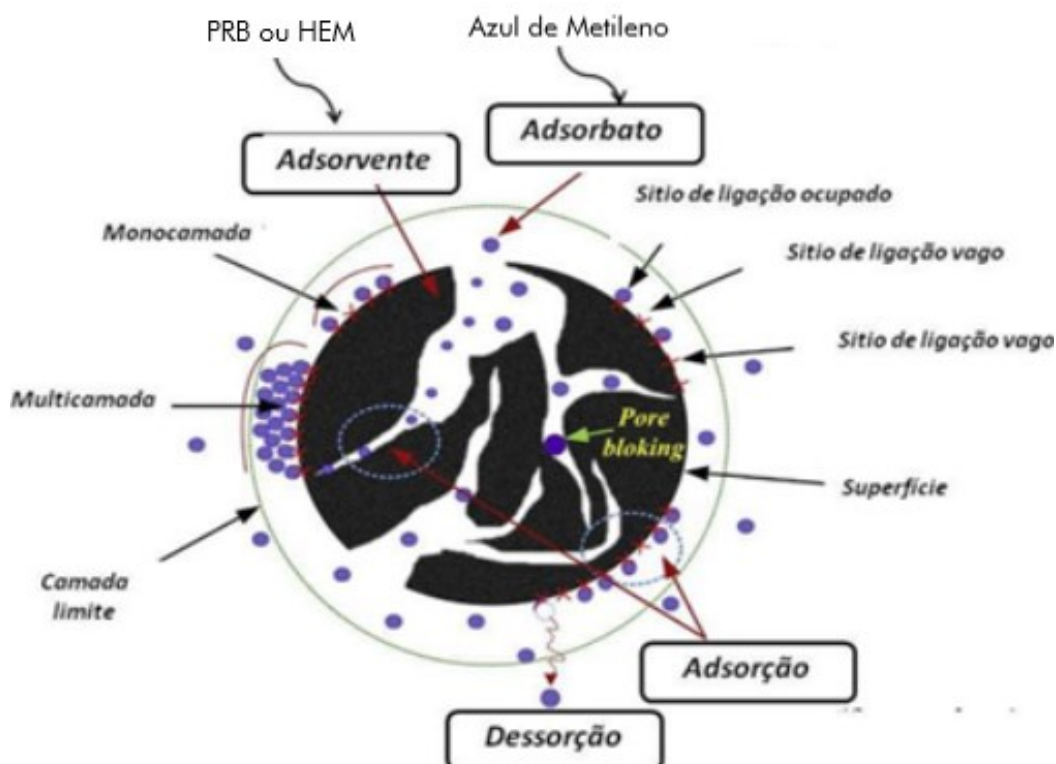
**Quadro 3 – Características Fisissorção e Quimissorção**

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Ligações Fracas – interações de <i>Van der Waals</i> (não há transferência de elétrons).	Ligações fortes – covalentes (há transferência de elétrons).
Processo geral para qualquer espécie.	Processo específico e seletivo.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Superfície do adsorvente quase não é afetado.	Superfície do adsorvente altamente modificada.
Presença de formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Não há formação de multicamadas, apenas monocamadas.
Acontece apenas abaixo da temperatura crítica	Acontece também em temperaturas elevadas

Fonte: Adaptada de Barrow, Damasceno e León (1982), Castellan (1982) e Tambosi (2008)

Para os corantes, o mecanismo de adsorção envolve três etapas conforme descrito na Figura 5: 1) difusão no filme ou camada limite (migração do corante da solução para o exterior das partículas do sólido adsorvente); 2) Difusão intrapartícula: difusão no poro ou na superfície; 3) adsorção do corante nos sítios na superfície das partículas do adsorvente (SANGHI *et al.* 2002; ALLEN *et al.* 1989).

Figura 5 – Mecanismo de Adsorção



Fonte: Adaptada de Tran *et al.* (2017)

O processo de adsorção pode ser empregado tanto em regime contínuo quanto em batelada. No sistema contínuo são aplicadas colunas recheadas com adsorventes em leito fixo, que operam em ciclos de regeneração. Já para os sistemas que utilizam o regime batelada na grande maioria das vezes são utilizados tanques de mistura com agitação contínua (BORBA *et al.* 2012), os quais podem simular os resultados da aplicação em larga escala, como exemplo no tratamento de efluentes em indústrias têxteis.

A adsorção pode ser afetada por vários parâmetros: a variação do pH, a quantidade de adsorvente, temperatura, tempo de contato entre adsorvente e solução, a concentração do material a ser adsorvido, além da capacidade de adsorção do adsorvente.(DA SILVA *et al.*, 2014). Um bom adsorvente deve possuir alta área

superficial e tamanho de poros, seletividade, estabilidade física e química e baixo custo (SILVA, 2019).

A capacidade de remoção e a porcentagem de remoção do adsorvente do podem ser obtidas a partir das Equações 1 e 2, respectivamente. (LEANDRO-SILVA et al., 2020).

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$\% = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

Sendo:

$q$  = capacidade de adsorção (mg/g)

$C_0$  = Concentração inicial do adsorvato (mg/L)

$C$  = Concentração final do adsorvato (mg/L)

$V$  = Volume da solução (L)

$m$  = massa do adsorvente (g)

### 3.7 Técnicas de Caracterização

#### 3.7.1 Difração de Raio-X (DRX)

Este método baseia-se na incidência de ondas eletromagnéticas na região do Raio-X (frequência superior a radiação ultravioleta) em materiais com estrutura cristalina. Ao incidir sobre a superfície dos materiais ocorre a difração dos raios, e de acordo com a incidência, é possível a caracterização destes.

Através da análise das curvas características de difração de raio X de cada composto é possível indicar a composição do material analisado. Além disso, pode-se obter o diâmetro cristalino médio a partir da equação de Scherrer apresentada pela Equação 1, sendo  $D$  o diâmetro médio do cristalino (nm),  $K$  o fator de Scherrer,  $\lambda$  o

comprimento de onda do raio-X, *FWHM* largura a meia altura do pico e  $\theta$  o ângulo do pico de difração (MIRANDA, 2021):

$$D = \frac{K * \lambda}{FWHM * \cos(\theta)} \quad (3)$$

### 3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia FTIR possibilita a descoberta de estruturas e grupos funcionais presentes no material estudado a partir de uma varredura no espectro do infravermelho. Cada grupamento possui uma característica intrínseca de absorver, transmitir, ou refletir a radiação do infravermelho, e assim é possível determinar quantitativamente e qualitativamente a presença dos grupos funcionais de superfície (AFINKO, 2018).

### 3.7.3 Ponto de Carga Zero ( $pH_{(PCZ)}$ )

O ponto de carga zero é um índice que pode ser determinado pela tendência de um adsorvente apresentar em sua superfície cargas positivas ou negativas de acordo com o seu potencial hidrogeniônico. Este ponto chamado de  $pH_{(PCZ)}$  indica que para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero a superfície do adsorvente fica carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions, e para valores de pH acima do ponto de carga zero, a adsorção de cátions é favorecida devido a superfície carregada negativamente (NASCIMENTO *et al.* 2020).

### 3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um método utilizado para determinar a morfologia superficial de materiais sólidos. Os microscópios utilizados para este tipo de análise são capazes de ampliar uma imagem em até 300.000 vezes e possuem caráter virtual pois são obtidos através da decodificação da energia emitida pelos elétrons (LMIC, 2021).



