



LEYDIANE DE OLIVEIRA PEREIRA

**OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES
MAGNÉTICOS A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS E TiO_2 PARA A DEGRADAÇÃO
DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

LAVRAS-MG

2016

LEYDIANE DE OLIVEIRA PEREIRA

**OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES MAGNÉTICOS A PARTIR
DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E TiO₂ PARA A DEGRADAÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador
Dr. Fabiano Magalhães

LAVRAS-MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Pereira, Leydiane de Oliveira.

Obtenção de fotocatalisadores magnéticos a partir de resíduos industriais e TiO_2 para a degradação de contaminantes orgânicos / Leydiane de Oliveira Pereira. – Lavras : UFLA, 2016.

96 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Preto Reativo 5. 3. TiO_2 . 4. Lama Vermelha. 5. Alcatrão. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

LEYDIANE DE OLIVEIRA PEREIRA

**OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES MAGNÉTICOS A PARTIR
DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E TiO₂ PARA A DEGRADAÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de abril de 2016.

Dra. Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo (UFSJ)

Dra. Iara Rosário Guimarães Carvalho (UFLA)

Dr. Fabiano Magalhães (UFLA)

Orientador
Dr. Fabiano Magalhães

LAVRAS-MG

2016

Aos meus pais e ao meu irmão pelo amor, incentivo e exemplo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus, por me proporcionar meios de realizar mais um sonho.

Aos meus pais Benice e Miguel, por todo amor, por acreditarem em mim e não medirem esforços para que eu pudesse estar aqui hoje.

Ao Professor Fabiano Magalhães, pela orientação, compreensão, paciência e contribuição para o meu aperfeiçoamento profissional.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Inorgânica, Leandro, Stéfany, Mohana, Janaína e Gesiane, muito obrigada pela amizade e por toda a contribuição no desenvolvimento deste projeto.

Aos meus queridos amigos Daniela, Evanise, Laene, Lucas e Vinícius que estiveram presentes nesta etapa da minha vida, contribuindo para meu crescimento profissional e pessoal.

Aos meus irmãos de coração, André, Dayana, Juliana, Nathália, Raphael e Vítor, por todos esses anos de amizade e pelo incentivo.

Ao meu querido irmão Yan, por todo amor e por deixar minha vida mais alegre.

Ao Alan, pelo apoio, incentivo e por me ajudar na realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Cristalografia e ao Laboratório Interdisciplinar de Química da UNIFAL, e ao Grupo de Tecnologias Ambientais da UFMG, pela realização das análises.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

"Cada descoberta nova da ciência é uma porta nova pela qual encontro
mais uma vez Deus, o autor dela."

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados fotocatalisadores magnéticos, contendo diferentes teores de TiO_2 (40, 60 e 80%) suportado no suporte C/LV, formando os fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV, utilizando alcatrão como fonte de carbono (C) e lama vermelha (LV) como fonte de ferro. Os materiais preparados e o TiO_2 foram utilizados para degradar o corante têxtil preto reativo 5 (PR5) e a matéria orgânica presente em um efluente têxtil. A caracterização dos fotocatalisadores realizadas por Raman, Difração de raios-x, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Termogravimetria e Análise Elementar confirmam a presença de carvão e magnetita no suporte C/LV e a presença do TiO_2 nos fotocatalisadores. As reações fotocatalíticas realizadas com o TiO_2 P25 foram estudadas variando condições experimentais, tais como: massa do TiO_2 (30 - 240 mg), pH da solução (2 - 10), intensidade luminosa (0,871 e 1,20 mWcm^{-2}), tipo de radiação (UV e solar - 1,420 mWcm^{-2}), área de incidência da radiação (44,2 e 143,1 cm^2) e oxigênio dissolvido (OD, 1,9 e 7,6 mgL^{-1}). Os resultados mostraram que as reações realizadas nas seguintes condições: 240 mg de TiO_2 , pH 10, radiação solar, 7,6 mgL^{-1} de OD e com uma área de incidência da radiação de 143,1 cm^2 , apresentaram melhores resultados para a degradação do corante. As reações realizadas com os fotocatalisadores magnéticos para a degradação do PR5 mostraram que a eficiência aumenta com o teor de TiO_2 no suporte C/LV, sendo que acima de 60% não houve aumento significativo na velocidade da reação. Além disso, a radiação solar foi mais vantajosa para a fotocatalise. Para verificar a presença de uma fração não magnética no fotocatalisador 60Ti/C/LV, foi realizada a separação magnética. As caracterizações da fração magnética (FM) e não magnética (FNM) confirmou que aproximadamente 25% do TiO_2 não se fixou no fotocatalisador. Os resultados das reações fotocatalíticas realizadas com a FM e FNM mostraram que ambas as fases possuem atividade fotocatalítica para a degradação do PR5. As reações realizadas para a degradação da matéria orgânica presente na amostra real de efluente têxtil mostraram que o TiO_2 P25 e o fotocatalisador magnético, 60Ti/C/LV, apresentaram melhores resultados para remoção de cor (85 e 35%), sólidos solúveis (11 e 3%), DQO (90 e 86%) e turbidez (94 e 11%) do que o tratamento realizado pela indústria têxtil. Os testes de cinética de sedimentação realizados na presença de um ímã mostraram que os fotocatalisadores são separados mais rapidamente do meio aquoso do que o TiO_2 P25 puro. Os resultados obtidos mostraram que os fotocatalisadores magnéticos possuem ótima atividade fotocatalítica e podem ser separados do meio reacional de forma simples e rápida quando um campo magnético é aplicado.

Palavras-chave: Fotocatálise. Preto Reativo 5. TiO_2 . Lama Vermelha. Alcatrão.

ABSTRACT

In this work, magnetic photocatalysts were synthesized containing different levels of TiO₂ (40, 60 e 80%) supported at the supporter of C/LV, forming the photocatalysts 40, 60, 80Ti/C/LV, using tar pitch as carbon (C) source and red mud (LV) as iron source. The prepared magnetic photocatalysts and TiO₂ were used to degrade the Remazol Black textile dye (PR5) and the organic material present in samples of a textile dye effluent. The characterization of photocatalysts by Raman, X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscope and Scanning, Energy Dispersive X-ray Spectrometry, Termogravimetry and Elemental Analysis, confirms the presence of carbon and magnetite in support C/LV and the presence of TiO₂ in prepared photocatalysts. The photocatalytic reactions with TiO₂ were analyzed by different experimental conditions, such as: mass of TiO₂ (30-240 mg), solution pH (2-10), light intensity (0.871 and 1.20 mWcm⁻²), type of radiation (UV and sunlight-1.420 mWcm⁻²), radiation incidence area (44.2 to 143.1 cm²) and dissolved oxygen (OD, 1.9 and 7.6 mg L⁻¹). Results showed that reactions with the following conditions: 220 mg of TiO₂, pH 10, solar radiation, 7.6 mg L⁻¹ of OD and an incidence area of radiation of 143.1 cm² showed the best results for degradation of PR5 dye. Photocatalytic reactions with magnetic photocatalysts for degrading PR5 shows that efficiency increases with TiO₂ content in the C/LV support, where, above 60% of TiO₂, there was not significant increase in reaction velocity. In addition, solar radiation has proved to be advantageous for photocatalytic reactions. In order to verify the presence of a non-magnetic fraction in the photocatalyst 60Ti/C/LV0, magnetic separation was proceeded. The characterizations of the magnetic (FM) and non-magnetic (NMF) fraction confirmed that about 25% of TiO₂ did not fixed in 60Ti/C/LV photocatalyst. Results of photocatalytic reactions with FM and FNM showed that both phases have photocatalytic activity for degradation of PR5. The reactions executed for the degradation of organic matter present in the actual sample of textile effluent showed that TiO₂ and magnetic photocatalyst 60Ti/C/ LV have better results for color removal (85 to 35%), soluble solids (11 and 3%), DQO (90 and 86%) and turbidity (94 and 11%) than the treatment done by the textile industry. Sedimentation kinetics tests in presence of a magnet showed that photocatalysts are separated faster from aqueous environment than pure TiO₂. Obtained results showed that magnetic photocatalysts have excellent photocatalytic activity and can be separated from the reaction environment on a simple and quick way when a magnetic field is applied.

Keywords: Photocatalysis. Remazol Black. TiO₂. Red Mud. Tar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Cadeia têxtil.....	18
Figura 2 Estrutura do corante Preto Reativo 5.....	22
Figura 3 Esquema representativo dos POAs utilizados para a oxidação de contaminantes	25
Figura 4 Esquema representativo da partícula de um semicondutor	30
Figura 5 Estruturas cristalinas de dióxido de titânio A) anatase, B) rutilo, C) brookite.....	31
Figura 6 Esquema representativo da promoção do elétron da BV do CdS para a BC do TiO ₂ no compósito TiO ₂ /CdS	32
Figura 7 Esquema representativo da promoção do elétron da BC do TiO ₂ para a platina na sua superfície.....	33
Figura 8 Esquema e foto de um reator de TiO ₂ imobilizado usado para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas contaminadas	34
Figura 9 Esquema do processo Bayer para obtenção de Al ₂ O ₃ a partir da bauxita	37
Figura 10 Degradação térmica da madeira e produtos.....	39
Figura 11 Esquema representativo do reator utilizado nas reações fotocatalíticas	45
Figura 12 Recipientes R1 e R2 utilizados nas reações fotocatalíticas	46
Figura 13 Espectro Raman do suporte C/LV	49
Figura 14 Difratogramas obtidos para os materiais: A) C/LV e LV – ampliação e B) TiO ₂ P25, 40, 60 e 80Ti/C/LV, C/LV e LV. (1= Anatásio; 2= Rutilo; 3= Sodalita; 4= Calcita; 5= Muscovita; 6 = Hematita; 7= Goethita; 8=Magnetita 9= Gibbsita, 10= Chantalita).....	50

Figura 15 Materiais na presença de um ímã: A) LV; B) LV-reduzida; C) C/LV; D) 40Ti/C/LV; E) 60Ti/C/LV; F) 80Ti/C/LV	51
Figura 16 Difractogramas obtidos para os materiais 60Ti/C/LV, FM e FNM. (1=Anatásio; 2= Rutilo).....	52
Figura 17 Imagem obtida por MET do suporte C/LV	53
Figura 18 Imagens obtidas por MEV para a LV, C/LV, 40Ti/C/LV, 60Ti/C/LV, 80Ti/C/LV, FNM e FM com ampliação de 500 e 1500x “...continua...”	54
Figura 19 Imagens obtidas por EDS pontual e mapeamento dos materiais indicando os pontos 1 e 2 “...continua...”	58
Figura 20 Curvas TG obtidas para as amostras estudadas	61
Figura 21 Espectro de UV-Vis do corante PR5 a 40 mg.L ⁻¹	64
Figura 22 Curva de calibração do corante PR	65
Figura 23 A) Estudo da adsorção de corante PR5 variando a massa de TiO ₂ , pH = 5; B) e o pH da solução, m = 240mg	67
Figura 24 Esquema representativo da adsorção do corante PR5 na superfície do TiO ₂	68
Figura 25 A) Reações de fotocatalise do corante PR5 em função da massa de TiO ₂ (pH 6, condições naturais de OD, I = 0,871 mWcm ⁻² e recipiente R1); B) Valores de <i>k</i> e % de descoloração em função da massa de catalisador.....	69
Figura 26 A) Reações de fotocatalise do corante PR5 variando o pH da solução (m = 240mg, condições naturais de OD, I = 0,871 mWcm ⁻² e recipiente R1); B) valores de <i>k</i> e % de descoloração em função do pH da solução	70
Figura 27 Reação fotocatalítica realizadas com 1,9 e 7,6 mgL ⁻¹ de O ₂ dissolvido na solução do corante PR (m = 240mg, pH 6, I = 0,871 mWcm ⁻² e recipiente R1)	71
Figura 28 A) Reações de fotocatalise do corante PR5 utilizando TiO ₂ e variando a intensidade luminosa, 25 ± °C, (m = 240 mg, pH 6, condições naturais de OD, e recipiente R1); B) e valores de <i>k</i> e % de descoloração em função da intensidade luminosa.....	72

Figura 29 Reações de fotocatalise do corante PR5 utilizando TiO_2 , variando o diâmetro de abertura dos recipientes utilizados ($m = 240 \text{ mg}$ pH 6, condições naturais de OD e $I = 0,871 \text{ mWcm}^{-2}$).....	74
Figura 30 A) Reações de fotocatalise para descoloração do corante PR5 utilizando os fotocatalisadores 40, 60 e 80 Ti/C/LV. B) Valores da constante de velocidade de descoloração do PR5 (K) e porcentagem de descoloração em função do teor de TiO_2 no catalisador.....	75
Figura 31 A) Cinéticas da reação fotocatalítica realizada sob as melhores condições para a descoloração do corante PR5. B) Foto do corante antes e depois de 45 minutos de reação fotocatalítica.....	76
Figura 32A) Cinética das reações fotocatalíticas realizadas sob luz solar para descoloração do corante PR5 utilizando os fotocatalisadores magnéticos. B) e foto das amostras da solução de PR5 após 2 horas de reação.....	77
Figura 33 A) Gráfico do tratamento cinético realizado para as reações de fotocatalise solar do corante PR5 utilizando os fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV. B) Valores de k em função do teor de TiO_2 no fotocatalisador.....	78
Figura 34 Porcentagem de degradação corante PR5 utilizando luz solar e luz artificial (lâmpada de Hg de 15 W).....	79
Figura 35 A e B) FNM na ausência e presença de um ímã. C e D) FM na presença na ausência e na presença de um ímã.....	81
Figura 36 Reações de fotocatalise do corante PR5 utilizando as FM e FNM do fotocatalisador 60Ti/C/LV.....	81
Figura 37 Cinética de sedimentação do TiO_2 e dos fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV e da FM na presença de um ímã.....	83
Figura 38 A) Espectro de varredura B) Foto do efluente com e sem o tratamento realizado pela indústria têxtil.....	84
Figura 39 A) Reações de fotocatalise do efluente têxtil utilizando as melhores condições estudadas. B) Foto do efluente têxtil antes e depois da fotocatalise utilizando TiO_2 e C) utilizando o fotocatalisador 60Ti/C/LV.....	85

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 Análise química qualitativa por EDS dos materiais nos pontos 1 e 2 conforme a Figura 19.....	59
Tabela 2 Teores de carvão nos materiais estudados – valores obtidos por CHN, TG e EDS.....	63
Tabela 3 Valores obtidos para a remoção de cor, sólidos solúveis (SS), turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) para o efluente tratado pela indústria e tratado pela fotocatalise com o catalisador TiO ₂	86

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria têxtil e de Confecções
40Ti/C/LV	Fotocatalisador com 40% de TiO ₂
60Ti/C/LV	Fotocatalisador com 60% de TiO ₂
80Ti/C/LV	Fotocatalisador com 80% de TiO ₂
C /LV	Óxidos de ferro proveniente da LV recobertos com carvão
CHN	Análise elementar
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FM	Fração magnética do fotocatalisador 60Ti/C/LV
FNM	Fração não magnética do fotocatalisador 60Ti/C/LV
I	Intensidade luminosa
LV	Lama vermelha
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
OD	Oxigênio dissolvido
POA	Processo Oxidativos Avançado
PR	Preto Reativo 5
R1	Recipiente com 7,5 diâmetro de abertura
R2	Recipiente com 13,5 diâmetro de abertura
SS	Sólidos solúveis
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia na região do UV-vísivel

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	Indústria e o efluente têxtil.....	17
2.1.1	Corantes têxteis.....	19
2.1.1.1	Preto Reativo 5.....	22
2.2	Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos convencionais	23
2.2.1	Processos Físicos.....	23
2.2.2	Processos Biológicos.....	24
2.2.3	Processos Químicos.....	24
2.3	Tratamento de efluentes têxteis utilizando Processos Oxidativos Avançados.....	25
2.4	Fotocatálise.....	28
2.4.1	Fotocatálise utilizando TiO ₂ como catalisador.....	30
2.4.2	Catalisadores magnéticos.....	34
2.5	Lama vermelha.....	36
2.6	Alcatrão.....	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	Resíduos utilizados.....	40
3.2	Obtenção dos catalisadores.....	40
3.2.1	Obtenção do suporte magnético C/LV.....	40
3.2.2	Preparo dos fotocatalisadores magnéticos Ti/C/LV.....	41
3.3	Caracterização dos materiais preparados.....	41
3.3.1	Espalhamento Raman.....	42
3.3.2	Difração de raios-X (DRX).....	42
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	42
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	42
3.3.5	Análise térmica (TG).....	43
3.3.6	Análise elementar (CHN).....	43
3.4	Estudo da adsorção do corante PR5 nos fotocatalisadores magnéticos e no TiO ₂ P25.....	43
3.5	Testes fotocatalíticos.....	44
3.5.1	Fotocatálise realizada com luz artificial.....	44

3.5.2	Fotocatálise realizada com luz solar	47
3.6	Separação da fração magnética (FM) e fração não magnética (FNM) do fotocatalisador Ti/C/LV	47
3.7	Cinética de Sedimentação	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	Caracterização dos materiais	48
4.1.1	Espectroscopia Raman.....	48
4.1.2	Difração de raios-x (DRX)	49
4.1.3	Microscopia Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva	52
4.1.4	Análise térmica (TG) e Análise Elementar (CHN)	61
4.2	Espectro UV-visível do corante PR5.....	64
4.3	Curva de calibração	64
4.4	Reações fotocatalíticas realizadas com TiO ₂ P25 comercial	66
4.4.1	Cinética de adsorção	66
4.4.2	Reações fotocatalíticas realizadas variando a massa de TiO ₂	68
4.4.3	Reações fotocatalíticas realizadas variando o pH da solução.....	70
4.4.4	Reações fotocatalíticas realizadas variando a concentração de oxigênio dissolvido.....	71
4.4.5	Reações fotocatalíticas realizadas variando a intensidade luminosa	72
4.4.6	Reações fotocatalíticas realizadas variando a área de incidência da radiação	73
4.5	Reações fotocatalíticas realizadas com catalisadores magnéticos	74
4.5.1	Reações realizadas utilizando radiação artificial UV.....	74
4.6	Separação da fração magnética (FM) e fração não magnética (FNM) do fotocatalisador 60Ti/C/LV	80
4.7	Cinética de sedimentação.....	82
4.8	Reações fotocatalíticas para degradar a matéria orgânica em amostra real de efluente têxtil	84
5	CONCLUSÃO.....	86
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	88

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é conhecida como uma das principais fontes de poluição da água por gerar efluentes contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Uma das principais dificuldades em tratar os efluentes têxteis é por este conter grande quantidade de matéria orgânica não biodegradável, representada principalmente pelos corantes têxteis. As maiores quantidades de matéria orgânica não biodegradável vêm da etapa de tingimento, em que grande parte dos corantes não se fixa às fibras do tecido e, após passarem por um tratamento, são descartados podendo causar diversos danos ambientais e ao homem (DASGUPTA et al., 2015; MANDAL et al., 2014; ROSA et al., 2015).

O tratamento convencional de efluentes têxteis (biológico e físico-químico) já não é considerado eficiente, surgindo a necessidade do desenvolvimento de processos de tratamento eficientes para a remoção total de corantes dos efluentes têxteis. Sendo assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma boa alternativa. Os POAs caracterizam-se por gerar radicais hidroxilas, que são espécies altamente oxidantes, capazes de reagir com o contaminante orgânico levando até a sua completa mineralização (LIMA et al., 2015).

Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise, pela elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos. A fotocatalise consiste na ativação de um semicondutor por radiação artificial ou solar. O semicondutor mais utilizado é o TiO_2 , no entanto uma das maiores limitações em utilizá-lo em escala industrial é a dificuldade de separá-lo da solução tratada. Na literatura, pode-se encontrar trabalhos que desenvolvem reatores com fotocatalisadores imobilizados com diferentes configurações, a fim de evitar tratamentos adicionais como a etapa de

separação do catalisador após o período reativo, no entanto, esses reatores possuem custo relativamente alto e o tempo de vida do fotocatalisador é limitado (MARTO et al., 2009; NOGUEIRA; JARDIM; 1998).

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi preparar fotocatalisadores magnéticos à base de TiO_2 , carvão e óxido de ferro, que possam ser facilmente separados do efluente tratado, utilizando um campo magnético. O núcleo magnético contendo óxido de ferro foi obtido a partir do resíduo, lama vermelha, e a camada de carvão foi obtida a partir do alcatrão.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Indústria e o efluente têxtil

As indústrias têxteis possuem grande influência na área industrial, em razão de suas inúmeras contribuições para as necessidades humanas e para a economia. Em 1957, foi fundada a Associação Brasileira da Indústria têxtil e de Confecções (ABIT), sendo um dos principais seguimentos econômicos do Brasil. Segundo a ABIT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES, 2014), os dados gerais do setor indicam que há 30 mil indústrias têxteis instaladas por todo o território nacional, empresas de todos os portes que empregam mais de 1,6 milhão de trabalhadores e geram juntas um faturamento anual de US\$ 53 bilhões.

De acordo com a Bastian, Rocco e Martin (2009), as principais etapas do processo têxtil são: fiação, beneficiamento, tecelagem, malharia, enobrecimento e confecções.

Fiação: Etapa em que o fio é obtido a partir das fibras têxteis, seguindo para o beneficiamento ou para tecelagens e malharias. Essa etapa ocorre a seco, então não há geração de efluentes líquidos (BASTIAN; ROCCO; MARTIN, 2009).

Beneficiamento: Etapa de preparação dos fios para seu uso final, envolve as etapas de transformação do tecido quanto ao aumento da resistência, toque, aparência, capacidade de absorção de água, etc (SILVA; ALVES; MOTA, 2007).

Tecelagem e/ou malharia: É a etapa onde os fios são transformados em tecidos planos, tecidos de malha ou circular (BASTIAN; ROCCO; MARTIN, 2009).

Enobrecimento: Etapa de preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados (BASTIAN; ROCCO; MARTIN, 2009).

Confecções: Etapa em que o setor tem diversas aplicações de tecnologias para os produtos, com a incorporação de acessórios nas peças (BASTIAN; ROCCO; MARTIN, 2009).

Na Figura 1, está representada uma configuração simplificada da Cadeia Têxtil:

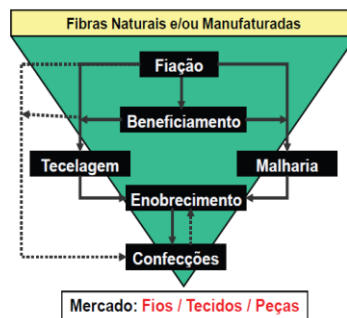


Figura 1 Cadeia têxtil
Fonte: Bastian, Rocco e Martin (2009)

O setor têxtil é o segundo maior do mundo em termos de consumo de água (aproximadamente 200L de água por 1 kg de tecido produzido), gerando grande quantidade de águas residuárias que, geralmente, contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente de corantes que são moléculas complexas e de alta massa molecular (KANT, 2012; SARATALE et al., 2011).

Os efluentes têxteis possuem pH variando entre 8 a 11; teor de sólidos totais entre 1000 a 1600 mgL⁻¹; DBO com valores entre 200 a 600 mgL⁻¹ e alcalinidade total de 300 a 900 mgL⁻¹ (SOTTORIVA, 2006).

Esses efluentes são susceptíveis de causar problemas ambientais se descarregados sem tratamento prévio. Entre os vários constituintes do efluente têxtil presentes em águas residuais, os corantes podem ser considerados como a principal fonte de contaminação, considerando que, durante o processo de tingimento, a maior parte dos corantes é liberada nos efluentes (DASGUPTA et al., 2015; SPONZA; ISIK, 2005).

Quando um efluente têxtil é descartado em um corpo hídrico, sua forte coloração restringe a passagem de luz solar, reduzindo a atividade fotossintética natural, desencadeando sérias alterações na biota aquática, além de provocar danos à fauna e a flora local e prejuízo à paisagem (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006). Além disso, a chance de evaporação desses produtos químicos para o ar que respiramos ou adsorção na pele humana, é capaz de induzir reações alérgicas (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

2.1.1 Corantes têxteis

Os corantes são substâncias orgânicas que desde 4000 anos a.C. são utilizados para se obter cor. Os corantes possuem grupos cromóforos que são responsáveis pelas transições eletrônicas, resultando em absorção de luz no espectro do visível conferindo cor a um determinado material (SOUZA; CUNHA; SOUZA, 2015).

Segundo Guaratini e Zanoini (2000), os corantes são classificados pelo modo no qual se fixam as fibras ou pela sua estrutura. Pela estrutura química, podem ser classificados como: trifenilmetano, antraquinona, nitrosfenol, nitrofenol, azo, ftalocianina, pirimidina vinilsulfônico, e triazina. Quanto ao modo pelo qual se fixam às fibras, são classificados em: corantes reativos, azóicos, diretos, ácidos, a cuba, corantes de enxofre, pré-metalizados, dispersos, ópticos e pigmentos orgânicos.

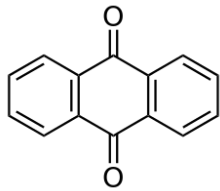
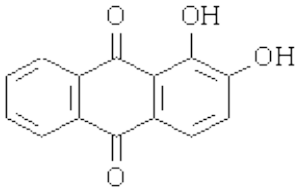
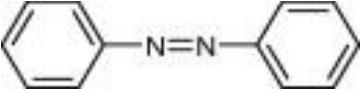
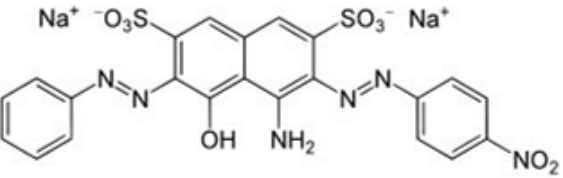
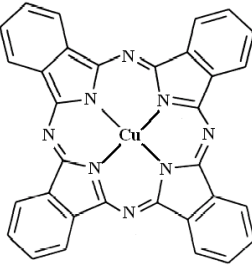
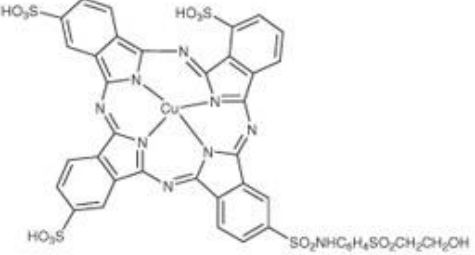
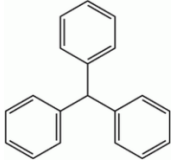
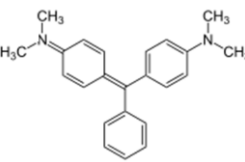
Mais de 10.000 corantes disponíveis comercialmente são conhecidos; entre eles corantes azo são o maior grupo de corantes utilizados na indústria têxtil que constituem 50-70% de toda a produção (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZHANG et al., 2015).

Os corantes da classe azo são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$), ligados a anéis aromáticos que são substituídos por sulfonato, halogeneto ou outros grupos funcionais. O sistema conjugado é responsável pela estabilidade do corante, em razão da ressonância das ligações π , pela cor intensa e recalcitrância em condições naturais. A remoção da cor de corantes azo é resultado da quebra da ligação azo (KHAN et al., 2014; PUENTES-CARDENAS et al., 2012).

A liberação desses corantes em ecossistema é prejudicial, não só por causa de sua cor, mas também em razão do fato de que muitos corantes azo e seus produtos de degradação são considerados tóxicos para a biota aquática e cancerígeno para os seres humanos (WIJETUNGA; LI; JIAN, 2010). Sendo

assim, torna-se necessário promover uma eficaz degradação desses corantes nos efluentes têxteis, pois os corantes azo são resistentes a biodegradação.

Segue abaixo o Quadro 1 com alguns exemplos de corantes quanto à classificação da estrutura química.

Classe/Estrutura	Exemplo
<p data-bbox="337 632 505 659">Antraquinona</p> 	<p data-bbox="717 632 829 659">Alizarina</p> 
<p data-bbox="337 911 391 938">Azo</p> 	<p data-bbox="717 911 911 938">Negro de amido</p> 
<p data-bbox="337 1184 488 1211">Ftalocianina</p> 	<p data-bbox="717 1184 1040 1211">Turquesa Remazol G 133%</p> 
<p data-bbox="337 1493 516 1520">Trifenilmetano</p> 	<p data-bbox="717 1493 911 1520">Verde malaquita</p> 

Quadro 1 Classificação geral de vários corantes orgânicos com exemplos representativos. "...continua..."

2.1.1.1 Preto Reativo 5

O corante preto reativo 5, ou preto remazol, é um dos mais utilizados pela indústria têxtil. É um azo corante, que consiste em dois anéis aromáticos ligados por uma ligação dupla entre nitrogênios, a qual pode ser vista na Figura 2. Essa estrutura complexa determina o comprimento de onda de absorção do corante e a afinidade com as fibras que serão tingidas (PUENTES-CARDENAS et al., 2012).

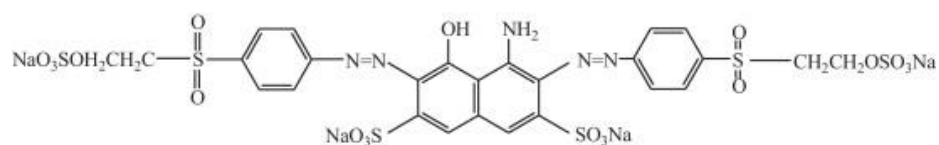


Figura 2 Estrutura do corante Preto Reativo 5

Fonte: Ghoreishian et al. (2014)

As características gerais do PR5 estão apresentadas no Quadro 2.

Características gerais do corante Preto Reativo 5	
Colour Index	Reactive Black 5 (20505)
Grupo cromóforo	Azo
Comprimento de onda de absorbância máxima	597 – 599 nm
Massa molecular	991,8 gmol ⁻¹
Fórmula química	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₁₉ S ₆ Na ₄
Classe	Reativo
Grupo Reativo	Vinilsulfona

Quadro 2 Características gerais do corante Preto Reativo 5

Fonte: Cunico et al. (2009)

Esse corante apresenta duas bandas de absorção máxima, uma em 310 nm associada aos dois anéis aromáticos adjacentes, e a outra em 598 nm associada aos grupos $-N=N-$, que representam o grupo cromóforo da molécula (FENG; NANSHENG; HELIN, 2000; SILVERSTEIN; BASDLER; MORRILL, 1991), responsáveis pela cor azul intensa desse corante.

A degradação biológica do RB5 é lenta e pode formar compostos intermediários, que são mais persistentes do que o original. Os tratamentos convencionais não são eficientes para degradar o RB5 e, uma alternativa para contornar esse problema é um tratamento utilizando os processos oxidativos avançados.

2.2 Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos convencionais

O tratamento de efluentes têxteis depende das características dos contaminantes presentes, sendo assim a remediação desses efluentes requer uma análise detalhada para a escolha do processo mais adequado.

Os processos mais utilizados para esse tratamento de efluentes são:

- ✓ Processos Físicos
- ✓ Processos Biológicos
- ✓ Processos Químicos

2.2.1 Processos Físicos

Nos processos físicos, os contaminantes não são degradados ou eliminados, e sim transferidos para outra fase, gerando um resíduo secundário. Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de separação de fases

(sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização) e transferência de fases (adsorção), (FREIRE et al., 2000).

2.2.2 Processos Biológicos

O tratamento biológico se baseia na utilização de poluentes orgânicos como fonte de carbono e energia para os microrganismos, convertendo esses poluentes em CO₂ e biomassa. Apesar de ser um processo econômico e o mais utilizado, possui algumas limitações, como, por exemplo, maior tempo de tratamento, alta sensibilidade a variações de temperatura, toxicidade, pH e a necessidade da disposição da biomassa gerada após o tratamento (GUEYSSE; NORVILL, 2014). Os processos de tratamento biológico convencionais comumente usados são demorados, necessitam de uma grande área operacional e não são eficazes para efluentes contendo elementos tóxicos e de difícil degradação (KHANDEGAR; SAROHA, 2014).

2.2.3 Processos Químicos

Os processos químicos são divididos em coagulação-floculação combinados com flotação, eletroflotação, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), precipitação, incineração, irradiação ou processos eletroquímicos. Esses processos geralmente estão associados ao tratamento físico ou biológico (FURLAN, 2008).

2.3 Tratamento de efluentes têxteis utilizando Processos Oxidativos Avançados

Atualmente, a Legislação ambiental tem se mostrado exigente quanto à destinação adequada dos resíduos gerados e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido uma alternativa interessante para a degradação de contaminantes orgânicos persistentes ou não biodegradáveis presentes em efluentes industriais.

Os POAs envolvem reações que geram o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie extremamente reativa e pouco seletiva, capaz de oxidar compostos orgânicos até sua completa degradação. O potencial padrão de redução do radical hidroxila ($E^\circ = 2,73 \text{ V}$) é muito superior ao dos oxidantes convencionais, fazendo com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias (MELO et al., 2009). Porém, muitas vezes, não é possível a completa mineralização dos corantes, mas a geração de compostos biodegradáveis ou menos tóxicos que os iniciais.

Uma grande vantagem dos POAs é que os contaminantes são destruídos quimicamente, ao invés de serem transferidos para outra fase, como ocorre no processo físico-químico e na adsorção.

Os POAs podem ser divididos conforme apresentados na figura a seguir:

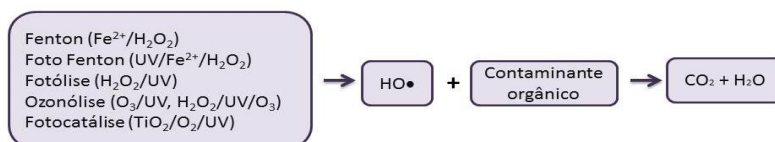


Figura 3 Esquema representativo dos POAs utilizados para a oxidação de contaminantes

No Quadro 3, são apresentadas as principais informações a respeito dos diferentes POAs.

Quadro 3 Principais reações e princípios envolvidos nos diferentes Processos Oxidativos Avançados. "...continua..."

POAs	Reação	Princípio
Fenton Fe^{2+}/H_2O_2	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO + HO^\bullet$	A decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre em meio ácido (pH 3) e é catalisada por Fe^{2+} , gerando o radical hidroxila.
Foto Fenton UV/ Fe^{2+}/H_2O_2	$Fe^{3+} + hv + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^\bullet$	No processo Foto-Fenton, os radicais hidroxilas são gerados pelas reações do Fe^{3+} , água e radiação e também pelo Fe^{2+} com peróxido de hidrogênio e/ou energia solar (BABA et al., 2015).
Fotólise H_2O_2 / UV	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$	A fotólise consiste na combinação de peróxido de hidrogênio com radiação UV-visível para a produção de radicais hidroxila. A radiação causa a cisão homolítica da ligação entre os átomos de oxigênio na molécula H_2O_2 resultando na formação de dois radicais HO^\bullet .

POAs	Reação	Princípio
Ozonólise O ₃	$O_3 \rightarrow O_2 + O$ $O + H_2O \rightarrow H_2O_2$ $2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2$	<p>O ozônio em meio aquoso se decompõe e produz o O₂ e oxigênio atômico. Ao reagir com a água produz H₂O₂. Este último reage com o O₃ e produz o radical hidroxila.</p>
Fotocatálise TiO ₂ /UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^-_{BC} + h^+_{BV})$ $H_2O + h^+_{BV} \rightarrow HO^{\bullet} + H^+$ $OH^- + h^+_{BV} \rightarrow HO^{\bullet}$ $e^-_{BV} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$ (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)	<p>O princípio da fotocatalise consiste na ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, formando o par elétron/vacante (e⁻/h⁺). Os pares e⁻/h⁺ reagem com espécies adsorvidas formando os radicais hidroxilas, que são capazes de degradar o contaminante orgânico.</p>

Quadro 3, conclusão

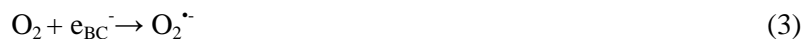
2.4 Fotocatálise

Entre os Processos Oxidativos Avançados, destaca-se a fotocatálise heterogênea que tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental. A fotocatálise é altamente promissora, porque pode funcionar à temperatura e pressão ambiente, não exige catalisadores caros, e pode utilizar luz solar natural (KATSUMATA et al., 2007).

O princípio da fotocatálise heterogênea se baseia na ativação de um semicondutor por luz artificial ou solar. Um semicondutor é caracterizado por possuir bandas de valência (BV) preenchidas com elétrons e bandas de condução (BC) vazias, a diferença de energia entre as bandas é chamada de banda proibida ou “band gap”. Quando há incidência de energia há promoção de um e^- da BV para a BC, gerando uma lacuna (h^+) na BV. A lacuna gerada possui potencial suficiente positivo para produzir radicais hidroxilas, a partir das moléculas de água ou OH^- presentes na superfície do semicondutor (Equações 1 e 2), (LOPES et al, 2014; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



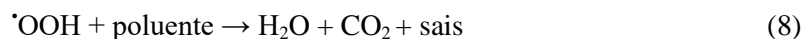
O elétron na banda de condução é transferido para um agente oxidante, normalmente o oxigênio molecular, formando radicais superóxidos $O_2^{\bullet -}$ (Equação 3), (CORNELL; SCHUWERTMANN, 1996).



Os radicais superóxidos podem reagir com H^+ gerando radicais hidroperoxila ($\cdot OOH$), (Equação 4) ou pode ocorrer uma redução eletroquímica produzindo H_2O_2 (Equação 5).



Os radicais formados $O_2^{\cdot-}$, $\cdot OOH$, HO^{\cdot} ($E^{\circ}_{red} = 0,33, 1,7$ e $2,8V$, respectivamente) podem promover a oxidação das espécies orgânicas, até sua completa mineralização (Equação 6, 7 e 8).



A eficiência do processo depende da competição entre a retirada do elétron da superfície do semicondutor (BV) e a recombinação do par elétron/vacância (e^-/h^+) que resultará em liberação de calor (POYATOS et al., 2010).

Na Figura 4, é apresentado um esquema representativo da partícula de um semicondutor que, ao absorver uma radiação, o elétron da BV é promovido para a BC, formando um par e^-/h^+ e as reações de oxidação e redução.