### 3.7.5 Fluorescência de Raio-X

A técnica de caracterização de materiais baseadas na fluorescência de raios-X consistem na detecção dos raios X específicos que são emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por uma fonte de radiação que pode ser tanto gama, quanto por um feixe de raios-X ou ainda por partículas carregadas. Quando um feixe de raios-X ou radiação incide na matéria pode ocorrer interações fotoelétricas, no qual um fóton incidente é absorvido pelo átomo do material e em contrapartida um elétron é ejetado, deixando uma lacuna. Por meio desses resultados é possível determinar os componentes da amostra, como por exemplo óxidos ou outros elementos de interesse (DA SILVA *et al.* 2014; KHOURY ASFORA, 2010).

### 3.7.6 Perda ao Fogo

A técnica de perda ao fogo é realizada através da calcinação da amostra em elevadas temperaturas, onde é possível quantificar a matéria volátil ou não volátil utilizando um balanço de massas. A partir deste método é possível definir o teor de dióxido de Silício, dióxido de carbono ou outros componentes específicos partindo de uma massa previamente conhecida da amostra (LIMA, 2016).

### 3.7.7 Espectrometria de emissão óptica (ICP-OES)

ICP-OES é uma técnica de caracterização amplamente aplicada, capaz de determinar mais de 70 elementos, baseado na excitação de elementos em um plasma de argônio. A energia desse plasma é aplicada para converter os átomos e as moléculas em um estado excitado. Essas espécies excitadas retornam ao estado de menor energia, emitindo fótons que são medidos e quantificados por um sistema de detecção. Assim, essa técnica apresenta capacidade de identificar múltiplos elementos com uma boa sensibilidade (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

### 4.1 Caracterização dos Adsorventes

#### 4.1.1 Obtenção e caracterização do pó de rocha basáltica

O presente trabalho foi desenvolvido a partir de amostras coletadas em uma pedreira do município de Francisco Beltrão, que é um município de médio porte situado no sudoeste do Paraná, possuindo uma área de 735 km<sup>2</sup> e população de 78.943 habitantes. Neste município há predominância do solo latossolo roxo, proveniente de derramamento basáltico, que apresenta bastante profundidade, principalmente nas porções aplainadas do relevo, onde sua composição é argilosa, homogênea, porosa e estruturada entorno de encostas (WILDNER *et al.* 2006). O pó de rocha basáltica pode ser observado através da Figura 6.

Para determinação de metais pesados como: Cobre (Cu), Zinco (Zn), Crômio (Cr), Bário (Ba), Níquel (Ni), Molibdênio (Mo), Cobalto (Co) e Selênio (Se), Silva (2017) utilizou o método Espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) com decomposição por água régia realizado no laboratório SGS Geosol, Localizado na cidade de Belo Horizonte (MG).

Para quantificação dos principais óxidos como: hematita, alumina, óxido de cálcio, magnésio, potássio, fósforo e manganês, Silva (2017) utilizou a análise de fluorescência de raios-x, realizada no laboratório SGS Geosol, Localizado na cidade de Belo Horizonte (MG).

Já a determinação de silício, realizada por Silva (2017) ocorreu a partir da análise de perda ao fogo, onde ocorre a decomposição das amostras através de calcinação em mufla a 1000°C, sendo esta análise realizada no laboratório SGS Geosol, Localizado na cidade de Belo Horizonte (MG).

A análise de difração de raios X, realizada por Hilário (2022) utilizou um Difratômetro de Raios-X 37 Shimadzu, modelo XRD-7000, localizado na Central de Análises, na UTFPR, Campus Pato Branco.

**Figura 6 – Amostra de Pó de Rocha Basáltica**



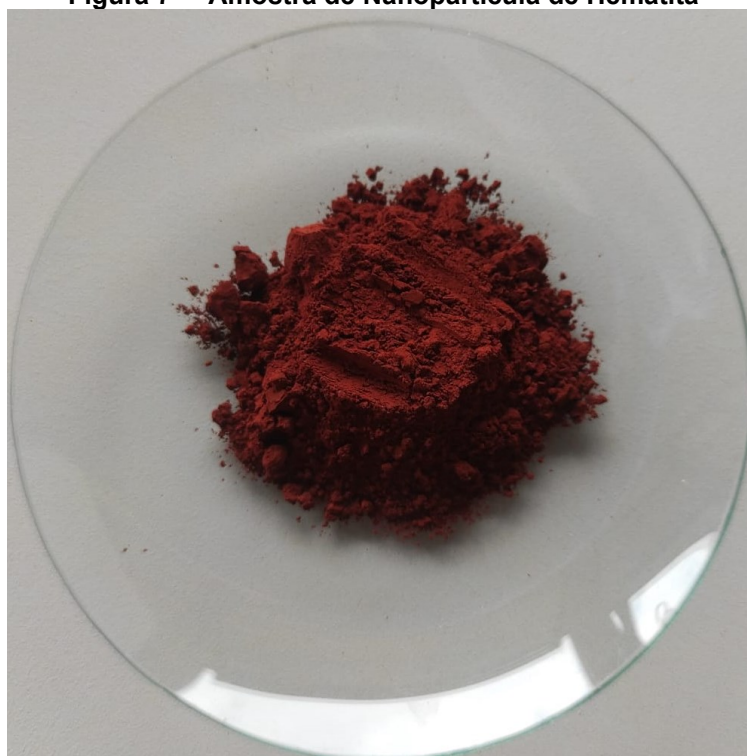
**Fonte: Autoria Própria (2022)**

#### 4.1.2 Obtenção e caracterização da nanopartícula de hematita

A nanopartícula de hematita utilizada no estudo foi obtida através do processo de recuperação de drenagem ácida de minas em uma carbonífera de Criciúma (SC) e foi cedida pelo Laboratório de Estudos do Meio Ambiente – LEMA/UFSC, podendo ser observada através da Figura 7. Nenhum processo de transformação foi realizado além da calcinação da amostra de hematita a 450°C por 4 horas para conversão da goethita em hematita em uma mufla Fornitec F1, localizada na UTFPR campus Toledo (PR).

As propriedades e características físico-químicas da amostra foram definidas por STAUB (2019) através das medidas de difração de raios-X (DRX) que foram realizadas utilizando um difratômetro Siemens modelo Crystalloflex D500 com tubo de Cu, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. e as imagens obtidas a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico Hitachi 3000, localizado na Central de Análises, na UTFPR, Campus Pato Branco.

**Figura 7 – Amostra de Nanopartícula de Hematita**



**Fonte: Aatoria Própria (2022)**

#### 4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A leitura das amostras de hematita e pó de rocha basáltica foram analisados por análise de espectroscopia de infravermelho a partir de pastilhas produzidas utilizando brometo de potássio (KBr) previamente dessecado. O espectro da região do infravermelho foi registrado por um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 65, localizado na Central de Análises da UTFPR Campus Toledo.

#### 4.1.4 Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ )

Para definir  $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$  utilizou-se a metodologia adaptada de Regalbuto e Robles (2004). Inicialmente foram preparadas soluções de cloreto de sódio a  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  em diferentes pHs (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) utilizando soluções de ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) para ajuste do pH.

Foram pesados acuradamente 500 mg de cada adsorvente e transferindo-os, juntamente a 100 mL de cada solução de NaCl ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) em erlenmeyers que foram levados a agitação constante em uma mesa agitadora Solar SL-180/DT por 24

horas a 100 rpm. Ao final do tempo, as amostras foram filtradas e os pHs foram aferidos.

## **4.2 Curva de calibração**

Para determinar a curva de calibração inicialmente preparou-se uma solução estoque de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de azul de metileno pesando 100 mg e diluindo em balão de 100 mL, e em seguida ela foi diluída em 10 pontos de diferentes concentrações (1 -  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) conforme Figura 14. Posteriormente, os pontos foram lidos em um Espectrofotômetro UV-vis modelo Kazuaki (IL-0082) na Central de Análises da UTFPR Campus Toledo no comprimento de onda de 660 nm.

## **4.3 Capacidade de remoção de Azul de Metileno**

### **4.3.1 Influência do pH na Capacidade de Adsorção**

Os testes de capacidade de remoção foram realizados em diferentes pHs para avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno em cada pH (2, 3, 4, 5 e 6), ajustados com soluções de ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) dada a concentração inicial de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para cada ponto as amostras foram preparadas em triplicata em erlenmeyers de 100 mL fechados com Parafilm® contendo 0,5 g do adsorvente. Em seguida, as amostras foram levadas a agitação e temperatura constante (100 rpm,  $25^{\circ}\text{C}$ ) em um agitador modelo Shaker Logen LS 4500, localizado no campus Francisco Beltrão (PR). Ao final do tempo de 360 min, as amostras foram retiradas e filtradas utilizando um sistema de filtragem a vácuo com filtro de membrana PVDF (Fluoreto de Polivinilideno)  $0,45 \mu\text{m}$  hidrofílica. Em seguida, as amostras foram lidas no Espectrofotômetro UV-vis modelo Kazuaki (IL-0082) na Central de Análises da UTFPR Campus Toledo, no comprimento de onda de 660 nm para determinar a concentração final do azul de metileno.

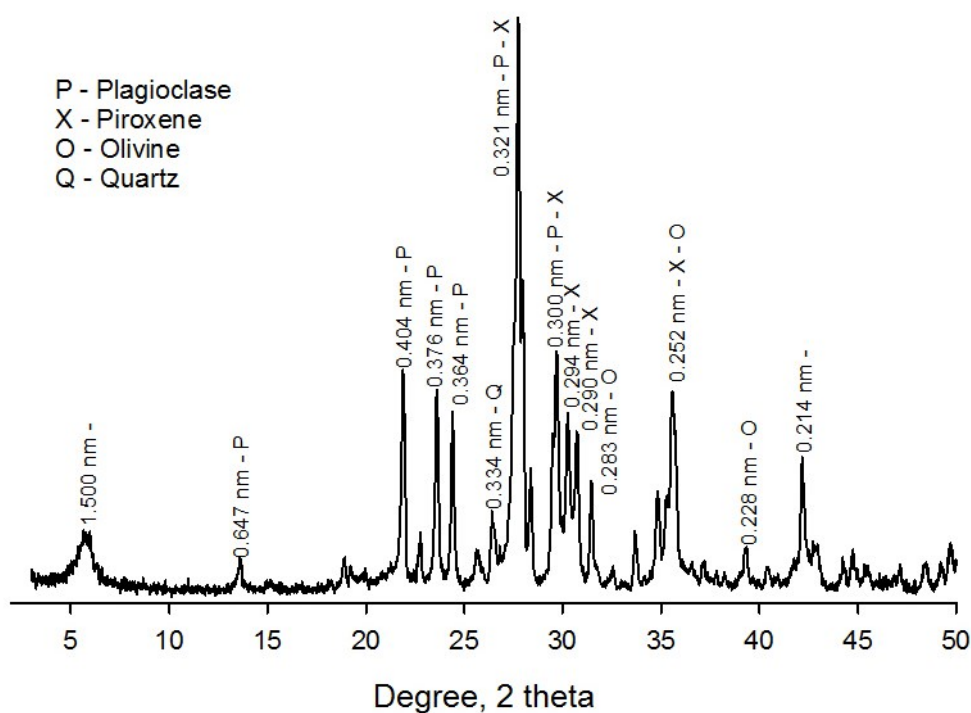
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos Adsorventes

#### 5.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

A partir da análise de difração de raio-X do pó de rocha basáltica, é possível observar picos com maior incidência: Plagioclase, Piroxene e Quartz, que são picos característicos de constituintes essenciais de regiões onde solos são provenientes de derrames basálticos (WILDNER et al., 2006), como no município de Franciso Beltrão, sendo observado no difratograma da Figura 8.

Figura 8 – Difração de Raio-X Pó de Rocha Basáltica



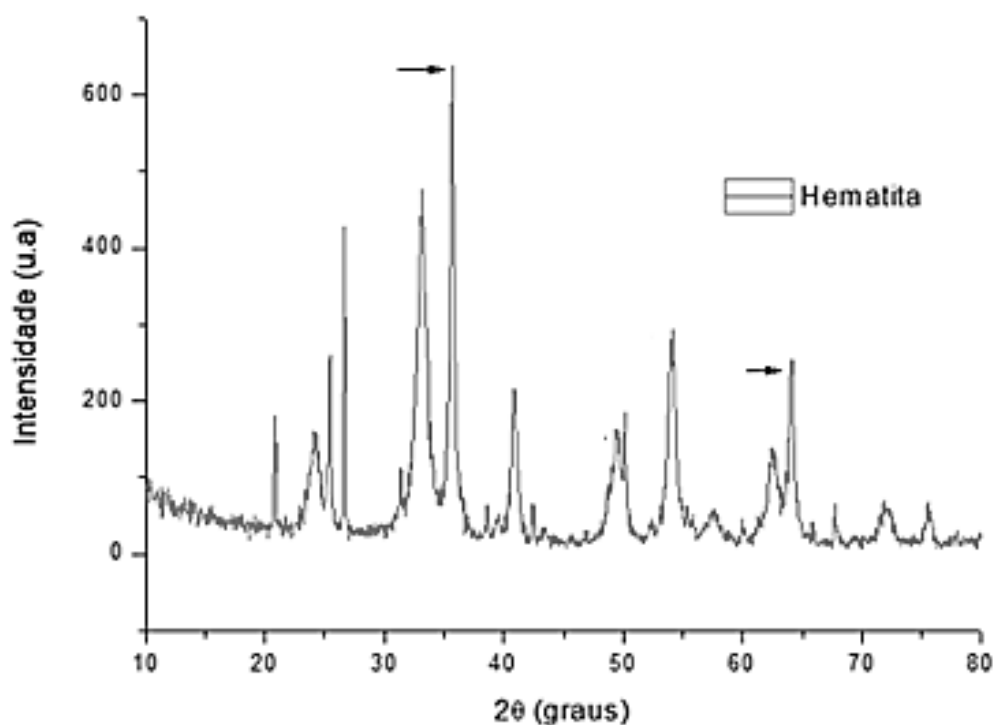
Fonte: Adaptada de Hilário (2022)

O difratograma obtido para a nanopartícula de hematita a partir da análise de difração de raio-X apresentou picos característicos da molécula de óxido férrico a partir dos picos das posições 35,7 e 62,5 (em destaque na Figura 9). Estes picos indicam a presença da fase cristalina da hematita na amostra (YOUSEFI; GOLIKAND;

MASHHADIZADEH, 2013), além disso, os principais picos obtidos na análise condizem com os encontrados por Andersen *et al.* (2012).

A partir da Equação 3, Staub (2019) obteve um diâmetro médio cristalino de 16,7 nm para a nanopartícula de hematita. Para o tamanho cristalino Rauen *et al.* (2021) encontraram, por sua vez, 13,1 nm.