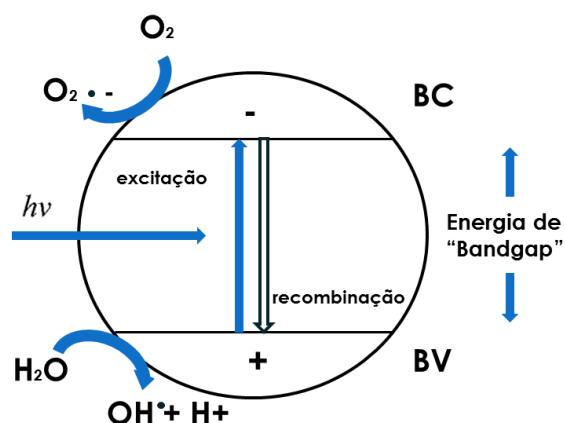


Figura 4 Esquema representativo da partícula de um semicondutor

Adaptado de Nogueira e Jardim (1998)

Diversos estudos têm demonstrado que a fotocatalise heterogênea pode ser empregada para decompor corantes orgânicos dissolvidos em água. Muitos semicondutores foram estudados para a aplicação em fotocatalise heterogênea, no entanto, o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado, em decorrência da alta eficiência, estabilidade química e não toxicidade (MARTO et al., 2009).

2.4.1 Fotocatálise utilizando TiO_2 como catalisador

O TiO_2 é o fotocatalisador mais estudado, em razão da alta fotoatividade, baixo custo, baixa toxicidade e boa estabilidade química e térmica (PELAEZ et al., 2012).

O dióxido de titânio (TiO_2) existe na forma de três polimorfos diferentes: anatase, brookite e rutilo (FELTRIN et al., 2013), (Figura 5), sendo esta última a mais estável. Em todas as três formas, os átomos de titânio (Ti^{4+})

são coordenadas a seis átomos de oxigênio (O^{2-}), formando octaedros TiO_6 , (NICHOLLS, 1974).

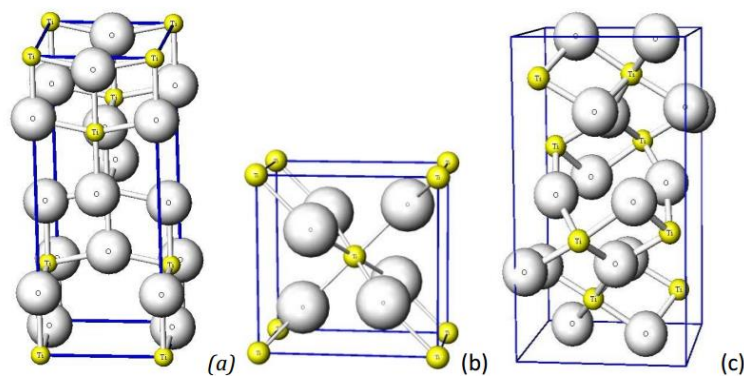


Figura 5 Estruturas cristalinas de dióxido de titânio A) anatase, B) rutilo, C) brookite
Fonte: (GEOCITIES YAHOO JAPAN, 2015)

Em grande parte dos sistemas envolvendo reações fotocatalisadas por TiO_2 , a forma anatase é a que vem sendo a mais utilizada, isso, por apresentar elevada atividade fotocatalítica, em razão da sua menor velocidade de recombinação eletrônica entre o par elétrons/lacuna, comparada com a das outras formas e com as de outros óxidos semicondutores. Essa forma também apresenta maior área superficial, grande afinidade na adsorção de compostos orgânicos e maior energia de “band-gap” comparada com a do rutilo (3,2 eV anatase, 3,0 eV rutilo), esse fatores contribuem para que o TiO_2 na forma anatase seja mais fotoativo (HENDERSON, 2011).

No caso do TiO_2 anatase, o bandgap é 3,2 eV, por conseguinte, luz UV ($\lambda \leq 387$ nm) é necessária para excitar um elétron para a BC, gerando uma lacuna positiva na banda de valência (h^+_{bv}), (PELAEZ et al., 2012).

No entanto, apesar do TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, seus elétrons não podem ser excitados para a BC pela absorção de luz visível, o que reduz sua eficiência quando a luz solar é utilizada, uma vez que este possui menos de 5% da radiação UV.

Nesse sentido, foram realizados muitos estudos para diminuir o “band gap” do TiO_2 , ampliando o espectro de absorção desse semiconductor para a região da luz visível (VENIERI et al., 2015). Uma forma de contornar esse problema é a dopagem do TiO_2 com íons metálicos como ferro (SHAMSUN; HASEGAWA; KAGAYA, 2006), cromo (PAN; WU, 2006), prata (SOBANA; MURUGANADHAM; SWAMINATHAN, 2006), Ce (WANG et al., 2010) entre outros. A dopagem do semiconductor pode diminuir seu valor de “band gap”, possibilitando a excitação eletrônica a partir da radiação visível.

Outra estratégia para aumentar a eficiência do TiO_2 sob radiação da luz solar, é sua combinação com outro semiconductor com menor valor de “band gap”, em que o elétron da BV do segundo semiconductor é promovido para a BC do TiO_2 , como, por exemplo, o CdS que necessita de menos energia para formar o par e^-/h^+ , como mostrado na Figura 6. Existem diversos materiais de TiO_2 /semiconductor em estudos tais como: CdS (LI et al., 2014), ZnS (XIAODAN et al., 2006), ZnO (GIANNAKOPOULOU et al., 2014), entre outros (MAGALHÃES, 2008).

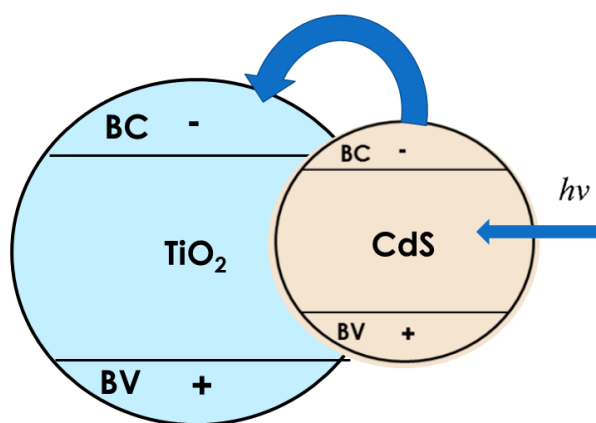


Figura 6 Esquema representativo da promoção do elétron da BV do CdS para a BC do TiO_2 no composto TiO_2/CdS

Pode-se também aumentar a eficiência do TiO_2 suportando em sua superfície partícula metálica, tal como prata, ouro, platina (Figura 7). O metal na superfície do TiO_2 atua como uma “armadilha” de elétrons, isso porque o elétron excitado para a BC migra para a partícula metálica, o que evita a recombinação do par e^-/h^+ o que aumenta seu tempo de vida (EGERTON; PURNAMA; MATTINSON, 2011; TIWARI et al., 2008).

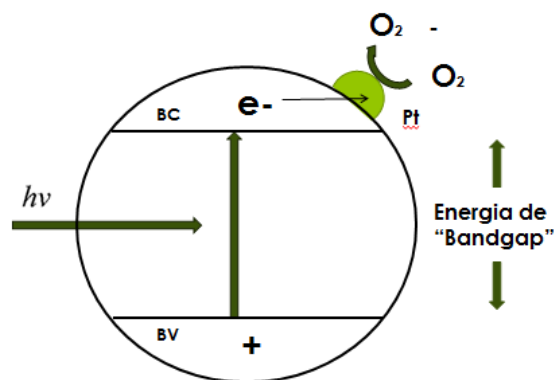


Figura 7 Esquema representativo da promoção do elétron da BC do TiO_2 para a platina na sua superfície

Outra limitação do TiO_2 é a dificuldade de remoção do catalisador que fica em suspensão no meio reacional, acarretando em etapas adicionais e aumento no custo do processo. Uma forma de contornar essa dificuldade é suportar o TiO_2 na parede do reator (Figura 8), evitando a etapa de separação e, conseqüentemente, diminuindo os custos operacionais da fotocatalise (FOSTIER et al., 2008). Na Figura 8, é apresentado um exemplo de um fotoreator com partículas de TiO_2 imobilizadas.

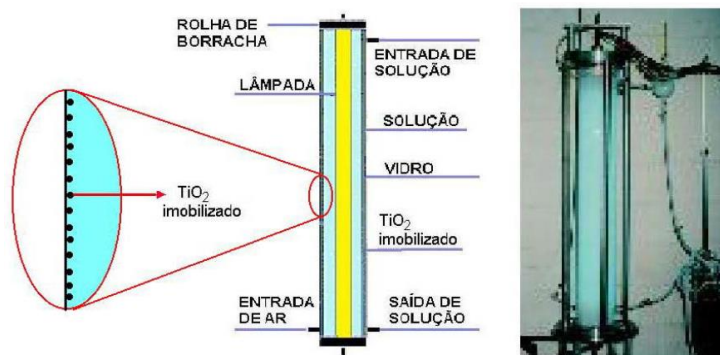


Figura 8 Esquema e foto de um reator de TiO_2 imobilizado usado para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas contaminadas
 Fonte: Magalhães (2004)

Outra estratégia para facilitar a separação do TiO_2 do meio reacional, é associá-lo a uma fase magnética. Esse fotocatalisador magnético (TiO_2 /material magnético) pode ser facilmente separado do efluente descontaminado, utilizando um ímã (MOURÃO et al., 2009; NAKAMURA; VAZ, 2011).

2.4.2 Catalisadores magnéticos

Fotocatalisadores magnéticos contendo TiO_2 suportado em magnetita, Fe_3O_4 , ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) já foram preparados e utilizados em reações para degradação de contaminante orgânico, por meio de fotocatalise (XIN et al., 2014).

Apesar desses materiais apresentarem propriedade magnética, a eficiência fotocatalítica foi baixa. Isso se deve ao efeito negativo que óxidos de ferro causam na atividade fotocatalítica do TiO_2 , quando essas duas fases estão combinadas formando um compósito (LJUBAS et al., 2014). Isso pode ser explicado pelo fato do elétron excitado para a BC do TiO_2 migrar para o óxido de ferro, impedindo a formação dos radicais que vai reagir com o contaminante

orgânico. Além disso, pode estar ocorrendo uma interação entre o óxido de ferro e o TiO_2 que reduza o band gap do TiO_2 e leva a um aumento na recombinação do par e^-/h^+ , e, conseqüentemente, reduz a atividade fotocatalítica do TiO_2 (ZHANG et al., 2015; ZHANG et al., 2016). Uma alternativa para evitar esse efeito negativo é isolar o óxido de ferro, evitando o contato físico direto com o TiO_2 .

Alguns trabalhos da literatura prepararam fotocatalisadores com TiO_2 suportado na superfície de materiais magnéticos, como: $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{Fe}_2\text{O}_4$. A camada de SiO_2 que recobre o núcleo magnético contendo o Fe_3O_4 isola esse óxido do TiO_2 (PANG; KHO; CHIN, 2012; RUZMANOVA; STOLLER; CHIANESE, 2013). Outra alternativa para a obtenção de fotocatalisadores magnéticos é recobrir o óxido de ferro magnético com carvão e posterior adição de TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{carvão}/\text{óxido de ferro magnético}$).

Diante do exposto, neste trabalho, serão preparados fotocatalisadores magnéticos, suportando o TiO_2 comercial no suporte carvão/óxido de ferro, preparado a partir de dois resíduos industriais: o alcatrão, como precursor de carvão e a lama vermelha (LV) como fonte de óxidos de ferro.

A LV é um resíduo sem aplicação nobre que está disponível em grandes quantidades. Esse resíduo é rico em hematita, e pode atuar como matéria-prima para fornecimento de óxidos de ferro para a obtenção das fases magnéticas do catalisador.

O alcatrão é um rejeito industrial rico em carbono, que pode servir como fonte de carvão para a síntese do suporte carvão/óxido de ferro. O alcatrão, ao ser aquecido em atmosfera inerte, irá sofrer carbonização, formando o carvão, o qual irá reduzir o Fe_2O_3 presente na LV, formando a fase magnética, Fe_3O_4 , (Equação 9), (MAGALHÃES, 2008).



O suporte magnético, carvão suportado na LV foi nomeado como C/LV. E os fotocatalisadores magnéticos nomeados como Ti/C/LV.

2.5 Lama vermelha

A lama vermelha é um resíduo gerado no processo Bayer para a obtenção da alumina. No processo Bayer ocorre a digestão da bauxita em uma solução de NaOH concentrada em elevada temperatura e pressão (MORUZZI et al., 2014), como está representado na Figura 9.

O resíduo insolúvel resultante da etapa de clarificação do processo Bayer é um composto que varia extensamente e depende da natureza da bauxita (PEREIRA et al, 2007). Seus principais componentes são a hematita cristalina (Fe_2O_3), que lhe confere a sua aparência avermelhada, boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), quartzo (SiO_2), sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com uma menor presença de calcita (CaCO_3), whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), (BORGES; HAUSER-DAVIS; OLIVEIRA, 2011).

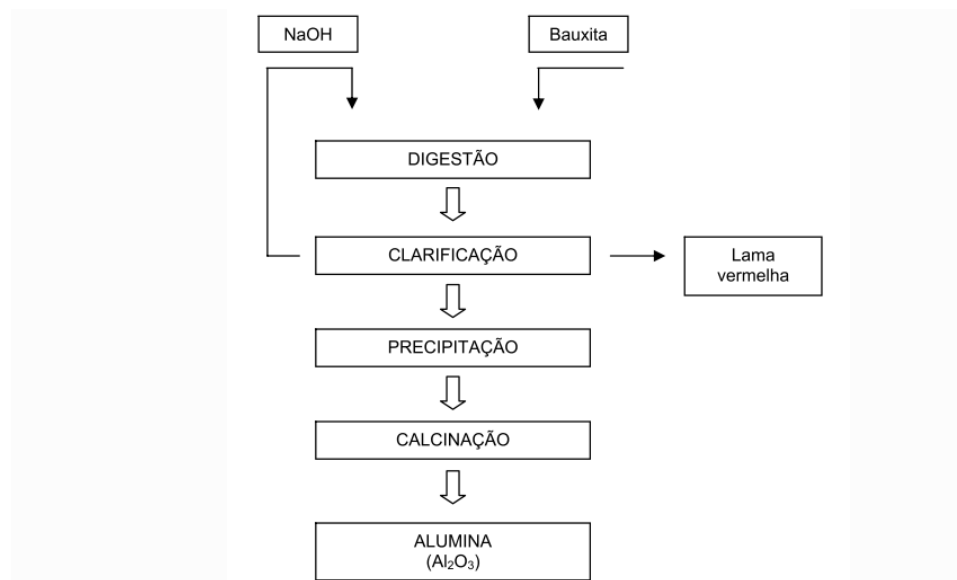


Figura 9 Esquema do processo Bayer para obtenção de Al₂O₃ a partir da bauxita
Fonte: Oliveira (2009)

A produção de 1 tonelada de alumina gera entre 1 e 1,5 toneladas de lama vermelha (ZHANG et al., 2011) e a geração anual global é cerca de 120 milhões de toneladas (KLAUBER; GRÄFE; PODER, 2011). De acordo com Moruzzi et al. (2014), o Brasil é o terceiro país com maior produção de alumina, superado somente pela Austrália e China. No Brasil, há a produção de 7 a 10,5 milhões de toneladas por ano desse resíduo insolúvel.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a LV é classificada como um resíduo não tóxico. No entanto, em razão da sua elevada alcalinidade, a LV é prejudicial à água, terra e ar, e exige muito espaço para armazenamento. Sendo assim, a LV torna-se um passivo ambiental fazendo necessário o tratamento e descarte adequado da mesma (DIAS et al., 2016; LIU; NAIDU; MING, 2013). Por esses motivos, é de grande interesse a utilização desse resíduo como matéria-prima para o desenvolvimento de novas tecnologias, o que agrega valor a esse resíduo.

Nesses termos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas visando a desenvolver alternativas viáveis industrialmente para o uso da LV, dentre as quais podem ser citadas (SILVA; ALVES; MOTA, 2007):

- aplicação na produção de cerâmica;
- purificação de água de resíduos têxteis;
- utilização de cargas em aterros para recuperação de solos;
- neutralização de solos;
- produção de pigmentos;
- produção de materiais para construção civil.

Outra possível aplicação para a LV é utiliza-la como matéria- prima para fornecer alguns metais.

Neste projeto, pretende-se utilizar a LV como fonte de ferro para obtenção do Fe_3O_4 para a preparação de fotocatalisadores magnéticos.

2.6 Alcatrão

A madeira é uma importante fonte renovável de energia e insumos químicos. O carvão vegetal, produzido a partir de sua queima possui grande importância em diversos seguimentos industriais como, por exemplo, na siderurgia que utiliza o carvão não só como fonte energética, mas também como termorreduzidor na produção de aço, ferro gusa, ligas de ferro, etc, (MAGALHÃES, 2008).

A carbonização da madeira é um processo que ocorre em altas temperaturas (300 a 500°C) em atmosfera isenta de O_2 . Durante esse processo é formado o carvão vegetal e produtos gasosos. O carvão vegetal é composto quase que exclusivamente de carbono puro e parte dos gases é liberada para a atmosfera e a outra parte se condensa formando o líquido pirolenhoso (LELES et

al., 2014). O líquido pirolenhoso, por sua vez, pode ser separado em ácido pirolenhoso e o alcatrão. Os produtos gerados pela degradação térmica da madeira estão representados na figura 10.

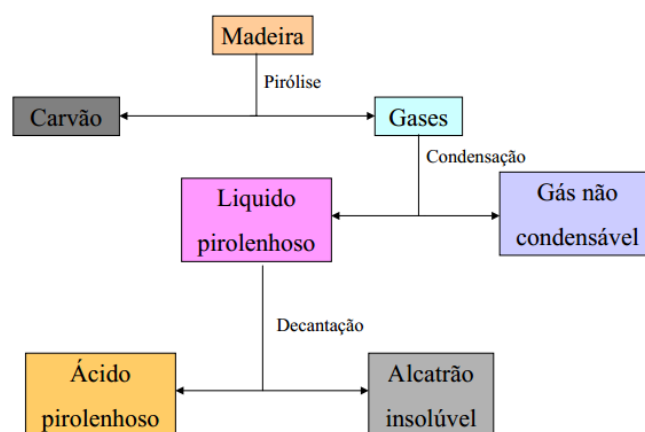


Figura 10 Degradação térmica da madeira e produtos
Fonte: Gomes e Oliveira (1980)

O alcatrão é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, incluindo aqueles de anel único e de cinco anéis aromáticos policíclicos, juntamente com outros hidrocarbonetos contendo oxigênio, tais como polifenóis (LI; SUZUKI, 2013; RICE; FU; SUUBERG, 2011).

A alienação de alcatrão pode causar poluição ambiental, em razão da sua alta resistência à degradação. Portanto, são necessárias tecnologias de utilização desse resíduo, para aplicações sustentáveis da biomassa, biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado (LI; SUZUKI, 2013; SONG et al., 2015).

Considerando o seu elevado teor de carbono, pode ser possível utilizar alcatrão como fonte de carbono para a obtenção de materiais com valor agregado. Sendo assim, neste projeto, o alcatrão foi utilizado como fonte de carvão para preparar material carvão/óxido de ferro que será utilizado como suporte para o TiO_2 na obtenção de fotocatalisadores magnéticos (Ti/C/Fe).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento para a obtenção e preparo dos materiais está descrito abaixo.

3.1 Resíduos utilizados

A LV foi cedida pela Alumínio Alcoa Brasil. O resíduo foi triturado em almofariz antes de ser utilizado.

O alcatrão utilizado como fonte de carbono foi cedido por uma empresa da região sudeste de Minas Gerais e foi obtido a partir do Eucalipto.