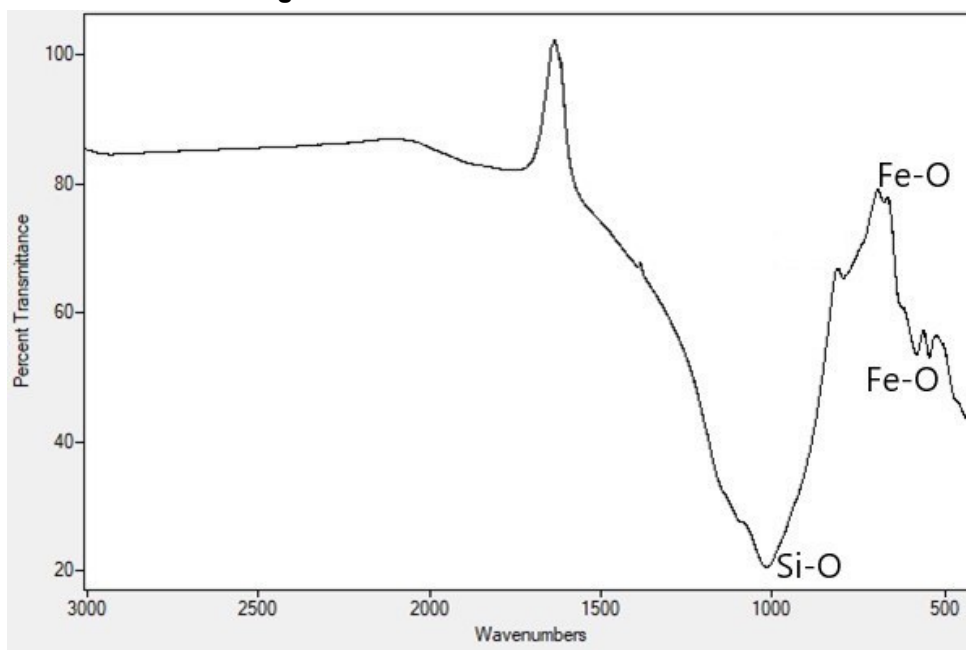
Figura 9- Difração de Raio-X Hematita



Fonte: Adaptada de Staub (2019)

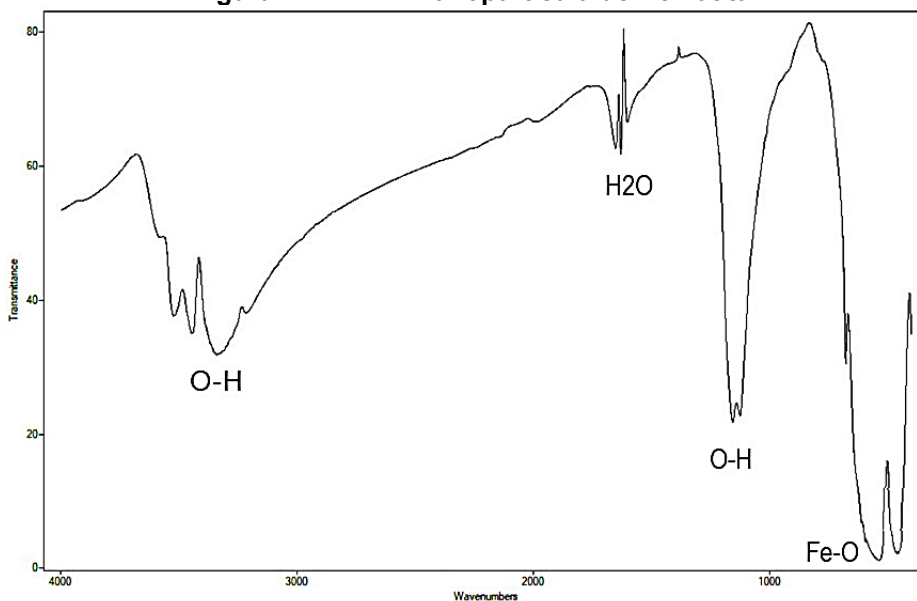
### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A varredura da amostra de pó de rocha basáltica a partir da leitura no espectrofotômetro de infravermelho pode ser observada na Figura 10. O espectro apresenta absorvância apresenta o pico na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  indicando estiramento atribuído à flexão de Si-O, além dos picos nas regiões de  $590$  e  $740\text{ cm}^{-1}$  que indicam a presença da banda larga de ligação de Fe-O (FAN *et al.*, 2020), conforme a Figura 10.

**Figura 10 – FTIR Pó de Rocha Basáltica**

Fonte: Autoria Própria (2022)

A espectroscopia de infravermelho para a nanopartícula de hematita apresenta picos que indicam a presença de grupos funcionais, indicando assim a presença de água e grupamento de ferro. A banda obtida (Figura 11) é muito semelhante as bandas obtidas por Yousefi *et al.* (2013) e Nogueira *et al.* (2011).

**Figura 11 – FTIR Nanopartícula de Hematita**

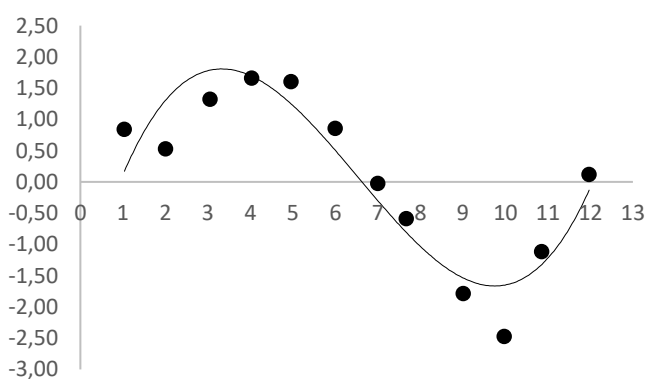
Fonte: Autoria Própria (2022)



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

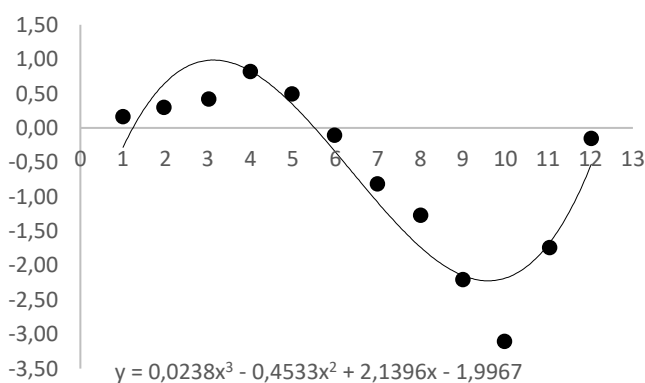
Após leitura das amostras foi possível determinar o ponto de carga zero médio para as amostras de pó de rocha basáltica e nanopartícula de hematita como 6,5 e 5,5, respectivamente, conforme as Figuras 12 e 13. Para a nanopartícula de hematita Shrimali *et al.* (2016) encontraram o valor aproximado de 6,2, enquanto Rauen *et al.* (2021) em torno de 5,5. Para o pó de rocha provindo da indústria de mineração, Hawerth (2020) encontrou um ponto de carga zero de 6,8.

**Figura 12 – Ponto de carga zero pó de rocha basáltica**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

**Figura 13 - Ponto de carga zero nanopartícula de hematita**

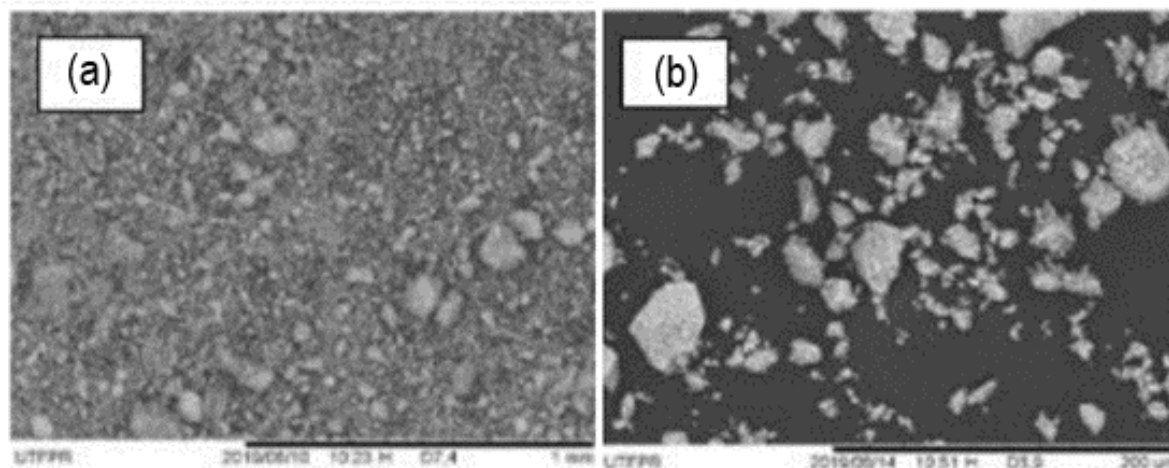


**Fonte: Autoria Própria (2022)**

#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura para a nanopartícula de hematita pode ser observada na Figura 14. As varreduras foram feitas na escala 1:1 mm (a) e 1:200  $\mu\text{m}$  (b). Sua morfologia pode ser descrita como amorfa com partículas dispersas com aglomerados heterogêneos. Em sua pesquisa, Shrimali *et al.* (2016) encontraram, com as imagens de MEV, superfícies lisas e uniformes das partículas de óxido de ferro. Em contrapartida, divergindo dos resultados encontrados, Moreira *et al.* (2017) encontrou nanopartículas esféricas uniformes e monodispersas para o óxido de ferro, indicando que o modo de obtenção da hematita pode alterar significativamente sua morfologia superficial.

Figura 14 – MEV Hematita



Fonte: Adaptada de Staub (2019)

#### 5.1.5 Fluorescência de Raio-X e Perda ao fogo

Após quantificação dos componentes através das técnicas perda ao fogo e fluorescência de raio-X foi possível determinar a concentração de dióxido de silício, de outros óxidos presentes na amostra, além da quantidade de metais pesados, respectivamente. Os resultados para a quantificação do  $\text{SiO}_2$  e demais óxidos podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Quantificação de Macro Elementos do Pó de Rocha Basáltica**

Macro elementos	Teor (%)
SiO <sub>2</sub>	51,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2
CaO	9,86
MgO	5,97
K <sub>2</sub> O	1,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,276
MnO	0,22
Outros componentes	3,144

**Fonte: Adaptada de Silva (2017)**

Na tabela 1 é possível observar grande quantidade de dióxido de silício (51,1%) presente na amostra pó de rocha basáltica. O SiO<sub>2</sub> é presente em praticamente todas as rochas, areias e solos, e os silicatos (grupo de óxidos de silícios) representam cerca de 27,7% da crosta terrestre (MORI; SANTOS; SOBRAL, 2007). Outro óxido com teor significativo (13,2%) é a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de alumínio com grande importância comercial, sendo o principal método de obtenção de alumínio através da conversão da bauxita (MANHÃES; DE HOLANDA, 2008). A hematita, representa 15,2% da composição total do pó de rocha basáltica.

Em amostras coletadas no triângulo mineiro e caracterizadas por Pires e Cardoso (2022) encontraram teores similares dos principais óxidos, como 48,91% para o dióxido de silício, 15,14 para a Alumina e 13,24 para a hematita. Para amostras de pó de rocha basáltica, em sua pesquisa Edward (2016), encontrou como os principais óxidos 42,77% dióxido de silício, 11,59% de alumina e 23,10% de hematita.

### 5.1.6 Espectrometria de emissão óptica (ICP-OES)

A quantificação de metais pesados das amostras de pó de rocha basáltica (PRB) retornou resultados satisfatórios baseados na resolução do Conama 420/2008 e podem ser observados juntamente aos resultados obtidos na Tabela 2 abaixo, comparando estes resultados ao valor de investigação para solos e resíduos industriais definidos pela resolução.

**Tabela 2 – Quantificação de Metais Pesados do Pó de Rocha Basáltica**

Metais pesados	PRB (ppm)	Valor de Investigação – Industrial (ppm)
Cu	253,8	600
Zn	63	2000
Cr	33	400
Ba	54	750
Ni	26,8	130
Mo	0,53	120
Co	23,7	90
Se	<1	***

\*limite de quantificação não declarado

**Fonte: Adaptada de Silva (2017)**

Como todos os resultados apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos na resolução não se vê impedimentos para a utilização do pó de rocha basáltica como adsorvente, atribuindo a ele uma função comercial como adsorvente de baixo custo e de origem natural.

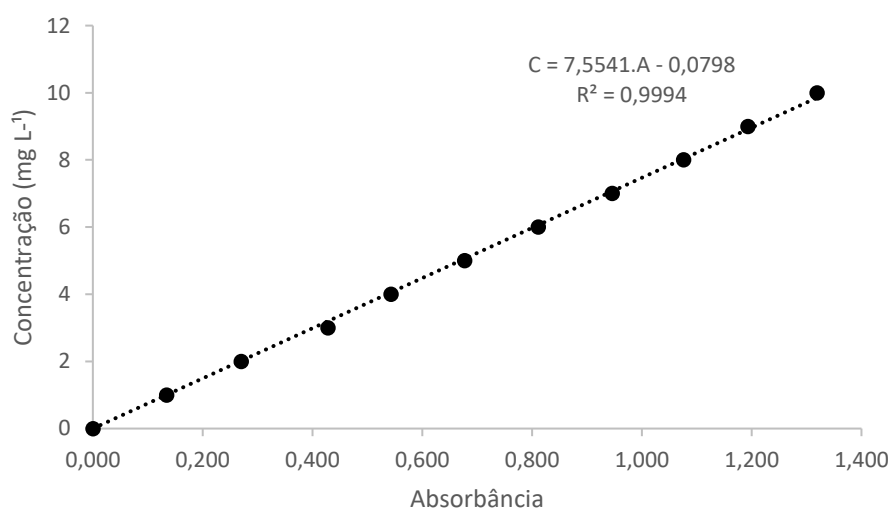
No estudo de aplicação do pó de rocha como implemento para o cultivo de alfaces, Dalcin *et al.* (2018) encontraram 38,8 ppm de cobre, 52 ppm de zinco, 4 ppm de crômio, 1 ppm para o níquel, 0,83 ppm de molibdênio, 6,8 ppm de cobalto e <1 ppm (limite de detecção) para o selênio.