3.2 Obtenção dos catalisadores

Os fotocatalisadores foram obtidos conforme apresentado abaixo.

3.2.1 Obtenção do suporte magnético C/LV

Na primeira etapa, a LV foi tratada termicamente sob fluxo de hidrogênio (H_2 , 100 mLmin^{-1}) por 2 horas a 400°C (COSTA et al., 2010). Esse procedimento foi realizado com o objetivo de reduzir as fases de ferro presentes nesse resíduo, obtendo-se a lama vermelha reduzida, rica em Fe_3O_4 .

Na segunda etapa, foi realizado o procedimento para obter o suporte LV revestida com carvão (C/LV), utilizando o rejeito alcatrão, como fonte de carvão.

A impregnação do alcatrão na LV foi realizada com proporção 4:1 m/m (alcatrão/LV), utilizando acetona como solvente. Após evaporar o solvente (60°C), o material obtido foi pirolisado a 600°C em atmosfera inerte (fluxo de 100 mLmin⁻¹ de N₂) durante 1 hora.

3.2.2 Preparo dos fotocatalisadores magnéticos Ti/C/LV

O recobrimento do suporte C/LV com TiO₂ foi realizado, baseado na metodologia de Arabatzis et al. (2002). Para se obter 1 g do fotocatalisador com 40% de TiO₂, 0,4g desse óxido (TiO₂ P25 – Evonik) foram adicionados em 1 mL de água contendo 0,1mL de acetilacetona, então formou-se uma pasta viscosa. Essa pasta foi diluída lentamente em 1,7 mL de água. Em seguida, uma gota de Triton X-100 foi adicionado a pasta, e misturado com 0,6g do suporte magnético C/LV. Posteriormente a mistura resultante foi seca a 100°C por 20 minutos, e depois tratada termicamente em forno tubular a 350°C por 30 minutos em atmosfera oxidante. Os fotocatalisadores foram obtidos com 40, 60 e 80% de TiO₂.

3.3 Caracterização dos materiais preparados

Os materiais foram caracterizados conforme apresentado abaixo.

3.3.1 Espalhamento Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As análises foram realizadas, utilizando-se um equipamento Senterra (Bruker), utilizando-se laser para excitação com comprimento de onda de 532 nm.

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por DRX no laboratório de Cristalografia do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG. Os experimentos de DRX foram realizados em um equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, com $\text{Cu K } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$. Foram feitas varreduras entre os ângulos $15 < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} .

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento da marca TECNAL - G200.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para o estudo da morfologia dos materiais, foram realizadas análises na microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ambos no Laboratório de Microscopia Eletrônica, no

Departamento de Fitopatologia da UFLA, utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), à tensão de 25kV. As amostras em pó foram fixadas com fita de carbono dupla face.

3.3.5 Análise térmica (TG)

Os experimentos foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, da UNIFAL-MG. As curvas TG foram obtidas empregando-se uma termobalança – T.A. Instruments – SDTQ600 e cadinho de alumina. A razão de aquecimento empregada foi de 20 °C min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético.

3.3.6 Análise elementar (CHN)

A análise elementar dos materiais preparados foi realizada no LabiQ/UNIFAL-MG, em um Analisador Elementar da Leco Instrumentos LTDA – modelo TruSpec CHNS-O, utilizando porta amostra de estanho.

3.4 Estudo da adsorção do corante PR5 nos fotocatalisadores magnéticos e no TiO₂ P25

Inicialmente, foi construída uma curva de calibração, utilizando-se cinco soluções de PR5 nas concentrações de 1, 5, 10, 30, 40, 45 e 50 mgL⁻¹. A leitura de absorvância foi realizada no comprimento de onda igual a 598 nm, utilizando o espectrofotômetro UV-visível (Micronal AJX-3000PC).

Nos testes de adsorção foram utilizadas diferentes quantidades de TiO₂ P25 (30, 60, 120 e 240 mg) ou 200 mg dos fotocatalisadores magnéticos em

20mL de solução de corante PR5 40 mgL^{-1} . Em diferentes intervalos de tempos, a remoção da cor foi acompanhada utilizando um espectrofotômetro UV-visível (Micronal AJX-3000PC) em 598 nm. O sobrenadante foi separado do TiO_2 por meio de centrifugação a 3200 rpm por 5 minutos. Os fotocatalisadores magnéticos foram separados do sobrenadante, utilizando-se um campo magnético (ímã com indução magnética de 3700 G). Os testes foram realizados no escuro, sob agitação constante, à temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

3.5 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados conforme apresentado abaixo.

3.5.1 Fotocatálise realizada com luz artificial

Após o estudo de adsorção do corante, foi determinado o tempo necessário no qual o catalisador deve ficar em contato com a solução do corante para sua completa adsorção antes da fotocátalise. Então solução de PR5 foi deixada no escuro em contato com os catalisadores para a adsorção antes de iniciar as reações fotocatalíticas.

As reações fotocatalíticas foram realizadas em um reator provido de sistema para agitação, lâmpada germicida de baixa pressão (15 W, $\lambda = 254 \text{ nm}$) e recipiente para colocar a solução a ser degradada (Figura 11).

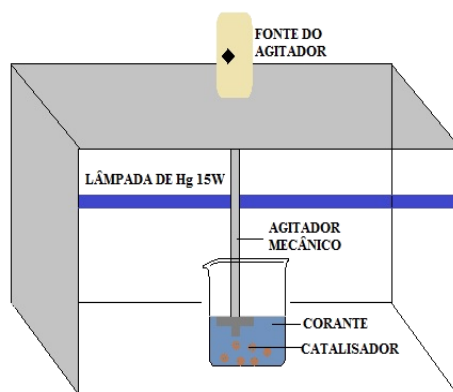


Figura 11 Esquema representativo do reator utilizado nas reações fotocatalíticas

Durante as reações, 200 mL da solução de PR5 40 mgL^{-1} foi misturada com 200 mg dos fotocatalisadores magnéticos. Na fotocatalise, utilizando o TiO_2 puro, o teste foi realizado sob diferentes condições de massa (30, 60, 120, 240 mg). Após determinar a melhor massa de TiO_2 a ser utilizada, outras reações foram realizadas variando os seguintes parâmetros:

- pH: variou-se o pH utilizando soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Os valores de pH estudados foram 2, 4, 6, 8 e 10. É importante ressaltar que o pH natural da solução do corante PR5 é próximo a 6.
- Concentração de oxigênio dissolvido (OD): As reações foram realizadas com alta ($7,6 \text{ mgL}^{-1}$) e baixa concentração de OD ($1,9 \text{ mgL}^{-1}$) e em condições naturais de OD. Para reduzir o teor de OD na água, a mesma foi aquecida até entrar em ebulição. Após 30 minutos, o aquecimento foi removido, o recipiente devidamente fechado e aguardou-se a temperatura cair até $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, essa água foi utilizada para preparar uma solução de PR5 40 mgL^{-1} com baixo teor de OD. A reação com alto teor de OD foi realizada sob aeração,

utilizando-se uma bomba de ar. Os experimentos realizados com condições naturais de OD foram utilizados sem aeração.

- Incidência de luz: variou-se a incidência de luz, utilizando-se uma e duas lâmpadas de Hg de 15W ($I=0,871$ e $1,20 \text{ mWcm}^{-2}$, respectivamente), e radiação solar ($I_{\text{média}} = 1,420 \text{ mWcm}^{-2}$). A intensidade luminosa foi obtida por um radiômetro (Model SDL470) com sensor de luz UVA/UVB (390 a 280 nm) para radiação solar e com sensor UVC (280-240 nm) para radiação UV.
- Área de incidência da radiação: para variar a área de incidência da radiação foram utilizados dois recipientes (R1 e R2) (Figura 12), com os seguintes diâmetros de abertura, 7,5 (R1) e 13,5 (R2) cm (área da circunferência $44,2 \text{ cm}^2$ e $143,1 \text{ cm}^2$).



Figura 12 Recipientes R1 e R2 utilizados nas reações fotocatalíticas

A remoção da cor foi acompanhada em diferentes intervalos de tempo, onde alíquotas foram coletadas e separadas do catalisador por centrifugação ou utilizando um campo magnético (ímã).

3.5.2 Fotocatálise realizada com luz solar

Os testes fotocatalíticos foram realizados, utilizando-se a radiação solar, em que 200 mL da solução de PR5 40 mgL^{-1} foram misturados com 200 mg dos fotocatalisadores magnéticos ou 240 mg de TiO_2 . O experimento foi realizado no mês de agosto, de 10 as 12 horas em um dia com o céu pouco nublado e temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A intensidade média da radiação solar foi de $1,420 \text{ mWcm}^{-2}$. Esse valor foi obtido, utilizando-se um radiômetro (Model SDL470) e um sensor UVB/UVA (390 a 280 nm).

3.6 Separação da fração magnética (FM) e fração não magnética (FNM) do fotocatalisador Ti/C/LV

Com o objetivo de verificar a presença de fração não-magnética no fotocatalisador preparado, o mesmo foi submetido a um procedimento de separação magnética, realizado da seguinte forma:

- (i) O fotocatalisador foi adicionado em água destilada, agitado e, em seguida, um ímã foi colocado no fundo da vidraria para atrair a fração magnética.
- (ii) Após 1 minuto, o sobrenadante turvo foi transferido para um béquer. Esse procedimento foi realizado por várias vezes, até que o sobrenadante ficasse transparente e restasse somente a fração magnética.
- (iii) Em seguida, o sobrenadante foi separado por centrifugação e o sólido foi secado em estufa ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h), juntamente, com a fração magnética.

3.7 Cinética de Sedimentação

A cinética de sedimentação dos fotocatalisadores foi investigada, por meio de medidas da turbidez da suspensão dos fotocatalisadores em água destilada. No porta- amostra do turbidímetro (HANNA INSTRUMENTS HI 98703), foram adicionados 5 mg de catalisador e 50 mL de água destilada, e a variação da turbidez foi acompanhada em diferentes intervalos de tempo, na presença de ímã.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram analisadas e os resultados são apresentados abaixo.

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Espectroscopia Raman

Com o objetivo de determinar a natureza do carbono formado na superfície da lama vermelha, foi obtido um espectro Raman para o suporte C/LV (Figura 13).

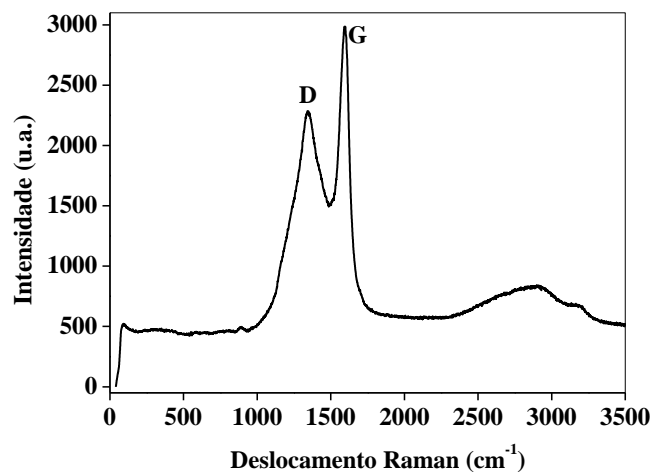


Figura 13 Espectro Raman do suporte C/LV

A banda D, observada em 1342 cm^{-1} caracteriza uma estrutura mais desorganizada, amorfa, e a banda G em 1590 cm^{-1} indica uma estrutura mais organizada, cristalina. A presença dessas duas bandas no espectro Raman do suporte C/LV mostra que a decomposição térmica do alcatrão formou carbono amorfo e grafítico sobre a LV.

4.1.2 Difração de raios-x (DRX)

A composição dos materiais estudados foi investigada por difração de raios-X (Figura 14).

No entanto, não foi possível confirmar a presença de ferro no fotocatalisador, por meio da análise de DRX, em razão do baixo teor das ferritas presentes no material preparado.

Na Figura 15, são apresentadas imagens dos materiais preparados na presença de ímã.

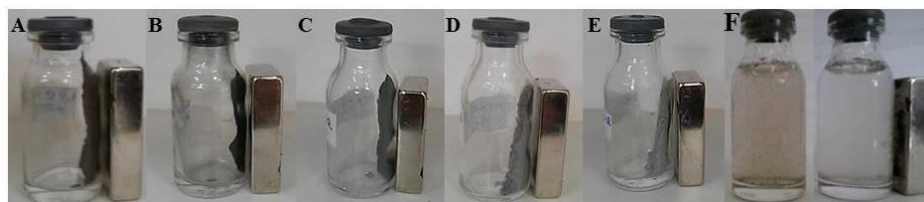


Figura 15 Materiais na presença de um ímã: A) LV; B) LV-reduzida; C) C/LV; D) 40Ti/C/LV; E) 60Ti/C/LV; F) 80Ti/C/LV

A atividade magnética dos fotocatalisadores preparados pode ser observada, por meio da Figura 15, onde estes estão sendo atraídos pelo campo magnético gerado pelo ímã. Isso confirma a presença do óxido magnético, Fe_3O_4 , nos fotocatalisadores preparados.

As frações magnética (FM) e não magnética (FNM), separadas do fotocatalisador 60Ti/C/LV, também foram analisadas por DRX (Figura 16).

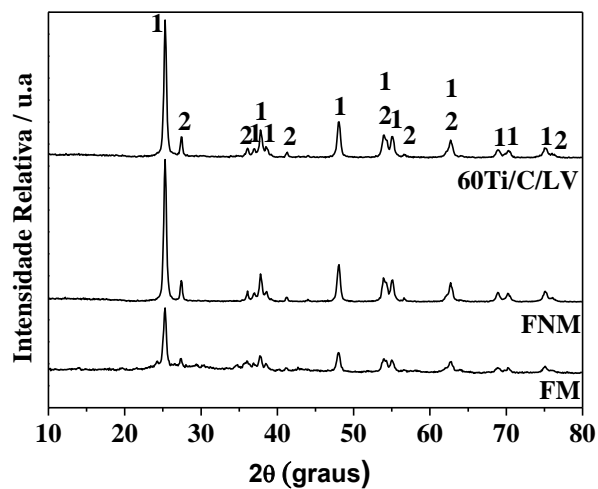


Figura 16 Difratoogramas obtidos para os materiais 60Ti/C/LV, FM e FNM. (1=Anatásio; 2= Rutilo)

Os difratogramas obtidos para a FNM e FM possuem linhas de difração referente às fases do TiO_2 , indicando que o mesmo está presente em ambas as frações. Esses resultados mostram que uma fração do TiO_2 utilizado na síntese do fotocatalisador magnético não se fixou ao suporte C/LV. Por este motivo, foi possível separar essa FNM do fotocatalisador Ti/C/LV utilizando-se um ímã.

4.1.3 Microscopia Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas para o suporte magnético C/LV (Figura 17).

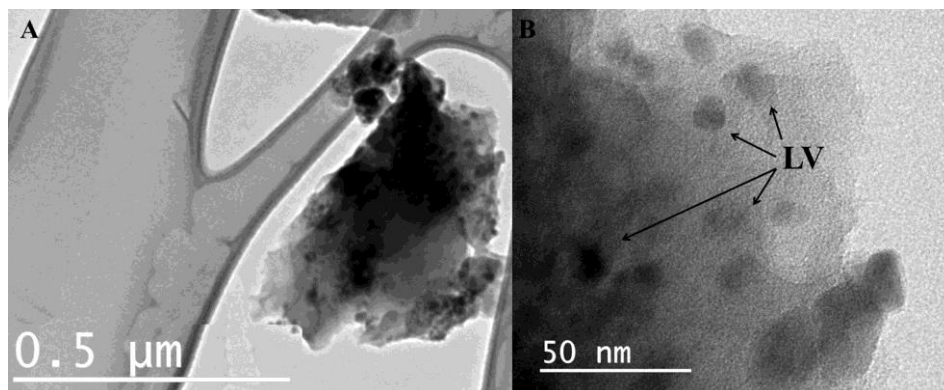


Figura 17 Imagem obtida por MET do suporte C/LV

A imagem do suporte C/LV apresenta partículas com dimensões menores que $0,5 \mu\text{m}$. Na Figura 17A, pode-se observar uma sombra mais clara que recobre uma área mais escura da amostra. Essa parte mais clara é o carvão e mais escura a LV. Na Figura 17B, em que foi feita uma maior ampliação da imagem, pode-se notar que as partículas da LV estão recobertas pelo carvão.

A morfologia dos materiais estudados foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens obtidas por MEV da LV, C/LV, $60\text{Ti}/\text{C}/\text{LV}$, FNM e FM são apresentadas na Figura 18.

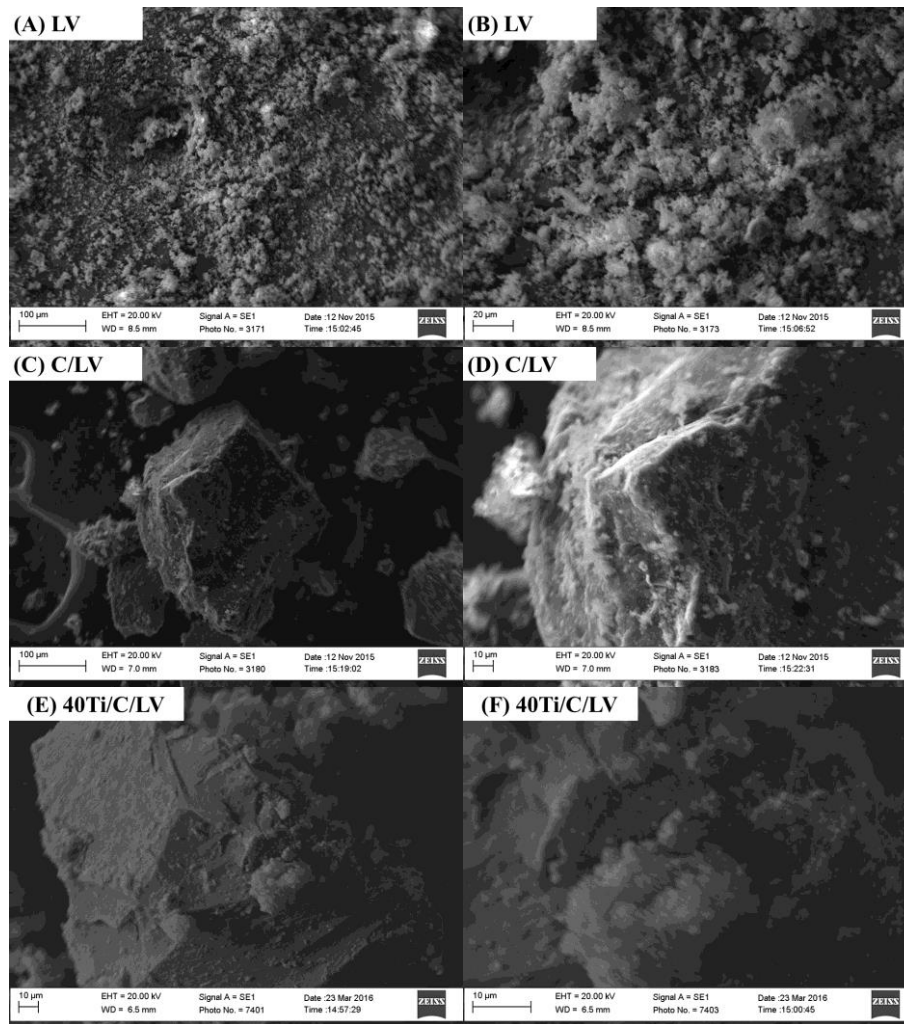


Figura 18 Imagens obtidas por MEV para a LV, C/LV, 40Ti/C/LV, 60Ti/C/LV, 80Ti/C/LV, FNM e FM com ampliação de 500 e 1500x “...continua...”