## 5.2 Curva de calibração

Após leitura dos 10 pontos estabeleceu-se a curva de calibração (Figura 14) com um coeficiente de determinação elevado ( $R^2=0,9994$ ), garantindo a confiabilidade dos dados. A partir da curva pode-se estabelecer a concentração de azul de metileno no meio a partir da Equação 4:

$$C = 7,5541.A - 0,0798 \quad (4)$$

Figura 15 – Curva de Calibração Azul de Metileno



Fonte: Autoria Própria (2022)

## 5.3 Capacidade de Remoção de Azul de Metileno

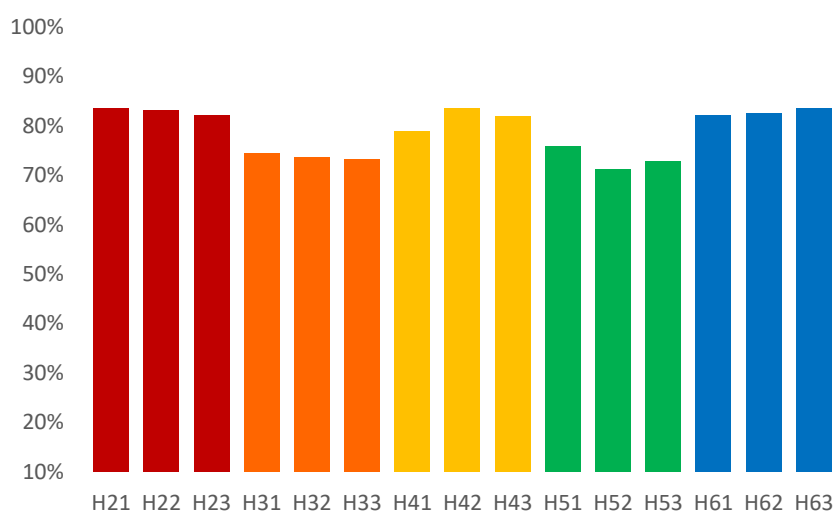
### 5.3.1 Influência do pH na capacidade de remoção do azul de metileno

Com as leituras das amostras realizada em espectrofotômetro UV-vis, foi possível definir a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de cada adsorvente. A capacidade de adsorção e percentual de remoção médios calculados a partir das Equações 1 e 2, respectivamente, podem ser observados na Tabela 3 e

os dados brutos estão disponíveis na Tabela 4 no Apêndice I. As Figuras 15 e 16 mostram a capacidade de remoção dos adsorventes em cada pH.

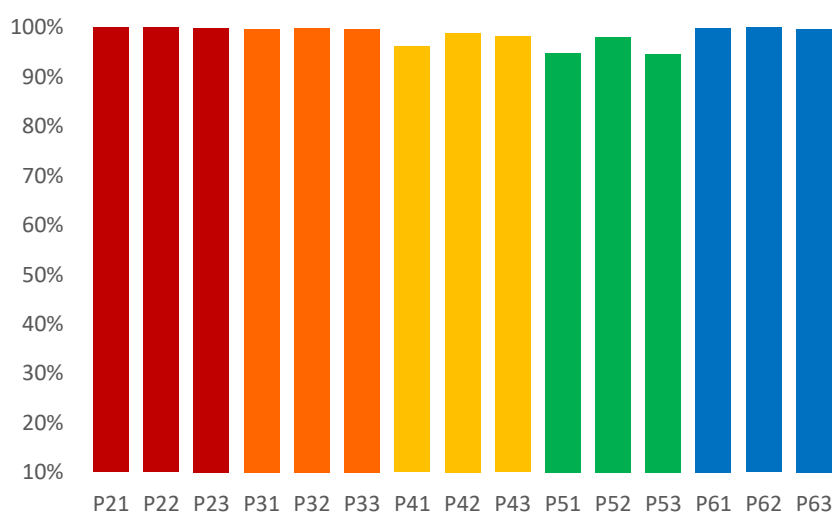
Para fins de classificação das amostras, a primeira letra indica qual o adsorvente utilizado: H para Hematita, e P para Pó de Rocha Basáltica. O Segundo caractere indica qual o pH da solução (1 para pH 1, 2 para pH 2, [...]), o último caractere indica qual ponto da triplicata (0 para referência – sem massa de adsorvente adicionada – 1,2 ou 3 para cada ponto da triplicata. Assim tomando como exemplo: P43 é a leitura da triplicata do pó de rocha basáltica como adsorvente com o pH 4.

**Figura 16 – Capacidade de Remoção Azul de Metileno/Hematita**



Fonte: Autoria Própria (2022)

**Figura 17 - Capacidade de Remoção Azul de Metileno/Pó de Rocha Basáltica**



Fonte: Autoria Própria (2022)

**Tabela 3 – Capacidade de remoção do azul de metileno pelos adsorventes**

pH	Capacidade de Remoção (mg/g)		Percentual de Remoção (%)	
	pó de rocha basáltica	nanopartícula de hematita	pó de rocha basáltica	nanopartícula de hematita
2	2,08	1,73	99,94%	82,98%
3	1,95	1,44	99,73%	73,72%
4	1,94	1,62	97,71%	81,47%
5	1,92	1,47	95,83%	73,29%
6	1,94	1,61	99,84%	82,74%

Fonte: Autoria Própria (2022)

As Figuras 15 e 16 indicam que o pó de rocha basáltica apresentou um percentual de remoção de azul de metileno significativamente superior a nanopartícula de hematita. A capacidade de adsorção apresentou maior capacidade de adsorção em pH 2 para os 2 adsorventes, obtendo para o pó de rocha basáltica e nanopartícula de hematita como 2,08 mg.g<sup>-1</sup> e 1,73 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A melhor eficiência do pó de rocha, comparada a hematita pode ser explicada devido a presença de óxido de alumínio na amostra de pó de rocha basáltica. O óxido de alumínio possui característica anfótera e atua como catalisador em diversas reações, e a presença desse catalisador pode acelerar o processo de adsorção (SALLA, 2017). Como o processo de catálise heterogênea possui uma etapa de adsorção, é possível que as moléculas de azul de metileno possam ter se adsorvido sobre a superfície deste óxido, como pontuado pela pesquisa de fotodegradação catalítica do azul de metileno baseado na estrutura sílica-alumina de Pereira (2017).

Para remoção de azul de metileno a partir de compósitos de ácidos húmicos-hematita, El Gaayda *et al.* (2022) obtiveram uma capacidade de adsorção de 4,15 mg.g<sup>-1</sup> para a hematita isolada e de 13,40 mg.g<sup>-1</sup> para o compósito hematita-ácido húmico. Para a remoção do corante, utilizando resíduo de lixiviação contendo óxidos de ferro como goethita e hematita, Çetintas (2021) obteve uma capacidade de adsorção de 3,07 mg.g<sup>-1</sup> Para a remoção de azul de metileno a partir de Zeólitas (mineral rico em silício e alumina) Silva (2013) conseguiu uma capacidade de adsorção máxima de 40,26 mg.g<sup>-1</sup>.

## 6 CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos neste estudo, verificou-se o potencial do uso do pó de rocha basáltica como adsorvente. Para a capacidade de remoção do azul de metileno no pH 2, obteve-se o valor médio de 2,08 mg.g<sup>-1</sup> para o pó de rocha basáltica e de 1,73 mg.g<sup>-1</sup> para a nanopartícula de hematita. O valor superior para o pó de rocha basáltica está atrelado a presença de alumina na composição do pó.

A partir das análises de DRX foi possível observar a presença da fase cristalina da hematita na amostra de hematita, já na amostra de pó de rocha basáltica, foi possível identificar a presença de piroxene, plagioclase e quartzo, constituintes característicos de derramamentos basálticos, solo presente no município de Francisco Beltrão (PR). A análise de FTIR apresentou picos característicos na região do infravermelho indicando a presença de ferro e silício na amostra de pó de rocha basáltica e de ferro e água na amostra de hematita.

A perda ao fogo definiu o teor de dióxido de silício em 51,1%. A partir da análise de fluorescência de raios-X obteve-se o teor de 15,2% para hematita e 13,2% de alumina na amostra de pó de rocha basáltica. O método de ICP-OES retornou resultados de 253,8 ppm de cobre, 63 ppm de zinco, 33 ppm de cromo, 54 ppm de bário, 26,8 ppm de níquel, 0,53 ppm de molibdênio e 23,7 ppm de cobalto na amostra de pó de rocha basáltica.

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou que a nanopartícula de hematita possui morfologia amorfa com partículas dispersas com aglomerados heterogêneos.

Assim, foi possível caracterizar estes materiais e avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno a partir do processo de adsorção. Os resultados se mostraram satisfatórios e apresenta um grande potencial de estudo principalmente para o pó de rocha basáltica, atribuindo-o valor e aplicação comercial para este rejeito da mineração.



## REFERÊNCIAS

- A OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALÍTICOS: UMA REVISÃO. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.
- ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 28 nov. 2022a.
- ABIT. **Quem Somos**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/quemsomos>>. Acesso em: 28 nov. 2022b.
- AFINKO. **FTIR: O que faz essa análise?** . Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-analise-de-ftir/>>. Acesso em: 2 maio. 2021.
- ALMEIDA NETO, J. A. DE. **Síntese de espumas de poliestireno sulfonadas suportando nanopartículas de ouro para descoloração do azul de metileno e redução do P-nitrofenol**. [s.l.] UEPB, 2019.
- ANDERSEN, S. L. F. et al. Synthesis and Characterization of Acicular Iron Oxide Particles Obtained from Acid Mine Drainage and Their Catalytic Properties in Toluene Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767–774, 2012.
- ANTUNES, M. L. P. et al. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. **Revista de estudos ambientais**, v. 12, n. 2, p. 6–14, 2010.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J.-E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 117–130, 2008.
- AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2, p. 189–195, 2003.
- BARROW, G. M.; DAMASCENO, R. N.; LEÓN, I. V. Físico-química. **Rio de Janeiro: Reverté**, p. 858–859, 1982.
- BESINELLA JUNIOR, E. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 185–193, 17 jun. 2009.
- BLAYA, M. Estudo crítico dos derivados fenotiazínicos. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, v. 19, p. 35–40, 1961.
- BORBA, C. E. et al. ESTUDO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL TURQUESA QG E AMARELO REATIVO 3R EM CARVÃO ATIVADO. **Engvista**, v. 14, n. 2, p. 2012, 14 out. 2012.
- BOWLES, J. F. W. **Rock-forming Minerals: Non-silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides. V. 5A**. [s.l.] Geological Society, 2011.
- CADORE, S.; MATOSO, É.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, p. 1533–1542, 2008.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química, 1 edição. **Rio de Janeiro: LTC S**, 1986.

CEMA (CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE). **Resolução nº 070/09**. Disponível em: <[https://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos\\_restritos/files/documento/2020-09/anexo\\_7\\_cema\\_70-09\\_padroes\\_para\\_o\\_lancamento\\_de\\_efluentes\\_liquidos.pdf](https://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-09/anexo_7_cema_70-09_padroes_para_o_lancamento_de_efluentes_liquidos.pdf)>.

ÇETINTAŞ, S. An alternative application for reuse of leaching residues: Determination of adsorption behaviour for methylene blue and process optimization. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 23, p. 100504, 2021.

CHRISTIE, R. M. **Color Chemmistry**. [s.l: s.n.].

CONAMA. **Resolução 357, de 18 de novembro de 2006**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=112939>>. Acesso em: 3 nov. 2022.

CONAMA. **Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009**. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&force=1&legislacao=115509>>. Acesso em: 3 nov. 2022.

CONAMA. **Resolução 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/RE0430-130511.PDF%0A>>. Acesso em: 3 nov. 2022.

CRUZ, R. H. D. V.; GOMES, O. DA F. M.; NEUMANN, R. **VALIDANDO A IDENTIFICAÇÃO DE MAGHEMITA EM MINÉRIOS DE FERRO BRASILEIROS\*** Contribuição técnica ao 20º Simpósio de Mineração, parte integrante da **ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil**. São Paulo, 2019.

DA SILVA, E. P. et al. Determinação de metais pesados em sedimentos urbanos por Fluorescência de raios-x. **Holos Environment**, v. 14, n. 1, p. 87–96, 2014a.

DA SILVA, J. L. B. C. et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **REVISTA SAÚDE & CIÊNCIA**, v. 3, n. 3, p. 137–149, 2014b.

DA SILVA, W. L. L.; DE OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

DALCIN, G. et al. Efeitos da Aplicação do Pó de Rocha em Argissolo sobre o Crescimento de Alface. **XVII mostra de iniciação científica, pós graduação, pesquisa e extensão. UCS**, 2018.

DANA, J. D.; FRANCO, R. R. **Manual de mineralogia**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1969. v. 1

DUARTE, R. V. DE L. Preparação de compósitos de óxido de ferro e carvão ativado do ouriço (Mesocarpo) da castanha-do-brasil para remoção de corante azul de metileno em meio aquoso. 2017.

EDWARD, W. O. O. Influência do uso de pó de rochas fosfáticas e basálticas na ocorrência de micorrizas arbusculares em solo de cerrado. 2016.

EHLERS, T.; ARRUDA, G. O. S. F. DE. Utilização do pó de basalto em substratos para mudas de *Eucalyptus grandis*. **Floresta e ambiente**, v. 21, p. 37–44, 2014.

EL GAAYDA, J. et al. Removal of cationic dye from coloured water by adsorption onto hematite-humic acid composite: Experimental and theoretical studies. **Separation and Purification Technology**, v. 288, p. 120607, 2022.

FAN, E. et al. Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/vermiculite composite with improved visible light photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 197, p. 105789, 2020.

FERREIRA, I. C. S. **Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica**. Universidade de São Paulo, , 2007.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, p. 1–84, 2004.

HAN, L.-H.; LIU, H.; WEI, Y. In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method. **Powder Technology**, v. 207, n. 1–3, p. 42–46, 2011.

HAWERROTH, M. **Utilização de subproduto mineral para remoção do corante Basazol Yellow 5G** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, , 2020.

HENRIQUES, A. B. **CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS DOS MINERAIS DE FERRO: HEMATITA, GOETHITA E MAGNETITA**. [s.l.] UFMG, 2012.

HILÁRIO, E. F. **Dinâmica de lixiviação de macro e micronutrientes em solo remineralizado com basalto**. Francisco Beltrao: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 24 jun. 2022.

HUMERES, E.; DEBACHER, N. A.; GONZÁLEZ, G. Química dos Colóides; Princípios Básicos e Aplicações. **Departamento de Química–UFSC, Florianópolis**, 1998.

INDA JUNIOR, A. V. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. 2002.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; BAYRAK, R. Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 11, p. 1693–1704, 2004.

KHOURY ASFORA, V. **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco** Universidade Federal de Pernambuco, , 2010.

KLEIN, C. **Manual of Mineral Science**. Ed John Wiley & Sons, Inc. New York, 646p, , 2001.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, p. 78–82, 2002.

LEANDRO-SILVA, E. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, 2020.

LIMA, C. S. O efeito da calcinação na qualidade do produto final do processo de produção da cal. 2016.

LMIC, L. DE M. E M. **Microscopia Eletrônica | Laboratório de Microscopia e Microanálises - LMic**. Disponível em: <<https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletrônica>>. Acesso em: 2 maio. 2021.

LOPES, M. S. [UNESP]. Remoção do corante Azul Reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio. 11 out. 2017.

MANHÃES, J. P. V. T.; DE HOLANDA, J. N. F. Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1301–1304, 2008.

MENOSSE, R. T. **Utilização do pó de pedra basáltica em substituição à areia natural do concreto**. [s.l.] UNESP, 2004.

MIRANDA, M. A. R. **O limite de aplicação da equação de Scherrer. 2017b**Tese (Doutorado em Física)-Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós ... , 2021.

MORAIS, P. C. DE; LEITE, E. S. Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes. **Tese (doutorado)—Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.**, 2013.