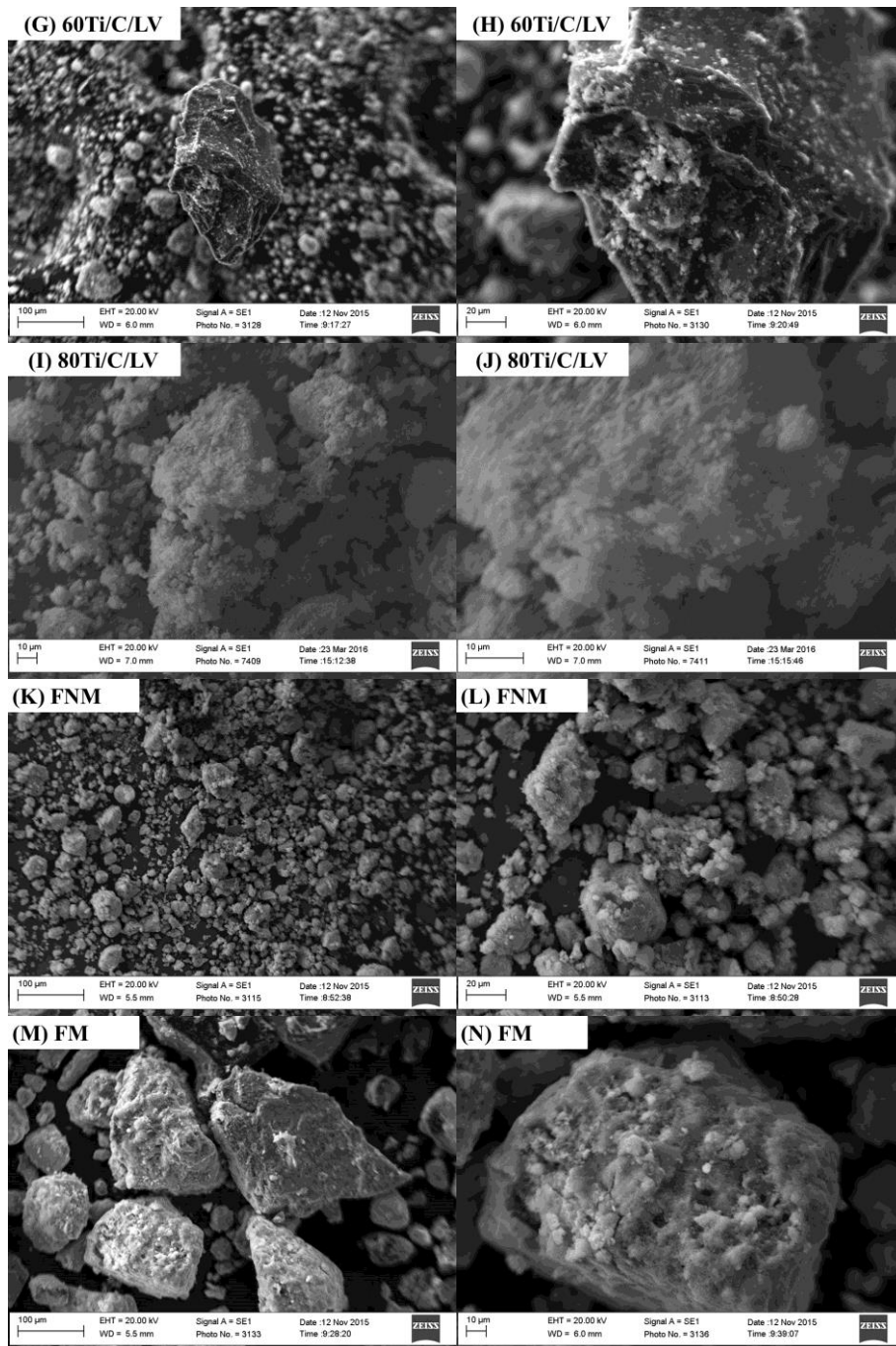


Figura 18, conclusão

Os resultados obtidos para os materiais C/LV, 40 Ti/C/LV, 60Ti/C/LV e 80Ti/C/LV, FM e FNM demonstram uma grande diferença na morfologia em relação a LV. Nas imagens da LV e do suporte C/LV pode-se observar que a lama vermelha possui partículas aglomeradas, com tamanho, forma e distribuição irregulares, o que corrobora com os resultados de outros autores (BORRA et al., 2015; MERCURY et al., 2010). Por outro lado, na imagem do suporte C/LV, nota-se a presença de partículas maiores com formas indefinidas e com superfície mais regular, indicando a formação do carvão. A imagem D apresenta uma maior ampliação do C/LV, em que pode-se observar um bloco de carvão com várias partículas menores em sua superfície. Essas partículas, possivelmente, são de LV que não foi totalmente recoberta pelo carvão e ficou na sua superfície.

As micrografias dos fotocatalisadores, também se diferem das anteriores. Pode-se notar a presença de partículas maiores e com superfície regular, indicando ser o carvão contendo partículas menores distribuídas em sua superfície que, possivelmente, é o TiO_2 . Observa-se que quanto maior a porcentagem de TiO_2 utilizada na síntese do fotocatalisador, mais TiO_2 tem impregnado em sua superfície.

As partículas menores de forma arredondada que não estão fixadas no carvão do fotocatalisador 60Ti/C/LV são excesso de TiO_2 . Essas partículas foram separadas do fotocatalisador, e chamadas de fração não magnética (FNM) e analisadas separadamente da fração magnética (FM - fotocatalisador sem o excesso de TiO_2). Ao comparar as imagens da FNM com a FM observam-se diferenças na morfologia. Nas imagens K e L da Figura 18, é mostrado que a FNM é composta por partículas e aglomerados de formato arredondados e menores do que aqueles observados nas imagens M e N. Isso indica que a FNM é composta principalmente por TiO_2 que não se fixou no fotocatalisador

60Ti/C/LV. Por outro lado, as imagens da FM apresentam partículas maiores com superfície mais regular, indicando ser de carvão com aglomerados de TiO_2 . Esses resultados apresentam forte indício de que, durante a obtenção do fotocatalisador magnético, parte do TiO_2 não se fixou na superfície do suporte C/LV, e o mesmo foi separado magneticamente do Ti/C/LV.

Com o objetivo de complementar análise de MEV, foi realizada a análise por EDS, que promove uma análise qualitativa dos elementos presentes na superfície do material. Na Figura 19, são mostrados alguns pontos que foram escolhidos para a obtenção das porcentagens atômicas dos elementos presentes nesses materiais, na análise pontual e mostra também a análise por mapeamento.

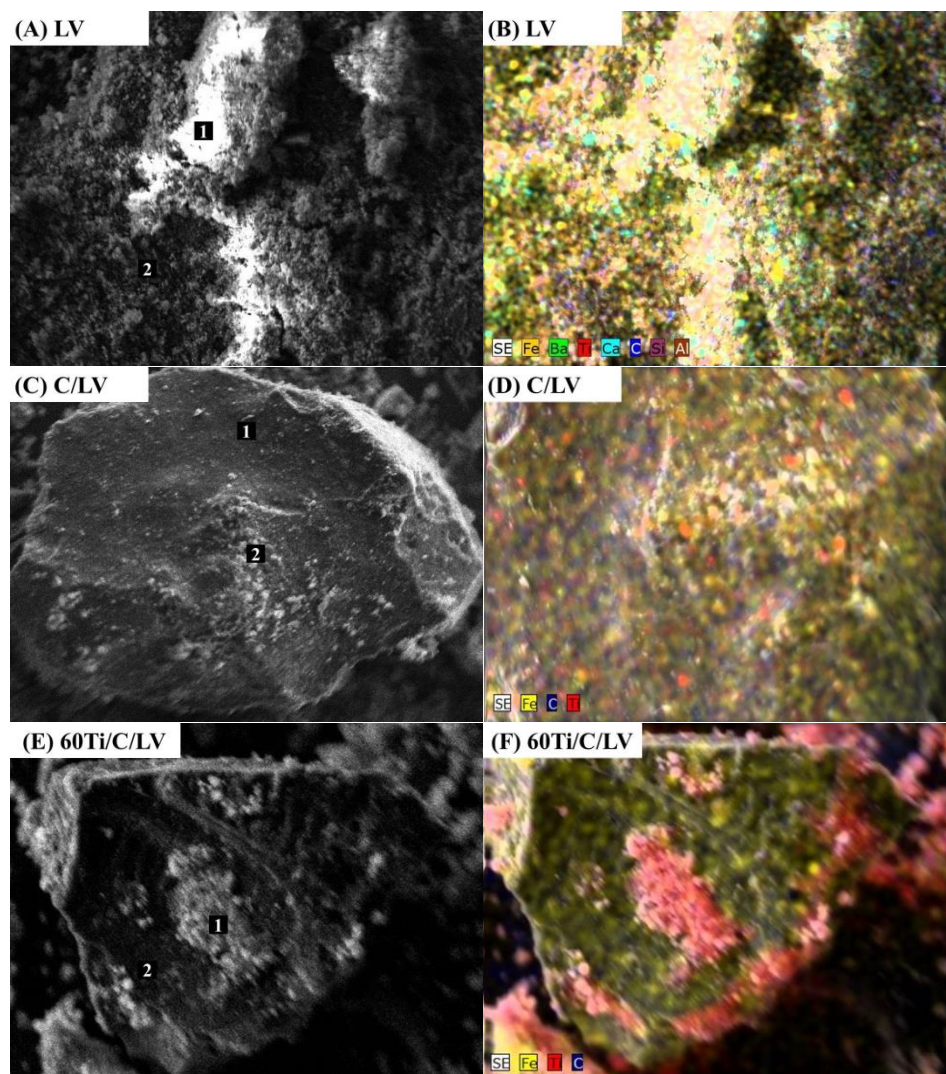


Figura 19 Imagens obtidas por EDS pontual e mapeamento dos materiais indicando os pontos 1 e 2 “...continua...”

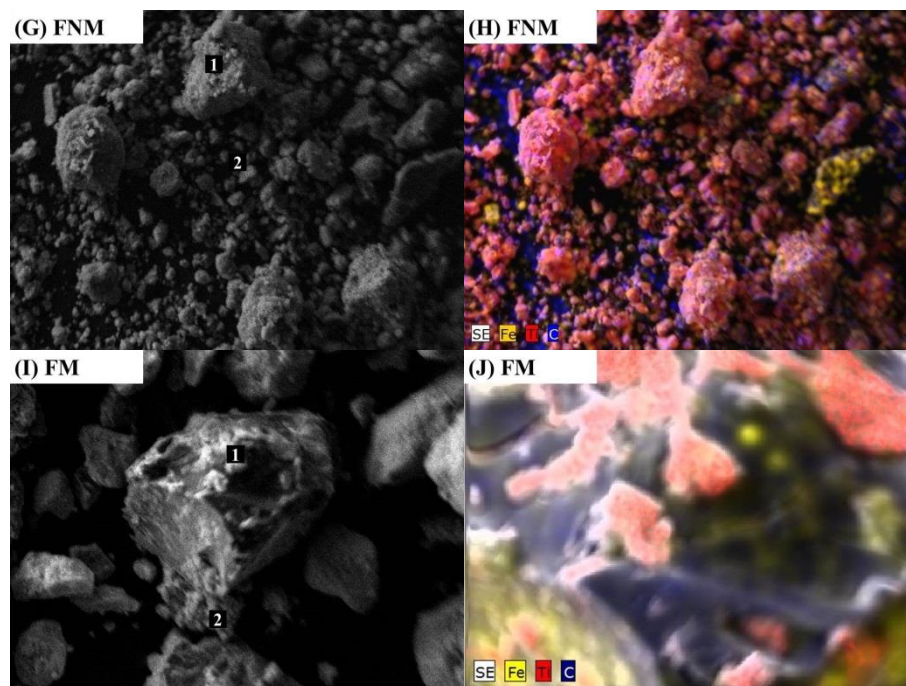


Figura 19, conclusão

As porcentagens atômicas de alguns elementos que constituem os materiais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Análise química qualitativa por EDS dos materiais nos pontos 1 e 2 conforme a Figura 19. "...continua..."

Material	Ponto	Elementos (%Atômica)			
		C	Fe	Ti	Outros*
LV	1	11	41	2	46
	2	0	57	3	40
C/LV	1	82	10	0	8
	2	79	8	1	12

Tabela 1, conclusão.

Material	Ponto	Elementos (%Atômica)			
		C	Fe	Ti	Outros*
60Ti/C/LV	1	15	1	84	-
	2	87	9	4	-
FNM	1	4	0	96	-
	2	28	0	72	-
FM	1	0	1	99	-
	2	65	1	34	-

*Os outros elementos analisados na LV e no suporte C/LV foram: Silício, Alumínio, Cálcio e Bário.

Conforme o resultado obtido para a porcentagem atômica dos elementos, ao comparar os pontos 1 e 2 da LV nota-se que esta apresenta uma superfície relativamente homogênea. Isso também é observado na Figura 18B, onde pode-se notar uma distribuição homogênea entre os constituintes da LV.

Os dados da Tabela 1 e as imagens C e D (Figura 19) mostram que o suporte, C/LV, apresenta uma superfície homogênea composta com altos teores de carvão e aglomerados de LV.

Os resultados de EDS e mapeamento obtidos para o fotocatalisador 60Ti/C/LV, mostra que esse material é constituído por blocos de carvão contendo aglomerados de TiO₂ (pontos vermelhos) que aparecem distribuídos em sua superfície de forma não homogênea. Por outro lado, a LV está distribuída por toda a superfície do carvão (pontos amarelos). Os resultados de EDS da Tabela 1 confirmam estes resultados, em que os pontos 1 e 2 da imagem E, são constituídos principalmente por TiO₂ (84%) e carvão (87%), respectivamente.

O resultado de EDS para a FNM apresenta alta porcentagem de titânio nos pontos 1 e 2, confirmando ser o TiO₂ que não se fixou no catalisador. Esse resultado pode ser claramente observado na imagem H, em que nota-se que a maior parte da amostra é constituída por titânio, com alguns pequenos pontos

contendo ferro e carvão. Por outro lado, os resultados obtidos para a FM, são semelhantes àqueles obtidos para o fotocatalisador 60Ti/C/Fe, onde pode-se notar regiões da amostra que são ricas em titânio e outras em carvão (pontos 1 e 2 da Figura 19J, respectivamente). Dessa forma, pode dizer que a FM é composta pelo fotocatalisador 60Ti/C/Fe sem excesso de TiO_2 . Os resultados de EDS e mapeamento corroboram com aqueles obtidos por MEV.

4.1.4 Análise térmica (TG) e Análise Elementar (CHN)

Na Figura 20, são demonstradas as curvas TG obtidas para os materiais preparados a partir da LV.

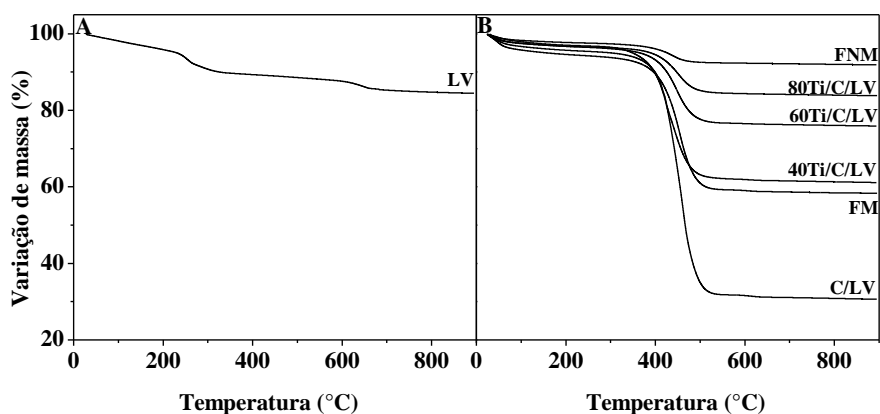
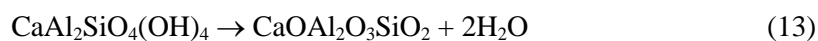


Figura 20 Curvas TG obtidas para as amostras estudadas

Na termogravimetria da LV, foram mostradas três perdas de massa em aproximadamente 100, 280 e 650 °C, que estão relacionadas aos processos de desidratação, decomposição e desidroxilação dos minerais presentes (gibbsite - $\text{Al}(\text{OH})_3$, goethita - FeOOH , calcita - CaCO_3 e chantalita - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$) na LV (MERCURY et al., 2010). O primeiro evento em c.a. 100 °C é observado

para todos os materiais, e está relacionado com a perda de água. O segundo evento observado entre 220 a 320 °C é decorrente da decomposição da gibsita e desidroxilação da goethita (Equações 10 e 11). (MAGALHÃES, 2008; MERCURY et al., 2010). A terceira perda de massa observada em c.a. 650 °C é decorrente da decomposição da calcita e desidroxilação da chantalita (Equações 12 e 13), (MERCURY et al., 2010).



Para o suporte C/LV, os fotocatalisadores, FM e FNM, observa-se uma perda de massa entre 360 e 560°C, que está relacionada com a oxidação do carvão depositado na superfície da LV, como mostra a Equação 14.



Na Tabela 2, são apresentadas as porcentagens de carbono e de resíduo obtidas por termogravimetria, espectroscopia de energia dispersiva multipoint e análise elementar para as amostras estudadas. Esses resultados mostram pequenas diferenças entre as quantidades de carbono obtidas pelas análises CHN, TG e EDS. Nota-se que o suporte C/LV preparado, apresenta em média 57% de carvão, valor superior ao obtido por Magalhães e Lago (2009), que preparou compósitos C/Fe₃O₄ utilizando alcatrão e obteve cerca de 31% de carvão.

Tabela 2 Teores de carvão nos materiais estudados – valores obtidos por CHN, TG e EDS.

Amostras	Quantidade de carbono nas amostras (%)			Quantidade de resíduo (%)
	CHN	EDS	TG	TG
LV	1,6	5	--	15
C/LV	55,4	58	59	38
40Ti/C/LV	33,8	-	33	62
60Ti/C/LV	23,6	18	20	77
80Ti/C/LV	11,2	-	12	84
FM	30,8	30	35	59
FNM	4,5	6	5	92

Conforme esperado, nota-se que o teor de carbono nos fotocatalisadores magnéticos diminui com o aumento do teor de TiO_2 . As quantidades teóricas de carbono (calculada a partir de 55,4% de carbono no C/LV) para os fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV são 33, 22 e 11%, respectivamente. Esses valores são muito próximos aos apresentados na Tabela 2. Os resultados obtidos para a FM e FNM também estão de acordo com o esperado, pois a porcentagem de carvão presente na FNM é baixa (4,5 a 6%) e o teor de resíduo é alto (92%) confirmando que parte do TiO_2 não se fixou no suporte C/LV. Já, a FM apresenta maior porcentagem de carvão (30,8 a 35%).

É interessante comentar que os teores de TiO_2 nos fotocatalisadores foram calculados a partir dos dados da análise térmica. Os valores obtidos foram: 39, 60, 76 e 35% para dos fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV e para a FM, respectivamente. Após separar a FM do fotocatalisador 60Ti/C/LV, nota-se que o fotocatalisador possui somente 35% de TiO_2 impregnado, ou seja 58% de rendimento.

4.2 Espectro UV-visível do corante PR5

De acordo com a Figura 21, pode se observar que o espectro UV-Vis do corante PR5 apresenta 4 bandas de absorção molecular características em 310, 400, 500 e 598 nm, sendo essa última a mais intensa. Por esse motivo a absorbância em 598 nm foi utilizada para acompanhar a descoloração do PR5 durante as reações fotocatalíticas e teste de adsorção.

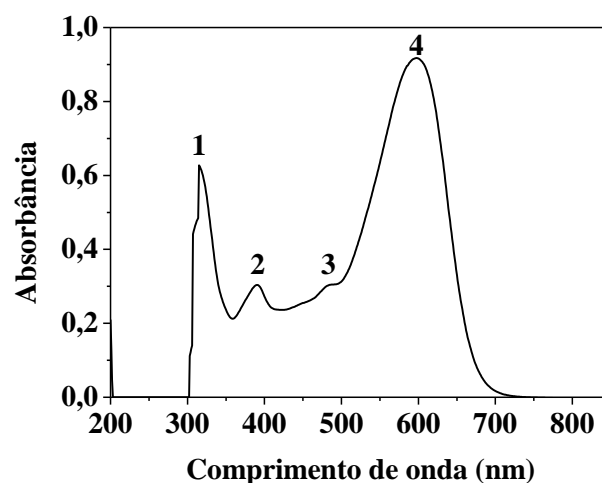


Figura 21 Espectro de UV-Vis do corante PR5 a 40 mg.L^{-1}

Segundo Puentes-Cardenas et al. (2012), o máximo na região 310 nm representa a presença de grupos naftaleno e a ligação $\text{N}=\text{N}$ do grupo azo é manifestada na região 598 nm. A descoloração da solução se deve a quebra das ligações $\text{N}=\text{N}$ e $\text{C}-\text{N}$ pelos radicais formados durante a fotocatalise.

4.3 Curva de calibração

Para os estudos de adsorção e fotodegradação, foram determinadas as concentrações das soluções do corante PR5 através da medição da absorbância. Para isso soluções de PR5 foram preparadas com concentrações entre 1 a 50 mgL^{-1} , e as absorbâncias foram medidas em $\lambda = 598 \text{ nm}$. Em seguida, os dados obtidos foram utilizados para fazer a interpolação, por meio de uma reta padrão (Figura 22).

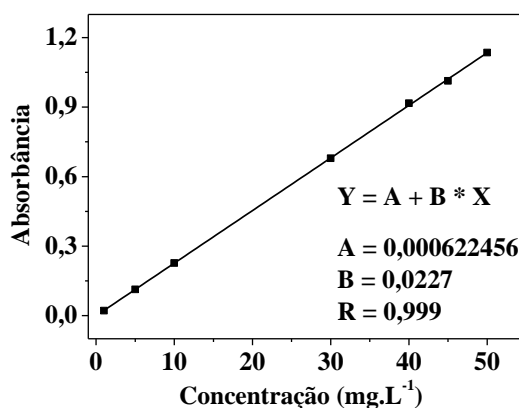


Figura 22 Curva de calibração do corante PR

A curva de calibração foi definida pela seguinte expressão:

$$y = 6,22 \times 10^{-4} + 2,27 \times 10^{-2} x \quad (15)$$

onde, y é a absorbância do corante medida no espectrofotômetro e x é a concentração do corante em mgL^{-1} .

Nota-se uma excelente linearidade da curva de calibração do corante PR, o que permitiu utilizar a equação 15 para a obtenção das concentrações do corante durante as reações fotocatalíticas e testes de adsorção.

As reações fotocatalíticas para a degradação do corante PR5, foram investigadas, utilizando-se o TiO_2 P25 puro e também os fotocatalisadores

magnéticos preparados neste trabalho. As reações com TiO_2 P25 foram realizadas sob diferentes condições experimentais.

4.4 Reações fotocatalíticas realizadas com TiO_2 P25 comercial

A adsorção do corante pelo catalisador pode ocorrer juntamente com a reação de fotocatalise, por isso torna-se necessário realizar um estudo da adsorção do corante PR5 no fotocatalisador.

4.4.1 Cinética de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados com 200 mL de solução do corante PR5 em temperatura ambiente, sem a presença de luz, variando a massa de TiO_2 e o pH da solução.

Na Figura 23A, é mostrada a cinética de adsorção do PR5 sobre diferentes quantidades de TiO_2 e (Figura 23B) diferentes valores de pH de solução.

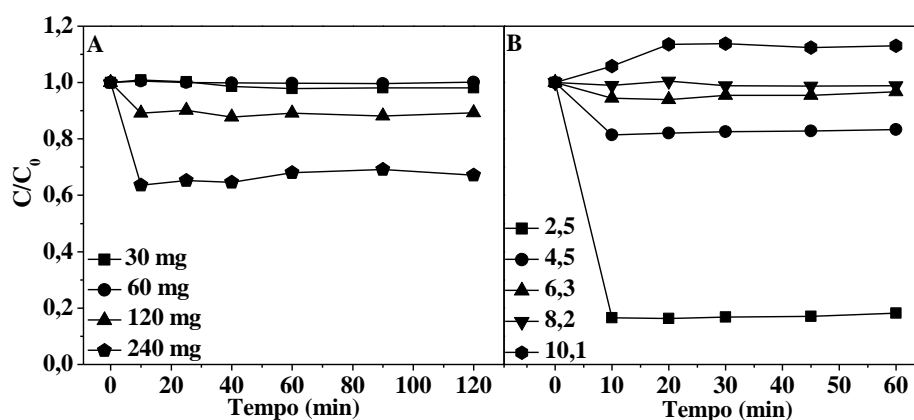
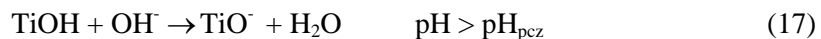
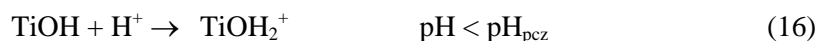


Figura 23 A) Estudo da adsorção de corante PR5 variando a massa de TiO_2 , $\text{pH} = 5$; B) e o pH da solução, $m = 240\text{mg}$

Pode-se observar, na Figura 23A, que os testes realizados com 30 e 60mg de TiO_2 não apresentaram adsorção significativa do corante, porém quando utilizou-se 120 e 240 mg do fotocatalisador notou-se uma descoloração de 11 e 37%, respectivamente. Isso ocorreu, aumento na quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção das moléculas de PR. Nota-se também que a descoloração ocorreu nos 10 primeiros minutos de contato do PR5 com o TiO_2 indicando a saturação da superfície do óxido pelas moléculas de corante.

Na Figura 23B, nota-se que a diminuição do pH da solução provocou o aumento da adsorção do corante PR5 no TiO_2 , sendo que em pH 2, 4, 6, 8 e 10 o corante adsorveu respectivamente 90, 42, 12, 1 e 0% no catalisador. Esse comportamento pode ser explicado pelo caráter anfótero do TiO_2 . Em pH inferior ao do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do TiO_2 ($\sim 6,3$) ele possui carga superficial positiva (TiOH_2^+) e carga negativa em pH superiores (TiO^-), (Equações 16 e 17), (GUETTAI; AMAR, 2005).



O corante PR5 possui em sua estrutura grupos SO^{3-} , nesse caso sua melhor interação é com fotocatalisadores protonados. Em $\text{pH} < 6,3$ a atração eletrostática entre a superfície positiva do TiO_2 e o corante aniônico (PR) favorece a adsorção do corante no catalisador (Figura 24). Em $\text{pH} > 6,3$ a superfície do TiO_2 torna-se negativa e, por isso, causa repulsão nas moléculas de corantes carregadas negativamente em solução, sendo pouca a adsorção do corante no catalisador.

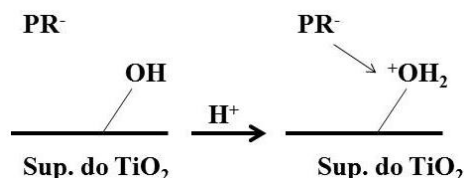


Figura 24 Esquema representativo da adsorção do corante PR5 na superfície do TiO_2

É importante ressaltar que em pH 10 a centrifugação não foi eficiente para separar o TiO_2 da solução fazendo com que o valor de C/C_0 fique acima de 1. Pode-se concluir que, para não haver interferências nos resultados de fotocatalise, é necessário que a solução de PR5 fique em contato com o TiO_2 por apenas 10 minutos, depois desse tempo não há adsorção significativa.

As reações fotocatalíticas utilizando TiO_2 puro foram realizadas variando as seguintes condições experimentais: massa de TiO_2 , pH da solução, intensidade luminosa e área de incidência de radiação.

4.4.2 Reações fotocatalíticas realizadas variando a massa de TiO_2

As reações de fotocatalise foram realizadas nas mesmas condições que os testes de adsorção, porém, nesse caso, a mistura TiO_2 /corante foi colocada sob radiação UV.

Um dos principais parâmetros utilizados para o estudo de fotodegradação é a concentração do catalisador, pois para uma remoção eficiente do corante no efluente têxtil é necessário conhecer a concentração ótima do catalisador. O efeito da massa de TiO_2 na degradação fotocatalítica do PR5 é mostrado na Figura 25A. No gráfico da Figura 25A, mostra-se que o corante não é degradado ao ser exposto a radiação UV, porém, na presença de diferentes

quantidades de TiO_2 nota-se um aumento na descoloração da solução com a massa utilizada. O comportamento linear nos resultados sugere uma cinética de pseudo-ordem zero. Dessa forma, os valores da constante de velocidade de descoloração (k) do corante PR, foram calculados, utilizando os coeficientes angulares das retas. Os valores de k e as porcentagens de descoloração da solução são apresentados na Figura 25A e B.

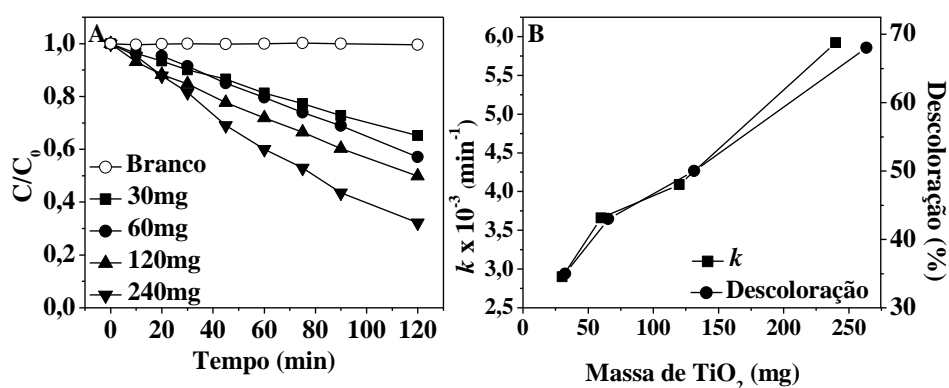


Figura 25 A) Reações de fotocatalise do corante PR5 em função da massa de TiO_2 (pH 6, condições naturais de OD, $I = 0,871 \text{ mWcm}^{-2}$ e recipiente R1); B) Valores de k e % de descoloração em função da massa de catalisador

Por meio do gráfico da Figura 25B, pode-se observar que o aumento da massa de TiO_2 provocou o aumento da constante de velocidade e nas porcentagens de descoloração do corante PR. Isso pode ser explicado pelo aumento da geração do par e^-/h^+ sob a irradiação de luz UV, que provoca a formação dos radicais, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, que degrada a molécula de PR.

Considerando que a massa de 240 mg de TiO_2 foi mais eficiente para a descoloração do corante PR5, essa massa foi escolhida para ser utilizada nas reações posteriores.

4.4.3 Reações fotocatalíticas realizadas variando o pH da solução

Além da concentração de catalisador, a eficiência da degradação fotocatalítica depende da quantidade de carga da superfície do TiO_2 , que é responsável pela adsorção da molécula de corante. Sendo assim, foi realizado um estudo do efeito do pH da solução do corante PR5 na descoloração da solução. Nas Figuras 26A e 26B, são mostrados os resultados das reações de fotodegradação do corante têxtil PR5 em função do pH e o gráfico com os valores de k e a porcentagem de descoloração, respectivamente.

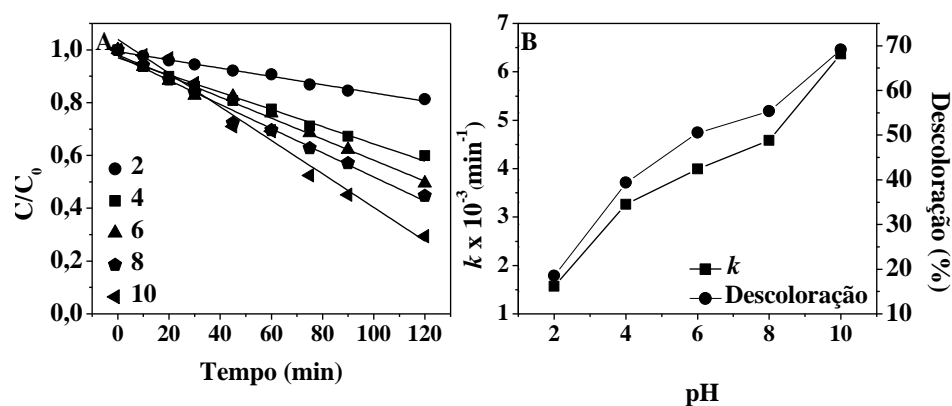


Figura 26 A) Reações de fotocatalise do corante PR5 variando o pH da solução ($m = 240\text{mg}$, condições naturais de OD, $I = 0,871 \text{ mWcm}^{-2}$ e recipiente R1); B) valores de k e % de descoloração em função do pH da solução

A cinética de descoloração do corante PR5, variando o pH da solução também apresentou um comportamento linear, sugerindo cinética de pseudo-ordem zero (Figura 26A). Na Figura 26B, nota-se que a constante de velocidade e a descoloração do corante aumentam com o pH da solução, sendo que em pH 10 houve 65% de descoloração do PR. Esse aumento na eficiência das reações com o pH da solução, é decorrente de devido a duas razões: (i) quando o pH é baixo o TiO_2 adsorve grande quantidade de corante, o que pode impedir a

absorção eficiente de fótons e (ii) segundo Zielínska, Grzechulska e Grzmil (2001) com o aumento de pH, há também o aumento de íons hidróxido, favorecendo a geração de radicais hidroxila (Equação 18).



4.4.4 Reações fotocatalíticas realizadas variando a concentração de oxigênio dissolvido

Outra variável importante no processo de fotocatalise é a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio aquoso. Para verificar a influência do teor de OD na solução, foram realizadas duas reações fotocatalíticas com teores de OD iguais 7,6 e 1,9 mgL^{-1} na solução de PR5 40 mgL^{-1} . Os resultados estão apresentados na Figura 27.

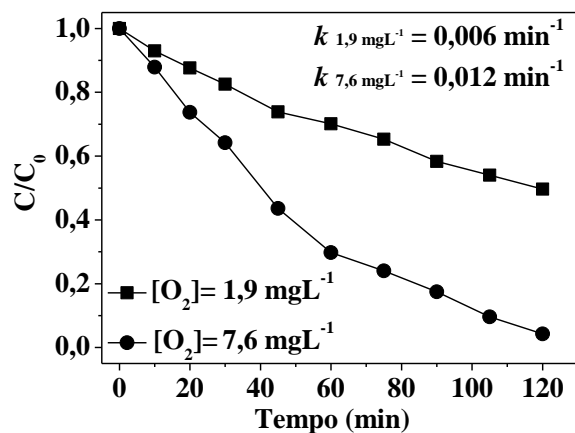


Figura 27 Reação fotocatalítica realizadas com 1,9 e 7,6 mgL^{-1} de O_2 dissolvido na solução do corante PR ($m = 240\text{mg}$, $\text{pH} = 6$, $I = 0,871 \text{ mWcm}^{-2}$ e recipiente R1)

Observa-se que as reações realizadas com 1,9 e 7,9 mgL^{-1} de OD, descoloriram 50 e 96% do PR, respectivamente. A constante de velocidade foi

calculada com uma aproximação da cinética de pseudo-ordem zero no intervalo de 0 a 45 minutos. Observando os valores de k (Figura 27), nota-se que a velocidade de reação aumentou 2,8 vezes quando o teor de OD foi $7,6 \text{ mgL}^{-1}$. Isso pode ser explicado pelo fato do O_2 ser um agente oxidante que captura o elétron da BC, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ e, conseqüentemente, a redução da eficiência fotocatalítica. Além disso, o radical O_2^{\bullet} também atua como oxidante das espécies orgânicas, aumentando a eficiência da degradação do corante PR5 (GARCÍA- FERNÁNDEZ et al., 2015).

4.4.5 Reações fotocatalíticas realizadas variando a intensidade luminosa

Na Figura 28A, é demonstrado o gráfico da reação de fotodegradação do PR5, utilizando 240mg de TiO_2 variando a intensidade luminosa. As intensidade $0,871$ e $1,20 \text{ mWcm}^{-2}$ foram obtidas, utilizando uma e duas lâmpadas de Hg de 15W, respectivamente. Esse procedimento foi realizado dentro de um reator. Já, a intensidade $1,42 \text{ mWcm}^{-2}$ foi obtida com a luz solar.

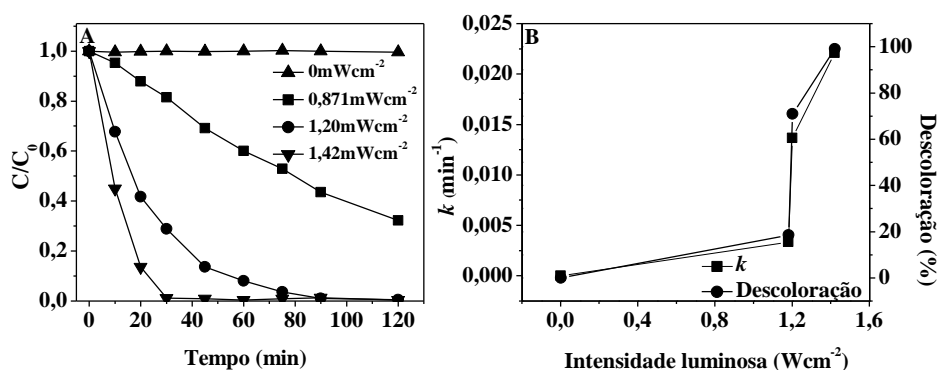


Figura 28 A) Reações de fotocatalise do corante PR5 utilizando TiO_2 e variando a intensidade luminosa, $25 \pm ^\circ\text{C}$, ($m = 240 \text{ mg}$, $\text{pH } 6$, condições naturais de OD, e recipiente R1); B) e valores de k e % de descoloração em função da intensidade luminosa

Observa-se que, com o aumento da intensidade luminosa, há também o aumento na degradação do corante PR. Utilizando as intensidades de 0,871 e 1,20 mWcm^{-2} foi possível degradar 19 e 70% em 30 minutos de reação, respectivamente. No entanto, a maior eficiência se deve à presença da radiação solar, 1,420 mWcm^{-2} , que descoloriu 99% do corante em apenas 30 minutos de reação.