MOREIRA, R. F. P. M. et al. Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids onto acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 652–659, 2017.

MORI, V.; SANTOS, R. L. C. DOS; SOBRAL, L. G. S. Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais. 2007.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 385–389, 2011.

NOVAL, V. E. et al. Magnetita ( $Fe_3O_4$ ): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. **Revista Colombiana de Química**, v. 46, n. 1, p. 42–59, 2017.

NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. [s.l.] Editora Blucher, 2003.

OLADOYE, P. O. et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, 2022.

OLIVEIRA, S. P. DE. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás – GO**. Cuiabá: Universidade Federal de Mato Grosso, 27 abr. 2012.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 98–106, 2013.

PEREIRA, J. L. A. S. **Preparação e caracterização de sistemas superácidos sólidos baseados em sílica-alumina suportada com sulfato metálico**. Amazonas: Universidade Federal do Amazonas, 30 out. 2017.

PHILIPPI JÚNIOR, A.; MALHEIROS, T. F. Saneamento e saúde pública: integrando homem e ambiente. **Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável**, 2018.

PIRES, N. S.; CARDOSO, A. R. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ROCHA BASALTICA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DO TIPO FOTO-FENTON. **XL Congresso Brasileiro de**

**Sistemas Particulados, 2022.**

QUEIROZ, M. T. A. et al. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, n. 1, 2019.

RAI, M. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. **Ciência e Cultura**, v. 65, n. 3, p. 44–48, jul. 2013.

RAMALHO, R. S. **Tratamiento de aguas residuales**. [s.l.] Reverté, 2021.

RAMOS, M. D. N. . et al. Critical Analysis of the Characteristics of Industrial Effluents from the Textile Sector in Brazil. **Rev. Virtual Quim.**, 2020.

RATNAMALA, G. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Removal of Remazol Brilliant Blue Dye from Dye-Contaminated Water by Adsorption Using Red Mud: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, p. 6187–6199, 2012.

RAUEN, T. G. et al. Ecotoxicidade de nanocatalisadores de óxidos de ferro, produzidos a partir da drenagem ácida de mina, quando submetidos à ação de ozônio em meio aquoso. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, p. 1033–1041, 2021.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois, Chicago**, p. 13, 2004.

SALLA, J. DA S. Nanopartículas de óxido de manganês e alumínio aplicadas como catalisadores na ozonização de ácidos húmicos. 2017.

SANTOS, J. C. C. Avaliação e síntese de corantes fenotiazínicos para determinação espectrofotométrica de sulfeto e sulfito empregando sistemas de análise em fluxo. 2004.

SANTOS JUNIOR, A. A. DOS. Instrumentos financeiros e incentivos fiscais aplicáveis a projetos de controle ambiental no setor mineral: caso das pedreiras de agregados (brita) da região metropolitana do Recife. 5 abr. 2017.

SHARMA, S. K.; SANGHI, R. Advances in Water Treatment and Pollution Prevention. **Advances in Water Treatment and Pollution Prevention**, 2012.

SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. **São Paulo: Edgard Blücher**, 1975.

SHRIMALI, K. et al. The surface state of hematite and its wetting characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 477, p. 16–24, 2016.

SILVA, B. C. DA. **Biossorção do corante Amarelo Reafix B8G a partir do bagaço de malte em batelada e sistema contínuo: avaliação experimental e simulação fluidodinâmica computacional** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, , 2019.

SILVA, L. A. DA. **Síntese e caracterização de nanopartículas de hematita e de ferro zerovalente sintetizadas a partir de cloreto férrico**. Florianópolis: UFSC, 2015.

SILVA, W. L. L. DA. Otimização do processo de adsorção de azul de metileno em zeólita A sintetizada a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás–GO. 2013.

SILVA, M. F. et al. APPLICATION OF NANOSTRUCTURED IRON OXIDES AS

ADSORBENTS AND PHOTOCATALYSTS FOR WASTEWATER POLLUTANT REMOVAL. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2014.

SOUZA, G. V. L. DE. Avaliação da eficiência agronômica do pó de rocha basáltica como remineralizador de solos. 2022.

STAUB, C. P. P. **ADSORÇÃO DE Pb<sup>2+</sup> POR NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E GOETITA RECUPERADAS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS**. Francisco Beltrão - PR: UTFPR - UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2019.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Florianópolis, SC: Florianópolis, SC, 2008.

TELLES, D. D.; COSTA, R. H. P. G. **Reúso da água: Conceitos, teorias e práticas**. [s.l.] Editora Blucher, 2010.

TOMKELSKI, M. L. et al. Ensino de Nanociência e Nanotecnologia: perspectivas manifestadas por professores da educação básica e superior. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 25, n. 3, p. 665–683, set. 2019.

TRAN, H. N. et al. **Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review** *Water Research* Elsevier Ltd, , 1 set. 2017.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005.

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

VENDRUSCOLO, C. C. **Utilização de resíduos da produção de farinha de trigo como material adsorvente dos corantes têxteis índigo carmim e azul de metileno**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 27 out. 2017.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lagoas de estabilização. **Editora UFMG, 3ª edição, Belo Horizonte**, 2002.

WILDNER, W. et al. **TEXTO EXPLICATIVO DOS MAPAS GEOLÓGICO E DE RECURSOS MINERAIS DO SUDOESTE DO ESTADO DO PARANÁ**. Brasília: CPRM, 2006. (Convênio CPRM/MINEROPAR), 2006.

XING, S.; ZHAO, M.; MA, Z. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 9, p. 1497–1502, 2011.

YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 1837–1841, 2013.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento** Ed. Cultura Acadêmica: São Paulo, , 2016.

## APÊNDICE I

**Tabela 4 – Capacidade de Remoção do Azul de Metileno**

Amostra	Absorbância	Concentração (mg/L)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Remoção (%)
H20	1,390	10,42		
H21	0,236	1,70	1,74	83,66%
H22	0,244	1,76	1,73	83,08%
H23	0,256	1,85	1,71	82,21%
H30	1,306	9,79		
H31	0,342	2,50	1,46	74,42%
H32	0,353	2,59	1,44	73,57%
H33	0,358	2,62	1,43	73,18%
H40	1,324	9,92		
H41	0,288	2,10	1,56	78,88%
H42	0,227	1,63	1,66	83,52%
H43	0,247	1,79	1,63	82,00%
H50	1,340	10,04		
H51	0,332	2,43	1,52	75,82%
H52	0,392	2,88	1,43	71,31%
H53	0,373	2,74	1,46	72,74%
H60	1,299	9,73		
H61	0,241	1,74	1,60	82,12%
H62	0,236	1,70	1,61	82,50%
H63	0,222	1,60	1,63	83,59%
P20	1,390	10,42		
P21	0,011	0,00	2,08	99,97%
P22	0,011	0,00	2,08	99,97%
P23	0,012	0,01	2,08	99,90%
P30	1,306	9,79		
P31	0,015	0,03	1,95	99,66%
P32	0,012	0,01	1,96	99,89%
P33	0,015	0,03	1,95	99,66%
P40	1,324	9,92		
P41	0,061	0,38	1,91	96,16%
P42	0,026	0,12	1,96	98,82%
P43	0,035	0,18	1,95	98,14%
P50	1,340	10,04		
P51	0,079	0,52	1,90	94,85%
P52	0,037	0,20	1,97	98,01%
P53	0,082	0,54	1,90	94,63%
P60	1,299	9,73		
P61	0,012	0,01	1,94	99,89%
P62	0,011	0,00	1,95	99,97%
P63	0,015	0,03	1,94	99,66%

**Fonte: Autoria Própria (2022)**