Os valores da constante de descoloração foram calculados para os 30 primeiros minutos da reação, em que foi realizada uma aproximação de cinética para pseudo-ordem zero (Figura 28B). Os valores de k mostram que velocidade aumenta com a intensidade da radiação, sendo que a reação realizada com luz solar apresentou melhores resultados. Por outro lado, na reação sem luz UV a degradação não foi significativa, sendo de 0,5%.

Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento na emissão de fótons que resulta no aumento da geração de par e^-/h^+ e, conseqüentemente, no aumento da taxa de degradação de compostos orgânicos. Apesar de que apenas 5% de radiação UV proveniente da luz solar atinge a superfície da Terra, essa radiação foi suficiente para promover uma eficiente degradação da molécula PR. Ressalta-se que essas reações foram realizadas à temperatura constante de 25 ± 2 °C.

4.4.6 Reações fotocatalíticas realizadas variando a área de incidência da radiação

As reações fotocatalíticas foram realizadas em dois recipientes, R1 e R2, com as seguintes áreas de incidência da luz UV: 44 cm^2 e 143 cm^2 , respectivamente (Figura 29).

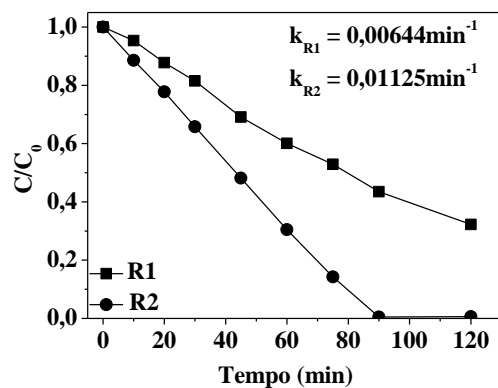


Figura 29 Reações de fotocatalise do corante PR5 utilizando TiO_2 , variando o diâmetro de abertura dos recipientes utilizados ($m = 240 \text{ mg}$ pH 6, condições naturais de OD e $I = 0,871 \text{ mWcm}^{-2}$)

Observa-se que a atividade fotocatalítica aumentou cerca de cinco vezes com o aumento da área da circunferência do recipiente, sendo que no R1 e R2 observou-se 56 e 99% na descoloração do corante em 90 min de reação.

A maior velocidade de reação é decorrente da maior área de contato da solução com a radiação UV, sendo possível maior geração de par e^-/h^+ e conseqüentemente maior degradação da molécula de PR5.

4.5 Reações fotocatalíticas realizadas com catalisadores magnéticos

Antes de iniciar as reações fotocatalíticas os catalisadores ficaram em contato com a solução do corante por uma hora para eliminar a interferência causada pela adsorção (esses materiais adsorvem cerca de 3% de PR5).

4.5.1 Reações realizadas utilizando radiação artificial UV

As reações de fotocatalise foram realizadas nas mesmas condições que os testes de adsorção, porém na presença de luz UV. Na Figura 30, apresentam-se os resultados obtidos com os fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV.

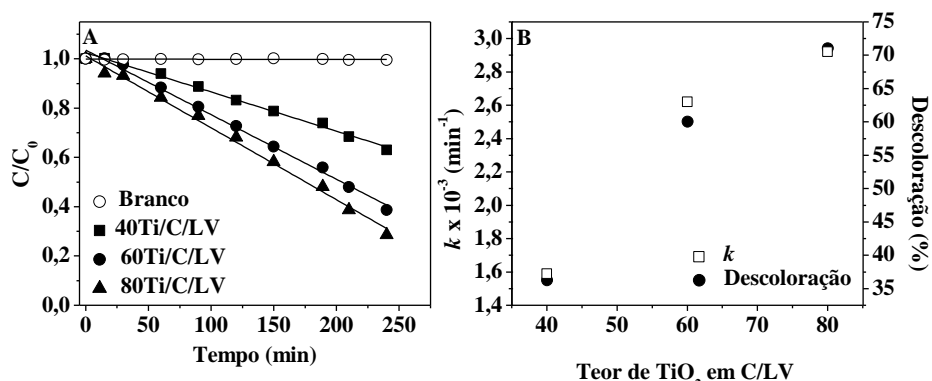


Figura 30 A) Reações de fotocatalise para descoloração do corante PR5 utilizando os fotocatalisadores 40, 60 e 80 Ti/C/LV. B) Valores da constante de velocidade de descoloração do PR5 (k) e porcentagem de descoloração em função do teor de TiO_2 no catalisador

Nota-se que os resultados da Figura 30A, mostram que a eficiência fotocatalítica dos catalisadores aumentaram com o teor de TiO_2 , onde os materiais com 40, 60 e 80% de TiO_2 descoloriram cerca de 36, 60 e 71% de PR5 em 240 minutos de reação, respectivamente. Por outro lado, na reação branco (corante + UV) não houve descoloração. A linearidade desses resultados indicam uma cinética de pseudo-ordem zero e os valores da constante de velocidade de descoloração (k) são apresentados na Figura 30B. Observa-se que o aumento no valor de k (Figura 30B) se aproxima da linearidade com valor de $R=0,95$, mostrando a grande influência no teor de TiO_2 nos fotocatalisadores preparados nas reações realizadas.

O catalisador 60Ti/C/LV foi estudado nas melhores condições testadas para o TiO_2 . Na Figura 31, é apresentado o resultado obtido para a fotocatalise realizada na mesma condição que os testes de adsorção, porém na presença de

luz UV (pH= 6, recipiente R1, m= 200 mg, I= 0,871mWcm⁻², OD = 1,9 mgL⁻¹), (F1), e para a fotocatalise nas melhores condições estudadas para o TiO₂ (pH= 10, recipiente R2, m = 200 mg, I= 1,420 mWcm⁻², OD = 7,6 mgL⁻¹), (F2).

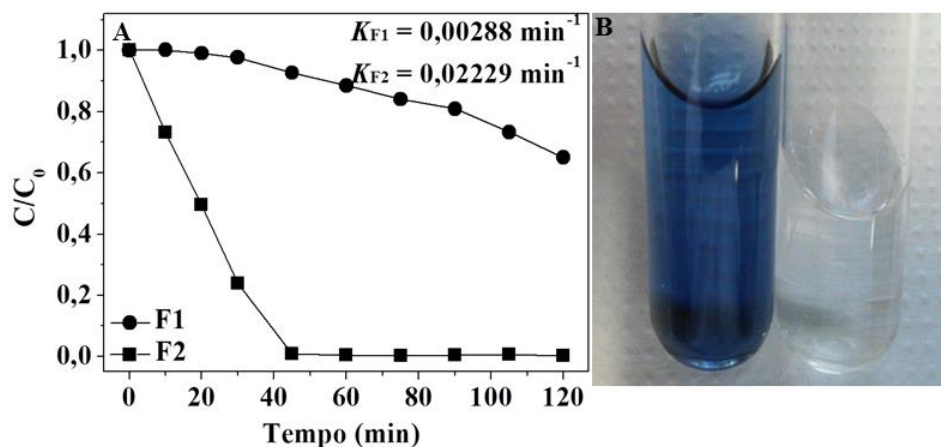


Figura 31 A) Cinéticas da reação fotocatalítica realizada sob as melhores condições para a descoloração do corante PR5. B) Foto do corante antes e depois de 45 minutos de reação fotocatalítica

O 60Ti/C/LV descoloriu 7 e 99% de PR5 em 45 minutos de reação nas condições de fotocatalise F1 e F2, respectivamente. Além disso, a reação nas condições F2 é quase 8 vezes mais rápida que na condição F1, sendo as duas reações de pseudo-ordem zero. Na Figura 31B, apresenta-se a foto do corante após 45 minutos de fotocatalise nas condições F2, a solução adquiriu um aspecto totalmente límpido. Esses resultados comprovam a eficiência de mudar as condições da reação.

4.5.2 Reações realizadas utilizando radiação solar

Na Figura 32A, são apresentados os resultados das reações fotocatalíticas realizadas sob luz solar, utilizando os fotocatalisadores estudados e na Figura 32B pode-se observar a coloração das soluções de PR5, após 2 horas de reação.

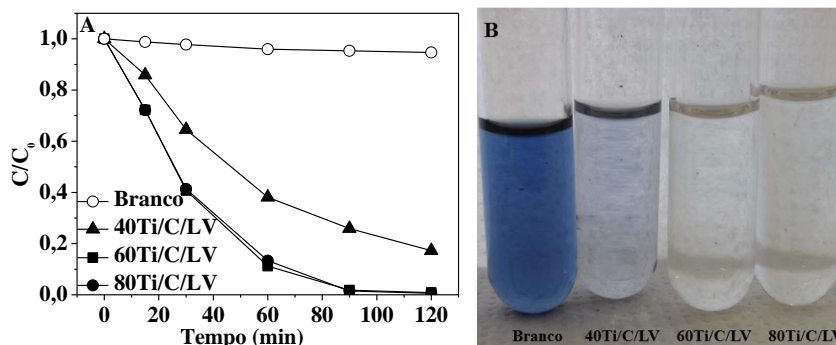


Figura 32A) Cinética das reações fotocatalíticas realizadas sob luz solar para descoloração do corante PR5 utilizando os fotocatalisadores magnéticos. B) e foto das amostras da solução de PR5 após 2 horas de reação

Observa-se que na reação branco (corante + luz solar) não houve descoloração do corante, já as reações utilizando os fotocatalisadores apresentaram ótima eficiência, sendo que o 60Ti/C/LV e 80Ti/C/LV tiveram resultados similares e melhores que o 40Ti/C/LV. Com apenas 90 minutos de reação, os fotocatalisadores 60Ti/C/LV e 80Ti/C/LV descoloriram 99% do corante PR5, enquanto que o fotocatalisador 40Ti/C/LV descoloriu apenas 75%. A foto de amostras da solução do corante, após os 120 minutos de reação (Figura 32B) mostra a descoloração do PR5 nessas reações.

Esses resultados apresentaram uma cinética de reação diferente da fotocatalise com luz artificial, sua velocidade de degradação é maior no início das reações, o que sugere uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do corante.

A Lei de velocidade para o consumo da concentração do corante PR5 está representada pela Equação 19.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (19)$$

A integração da Equação 19, tendo $C=C_0$ em $t=0$ conduz a:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt \quad (20)$$

Para o tratamento cinético, foi construído o gráfico $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de reação (Figura 33A). O gráfico da Figura 33A apresentou resultados lineares após o tratamento cinético, permitindo calcular a constante de velocidade de degradação do corante PR, que foi obtido pelo coeficiente angular da reta. Na Figura 33B, apresentam-se os gráficos com os valores de k em função do teor de TiO_2 .

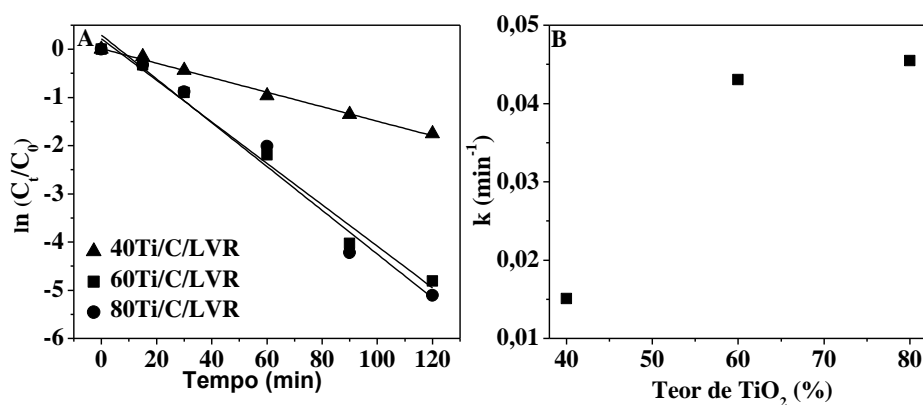


Figura 33 A) Gráfico do tratamento cinético realizado para as reações de fotocatalise solar do corante PR5 utilizando os fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV. B) Valores de k em função do teor de TiO_2 no fotocatalisador

Pode-se observar a partir das constantes de velocidade que a atividade fotocatalítica dos materiais na presença da luz solar aumentou com o teor de

TiO₂, sendo que acima de 60% de TiO₂ no fotocatalisador não houve aumento significativo na velocidade da reação, podendo concluir que esse teor seria o ideal para a síntese do fotocatalisador magnético.

Na Figura 34, é apresentado um gráfico de barras com as porcentagens de descoloração do PR5 nas reações realizadas com luz solar e artificial (lâmpada de Hg de 15 W).

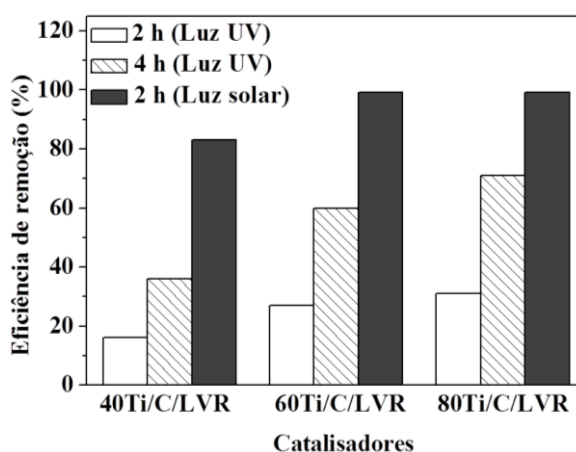


Figura 34 Porcentagem de degradação corante PR5 utilizando luz solar e luz artificial (lâmpada de Hg de 15 W)

Observa-se que a fotocatalise na presença de luz solar apresentou melhor atividade catalítica que a fotocatalise na presença de luz artificial, descolorindo maior porcentagem de corante em menos tempo de reação. Isso pode ser explicado pela maior intensidade da radiação solar (raios UVA e UVB), sendo este 1,420 mWcm⁻² (valor médio), e a intensidade média da radiação emitida pela lâmpada UV (15 W – 0,871 mWcm⁻²). Apesar de ser relatado na literatura que apenas 5% do espectro solar que atinge a superfície da Terra são provenientes de luz UVA e UVB, essa radiação foi suficiente para ativar o semicondutor TiO₂ e descolorir o corante PR5 com alta eficiência. Na

Figura 30, nota-se também que a eficiência dos fotocatalisadores magnéticos aumentou com o teor de TiO_2 .

Esses resultados mostram que a utilização da radiação solar se mostra mais vantajosa, pois diminui o tempo de reação e o custo energético para o tratamento quando comparado com a utilização de uma lâmpada artificial.

É importante ressaltar que, durante as reações fotocatalíticas, a etapa de separação magnética dos fotocatalisadores da solução do corante, notou-se que uma fração de cor clara do sólido não foi atraída pelo campo magnético e permaneceu em suspensão. Por esse motivo, foi necessário centrifugar as alíquotas do corante antes de se fazer as leituras no UV visível. Esse resultado sugere que parte do TiO_2 utilizado na preparação dos fotocatalisadores magnéticos não se fixou no suporte C/LV e ficou em suspensão após a separação magnética (separação realizada após as reações fotocatalíticas). Para comprovar essa hipótese, foi realizado um procedimento para separar a fração magnética (FM) da fração não magnética (FNM) do fotocatalisador preparado.

4.6 Separação da fração magnética (FM) e fração não magnética (FNM) do fotocatalisador 60Ti/C/LV

Na Figura 35, são apresentadas as frações magnéticas e não- magnéticas separadas na presença e ausência de campo magnético (ímã).

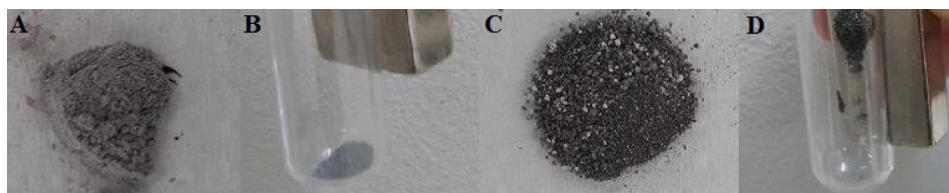


Figura 35 A e B) FNM na ausência e presença de um ímã. C e D) FM na presença na ausência e na presença de um ímã.

Observa-se que a FNM possui coloração acinzentada e não possui atividade magnética na presença do ímã (Figura 35A e B), ao contrário da FM que foi atraída pelo ímã e possui coloração mais escura (Figura 35C e D).

Os resultados de caracterização apresentados no item “Caracterização dos Materiais” comprovaram que a FNM é constituída principalmente por TiO_2 e a FM é o fotocatalisador Ti/C/LV , sem excesso do semicondutor.

Essas frações dos catalisadores foram utilizadas em reações de fotocatalise nas mesmas condições que as reações anteriores, como mostram os gráficos da Figura 36.

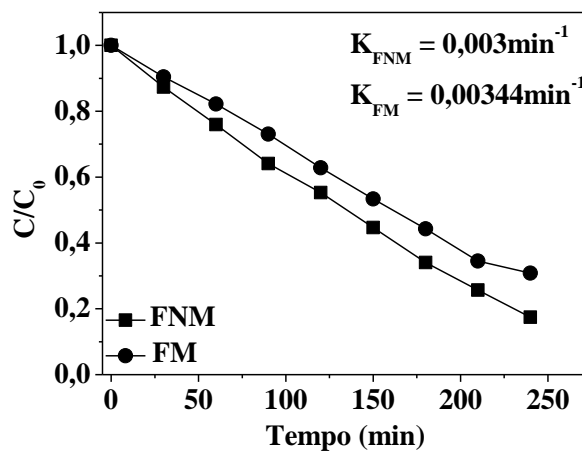


Figura 36 Reações de fotocatalise do corante PR5 utilizando as FM e FNM do fotocatalisador 60Ti/C/LV

Observa-se a FNM e a FM descoloriram cerca de 80 e 70% do corante PR5, respectivamente. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois a maior eficiência da FNM está relacionada com o maior teor de TiO_2 na amostra. No entanto, a FM apresentou atividade fotocatalítica próxima dos valores da FNM, indicando que o TiO_2 presente no fotocatalisador magnético possui atividade catalítica.

4.7 Cinética de sedimentação

Para demonstrar que os fotocatalisadores preparados podem ser separados do meio aquoso de forma mais eficiente e rápida do que o TiO_2 puro, foi realizado um teste de cinética de sedimentação dos fotocatalisadores e da FM na presença de um ímã. A eficiência da separação foi acompanhada por medidas de turbidez ao longo do tempo.

Na Figura 37, apresenta-se a cinética de sedimentação dos fotocatalisadores 40, 60 e 80TiC/LV e da FM na presença de um campo magnético.

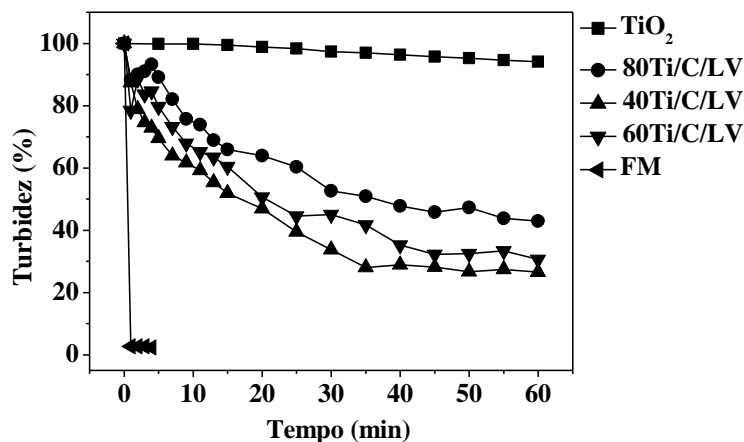


Figura 37 Cinética de sedimentação do TiO₂ e dos fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV e da FM na presença de um ímã

Observa-se, na Figura 37A, que o TiO₂ puro não sedimentou durante os 60 minutos. Já, os fotocatalisadores 40, 60 e 80Ti/C/LV sedimentaram cerca de 74, 70 e 60% respectivamente. Os resultados seguem a tendência esperada, pois quanto maior a porcentagem de TiO₂ no suporte magnético C/LV mais lenta e menos eficiente foi a sedimentação, uma vez que o magnetismo diminuiu com o aumento do TiO₂. Nota-se que, depois de 40 minutos, não houve redução significativa da turbidez, indicando que parte do TiO₂ presente nos fotocatalisadores ficou em suspensão. Esse resultado corrobora com aqueles obtidos anteriormente e confirmam que parte do TiO₂ não se fixou no suporte C/LV.

O teste de sedimentação da FM (Figura 37B) mostrou que, em apenas 1 minuto ocorreu a sedimentação de, praticamente, todo o material (99%). Esses resultados confirmam a eficiência da incorporação do TiO₂ no suporte magnético C/LV para a obtenção de um material com excelente atividade fotocatalítica e propriedades magnéticas que possibilitam sua rápida separação do meio aquoso na presença de um campo magnético.

4.8 Reações fotocatalíticas para degradar a matéria orgânica em amostra real de efluente têxtil

Na Figura 38, apresenta-se o espectro UV visível de varredura e a foto do efluente têxtil antes e depois do tratamento realizado pela indústria.

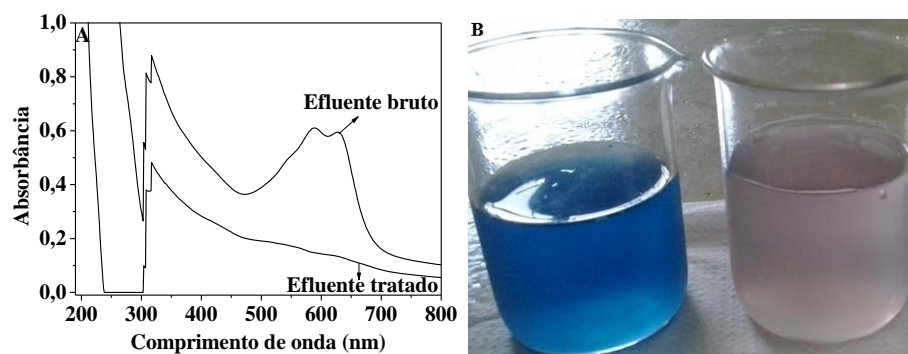


Figura 38 A) Espectro de varredura B) Foto do efluente com e sem o tratamento realizado pela indústria têxtil

O efluente possui uma mistura de corantes que foram utilizados pela indústria têxtil, apresentando uma forte coloração azul. O espectro UV-visível apresentou picos mais intensos de absorbância em, aproximadamente, 598 e 604nm. Após o tratamento realizado pela indústria, nota-se uma grande redução na absorbância em 598 e 604 nm (cerca de 75%), porém o efluente tratado permanece com uma coloração cinza (Figura 38B).

O efluente têxtil também foi caracterizado por medidas de turbidez, sólidos solúveis (SS) e demanda química de oxigênio (DQO), e os valores obtidos foram: 68 NTU, 1307 ppm e 1179 mgL⁻¹, respectivamente. Esses dados mostram que o efluente têxtil possui alta carga de matéria orgânica e de turbidez.

As melhores condições para degradação do corante PR5 40 mgL^{-1} (F2) utilizando o TiO_2 foram: pH 10, recipiente R2, 240mg de TiO_2 ou 200mg de 60Ti/C/LV, luz solar, e $7,6 \text{ mgL}^{-1}$ de OD. Essas condições foram utilizadas para as reações de degradação da matéria orgânica presente no efluente têxtil. Na Figura 39, apresenta-se o gráfico com a cinética de descoloração do efluente têxtil e as fotos do efluente antes e após a reação fotocatalítica.

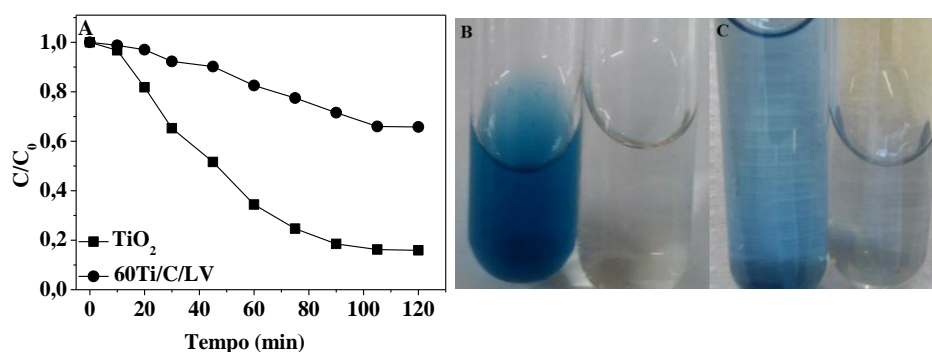


Figura 39 A) Reações de fotocatalise do efluente têxtil utilizando as melhores condições estudadas. B) Foto do efluente têxtil antes e depois da fotocatalise utilizando TiO_2 e C) utilizando o fotocatalisador 60Ti/C/LV

De acordo com os resultados, observa-se que foi possível descolorir, aproximadamente, 85 e 34% do efluente com 120 minutos de reação, utilizando TiO_2 e 60Ti/C/LV, respectivamente. É importante ressaltar que a adsorção do efluente têxtil no TiO_2 não foi significativa. Na Figura 39B, mostra-se que, após o tratamento do efluente têxtil com TiO_2 , o mesmo apresentou um aspecto límpido.

Na Tabela 3, são apresentadas as porcentagens de redução da cor, DQO, SS e turbidez nas amostras do efluente tratado pela indústria e por fotocatalise.

Tabela 3 Valores obtidos para a remoção de cor, sólidos solúveis (SS), turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) para o efluente tratado pela indústria e tratado pela fotocatalise com o catalisador TiO_2 .

Tratamento realizado	Remoção (%)			
	Cor	SS	DQO	Turbidez
Físico-Químico*	75	0	24	3
Fotocatalise com TiO_2	85	11	90	94
Fotocatalise com 60Ti/C/LV	35	3	86	11

*Tratamento realizado pela indústria têxtil.

Pode-se notar que o tratamento realizado por fotocatalise, utilizando o TiO_2 foi mais eficiente para reduzir todos os parâmetros estudados em relação ao tratamento físico-químico realizado pela indústria têxtil. Como o esperado o TiO_2 foi mais eficiente que o 60Ti/C/LV, no entanto, esse catalisador apresentou resultado semelhante ao obtido para a descoloração do corante PR5 nas condições F1, indicando que seu uso é válido para a descoloração do efluente têxtil. Esses resultados mostram que o TiO_2 P25 puro e os fotocatalisadores magnéticos, Ti/C/LV, são eficientes para o tratamento de efluentes contaminados com matéria orgânica, e mais vantajosos que o TiO_2 puro, pois os mesmos possuem propriedades magnéticas e, por isso, podem ser facilmente separados no meio reacional, evitando etapas de separação e reduzindo os custos do processos industriais.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as caracterizações dos catalisadores magnéticos Ti/C/LV mostraram que o procedimento utilizado para sua síntese foi eficaz. Os resultados de DRX mostraram que a hematita presente na LV foi

reduzida a magnetita, depois do tratamento com H_2 e alcatrão, e a análise por MET mostrou que a maior parte da LV foi recoberta pelo carvão. As análises por DRX, MEV e EDS comprovaram que foi possível impregnar o TiO_2 na superfície do suporte C/LV.

As reações realizadas para otimizar as condições experimentais para a degradação do corante preto reativo 5 utilizando TiO_2 P25, mostram que os seguintes parâmetros são relevantes para se obter alta eficiência: massa do fotocatalisador (240 mg), intensidade (solar $1,420 \text{ mWcm}^{-2}$), oxigênio dissolvido ($7,6 \text{ mgL}^{-1}$), pH da solução (pH 10) e área da incidência da radiação.

As reações realizadas com os fotocatalisadores magnéticos 40, 60 e 80Ti/C/LV apresentaram ótimos resultados para descolorir o corante preto reativo 5, comprovando a eficiência dos materiais preparados. Porém, a remoção de uma fração não magnética presente no fotocatalisador 60Ti/C/LV, mostrou que parte do TiO_2 não se fixou ao suporte C/LV, no entanto a fração magnética, não perdeu sua atividade fotocatalítica. A propriedade magnética desses fotocatalisadores permitiu que os mesmos fossem separados facilmente do meio reacional com a simples aplicação de um campo magnético.

Os fotocatalisadores 60/C/LV e TiO_2 P25, apresentaram melhor eficiência para a redução da DQO, turbidez e sólidos solúveis presentes em amostra real de efluente têxtil quando comparada com a eficiência do processo utilizado pela indústria.

Esses resultados comprovam que a síntese dos fotocatalisadores, a partir dos resíduos industriais, lama vermelha e alcatrão, foi viável para a obtenção de materiais magnéticos e com alta atividade fotocatalítica. Dessa forma, pode-se concluir que esses materiais possuem alto potencial para serem aplicados em grande escala para a remediação ambiental.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARABATZIS, I. M. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Lausanne, v. 149, n. 1–3, p. 237–245, June 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/Abit.aspx#4>>. Acesso em: 14 dez. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 77 p.

BABA, Y. et al. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 277, n. 1, p. 229–241, Oct. 2015.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S.; MARTIN, E. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB, 2009. 81 p.

BORGES, A. J. P.; HAUSER-DAVIS, R. A.; OLIVEIRA, T. F.; Cleaner red mud residue production at an alumina plant by applying experimental design techniques in the filtration stage. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 19, n. 15, p. 1763–1769, Oct. 2011.

BORRA, C. R. et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). **Minerals Engineering**, Oxford, v. 76, n. 1, p. 20-27, May 2015.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, out. 2006.

CORNELL, R. W.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxides**. Weinheim: VCH, 1996. 573 p.

COSTA, R. C. C. et al. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, Feb. 2010.

CUNICO, P. et al. Adsorção de corante reativo preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: [s.n.], 2009. p. 01-10.

DASGUPTA, J. et al. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 147, n. 1, p. 55-72, Jan. 2015.

DIAS, F. F. et al. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 186, n. 1, p. 136-142, June 2016.

EGERTON, T. A.; PURNAMA, H.; MATTINSON, J. A. The influence of platinum (II) on TiO₂ photocatalyzed dye decolourization by rutile, P25 and PC500. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Lausanne, v. 224, n. 1, p. 31-37, Nov. 2011.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 352, p. 620-632, dez. 2013.

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n. 8, p. 1233-1238, Oct. 2000.

FILIPPO, E. et al. Efficient, green non-aqueous microwave-assisted synthesis of anatase TiO₂ and Pt Loaded TiO₂ nanorods with high photocatalytic performanc. Nanomater. **Nanomaterials and Nanotechnology**, Amsterdam, v. 5, n. 1, p. 5-31, July 2015.

FOSTIER, A. H. et al. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 2, p. 319-324, May 2008.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, ago. 2000.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. 2008. 151 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, I. et al. Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 240, p. 30-38, Feb. 2015.

GEOCITIES YAHOO JAPAN. Disponível em: <http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html>. Acesso em: 11 mar. 2015.

GHOREISHIAN, S. M. et al. Decolorization and mineralization of an azo reactive dye using loaded nano-photocatalysts on spacer fabric: kinetic study and operational factors. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 45, n. 5, p. 2436-2446, Sept. 2014. 2014.

GIANNAKOPOULOU, T. et al. Optical and photocatalytic properties of composite TiO₂/ZnO thin films. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 230, p. 174-180, July 2014.

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. In: PENEDO, W. R. (Comp.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. p. 27-41. (Série Publicações Técnicas, n. 1).

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, fev. 2000.

GUETTAÏ, N.; AMAR, H. A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: parametric study. **Desalination**, Amsterdam, v. 185, n. 1-3, p. 427-437, Nov. 2005.

GUIEYSSE, B.; NORVILL, Z. N. Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 267, p. 142-152, Feb. 2014.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 66, n. 6-7, p. 185-297, June 2011.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 22-26, Jan. 2012.

KATSUMATA, H. et al. Sonochemical degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins in aqueous solution with Fe(III)/UV system. **Chemosphere**, Oxford, v. 69, n. 8, p. 1261–1266, Oct. 2007.

KHAN, Z. et al. Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye - reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. **International Biodeterioration and Biodegradation**, New York, v. 94, p. 167-175, Oct. 2014.

KHANDEGAR, V.; SAROHA A. K. Electrochemical treatment of textile effluent containing acid red 131 dye. **Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste**, Oxford, v. 18, n. 1, p. 38-44, Jan. 2014.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 128, n. 15, p. 949-963, Oct. 2013.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1-2, p. 11–32, June 2011.

LELES, P. S. S. et al. Crescimento e biomassa de *Melia azedarach* L. em diferentes espaçamentos e características tecnológicas da madeira visando à produção de carvão. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 2, p. 214-223, jun. 2014.

LI, C.; SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 13, p. 594–604, Apr. 2013.

LI, X. et al. Synthesis and photoactivity of nanostructured CdS-TiO₂ composite catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 225, p. 64-73, Apr. 2014.

LIMA, C. S. et al. Photodecomposition and color removal of a real sample of textile wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole. **Solar Energy**, Amsterdam, v. 114, p. 105-113, Apr. 2015.

LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): zeta potential and surface charge density. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 394, n. 1, p. 451-457, 2013.

LJUBAS, D. et al. Magnetizing of nano-materials on example of Degussa's P-25 TiO₂ photocatalyst: Synthesis of magnetic aggregates, characterization and possible use. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 135, p. 274–285, Nov. 2014.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, jan. 2014.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de sistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MAGALHÃES, F. **Desenvolvimento de fotocatalisadores flutuantes a base de TiO₂ e rejeitos**: uma nova tecnologia para a degradação de contaminantes orgânicos. 2004. 97 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências/Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAGALHÃES, F.; LAGO, R. M. Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. **Soar Energy**, Amsterdam, v. 83, n. 9, p. 1521-1526, Aug. 2009.

MANDAL S. S. et al. Titania nanotube-modified screen printed carbon electrodes enhance the sensitivity in the electrochemical detection of proteins. **Bioelectrochemistry**, Amsterdam, v. 98, p. 46-52, Aug. 2014.

MARTO, J. et al. Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 36-42, Apr. 2009.

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

MERCURY, J. M. et al. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 445-460, 2010.

MORUZZI, R. B. et al. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 10, p. 1594-1599, out. 2014.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NAKAMURA, L. K. O.; VAZ, J. M. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1173-1176, 2011.

NICHOLLS, D. **Complexes and first-row transition elements**. Hong Kong: MacMillan Education, 1974. 229 p.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, M. L. J. **Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para remediação de metais pesados em solo contaminado**. 2009. 82 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2009.

PAN, C. C.; WU, J. C. S. Visible-light response Cr-doped TiO₂-XNX photocatalysts. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 100, n. 1, p. 102-110, Nov. 2006.

PANG, S. C.; KHO, S. H.; CHIN, S. F. Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, Amsterdam, v. 2012, p. 6, Nov. 2012.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 125, p. 331-349, Aug. 2012.

PEREIRA, S. F. et al. Estudo químico ambiental do Rio Murucupi - Barbacena, PA, Brasil, área impactada pela produção de alumínio. **Journal of Applied Science**, Taubaté, v. 2, n. 3, p. 62-82, dez. 2007.

POYATOS, J. M. et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollut**, Dordrecht, v. 205, p. 187-204, Jan. 2010.

PUENTES-CARDENAS, J. et al. Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO₂ deposited over borosilicate glass. **Universitas Scientiarum**, Bogotá, v. 17, n. 1, p. 53-63, Mar. 2012.

RICE, J. W.; FU, J.; SUUBERG, E. M. Thermodynamics of multicomponent PAH mixtures and development of tarlike behavior. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, n. 6, p. 3613–3620, Mar. 2011.

ROSA, J. M. et al. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by ultraviolet: hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 90, p. 60-65, Mar. 2015.

RUZMANOVA, M.; STOLLER, A.; CHIANESE, A. Photocatalytic treatment of olive mill waste water by magnetic core titanium dioxide nanoparticles. **Chemical Engineering Transactions**, Milano, v. 32, p. 2269–2274, 2013.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 42, n. 1, p. 138-157, Jan. 2011.

SHAMSUN, N. M.; HASEGAWA, K.; KAGAYA, S. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. **Chemosphere**, Oxford, v. 180, n. 11, p. 196-201, Dec. 2006.

SILVA, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Recife, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASDLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrophotometric identification of organic compounds**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991. 512 p.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Seoul, v. 258, n. 1-2, p. 124-132, Oct. 2006.

SONG, K. et al. Fabricating electrospun nanofibers with antimicrobial capability: a facile route to recycle biomass tar. **Fuel**, Amsterdam, v. 150, p. 123-13, June 2015.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remedição de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. 2006. 192 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo, 2006.

SOUZA, M. C. B. V.; CUNHA, M. F. V.; SOUZA, N. A. Luz e o desenvolvimento da indústria da química orgânica desde a antiguidade. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 1, p. 103-111, out. 2015.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 2735-2744, July 2005.

TIWARI, V. et al. One-step synthesis of noble metal-titanium dioxide nanocomposites in a flame aerosol reactor. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 345, n. 2-1, p. 241-246, Aug. 2008.

VENIERI, D. et al. Inactivation of MS2 coliphage in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 178, p. 54-64, Nov. 2015.

WANG, C. et al. Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, n. 1-3, p. 517-521, June 2010.

WIJETUNGA, S.; LI, X.; JIAN, C. Organic Influence of load in bleaching effluents containing dyes textile acids in anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, p. 792-798, 2010.

XIAODAN, Y. et al. Nanoscale ZnS/TiO₂ composites: preparation, characterization, and visible-light photocatalytic activity. **Materials Characterization**, Amsterdam, v. 57, n. 4-5, p. 333-341, Dec. 2006.

XIN, T. et al. A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂ core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 288, p. 51-59, Jan. 2014.

YUNPENG, L. et al. Photocatalytic oxidation of small molecule hydrocarbons over Pt/TiO₂ nanocatalysts. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 4, p. 2760–2767, 2016.

ZHANG, Q. et al. Deciphering effects of functional groups and electron density on azo dyes degradation by graphene loaded TiO₂. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 357, p. 1064-1071, Dec. 2015a.

ZHANG, Q. et al. Study on enhanced photocatalytic activity of magnetically recoverable Fe₃O₄@C@TiO₂ nanocomposites with core-shell nanostructure. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 46, p. 52-58, Aug. 2015b.

ZHANG, R. et al. Recovery alumina and alkali recovery in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 189, n. 3, p. 827-835, May 2011.

ZHANG, Y. et al. Visible-light-responsive γ -Fe₂O₃/PMMA/S-TiO₂ core/shell nanocomposite: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Amsterdam, v. 48, p. 45-51, Jun. 2016.

ZIELIŃSKA, B.; GRZECHULSKA, J.; GRZMIL, B. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5. A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 35, n. 1, p. 1-7, Dec. 2001.