

LUDMILLA SOUSA LOPES

**REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE SECUNDÁRIO DE
UMA FÁBRICA TÊXTIL UTILIZANDO O COMPÓSITO MAGNÉTICO ÓXIDO DE
FERRO/TiO₂-Ag E LUZ VISÍVEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Carlos Roberto Bellato

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

L864r
2021
Lopes, Ludmilla Sousa, 1995-
Remoção de cor e matéria orgânica de efluente secundário de uma fábrica têxtil utilizando o composto magnético óxido de ferro/TiO₂-Ag e luz visível / Ludmilla Sousa Lopes. – Viçosa, MG, 2021.

1 dissertação eletrônica (61 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2021.243>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Resíduos industriais. 2. Fotodegradação. 3. Materiais magnéticos. I. Bellato, Carlos Roberto, 1963-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 628.162

LUDMILLA SOUSA LOPES

REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE SECUNDÁRIO DE
UMA FÁBRICA TÊXTIL UTILIZANDO O COMPÓSITO MAGNÉTICO ÓXIDO DE
FERRO/TiO₂-Ag E LUZ VISÍVEL

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Viçosa, como parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

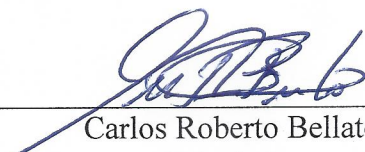
APROVADA: 21 de outubro de 2021

Assentimento:



Ludmilla Sousa Lopes

Autora



Carlos Roberto Bellato

Orientador

*Dedico esse trabalho aos meus pais
Adriana e Reinaldo, ao meu irmão
Henrique, à Bruna, à minha família,
amigos e ao meu avô José, em memória.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela proteção e por ter me ajudado a enfrentar todos desafios desta caminhada.

Agradeço aos meus pais, Adriana e Reinaldo, pelo amor incondicional, pelo incentivo na carreira acadêmica, por toda a educação e resiliência. Por terem estado comigo e não me deixado desanimar nos momentos difíceis.

Ao meu irmão Henrique por ser minha base e minha maior inspiração, por se manter presente mesmo que longe e por todo o incentivo de sempre. Ao meu cunhado Maicon pelo carinho e pela amizade.

Ao meu orientador Carlos Roberto Bellato por acreditar no meu trabalho, por todo incentivo, por ter sido tão compreensivo e presente durante a realização da pesquisa.

Aos professores Sukarno Olavo, José Marques Neto, Willian Toito e André Gustavo Sato por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta dissertação como titulares e suplentes.

À Bruna por todo companheirismo, por todos os conselhos, por ter estado presente sempre que precisei, compartilhando meus erros e acertos, por todos os abraços, conversas, por todas as vezes que me fez companhia quando a saudade de casa apertava e pelo melhor risoto do mundo

Ao meu avô José, em memória, por ter sempre se orgulhado do meu trabalho, por todos os papos que batíamos no sofá enquanto e ele me perguntava com o que eu estava trabalhando, por todo incentivo e por toda ajuda durante minha vida acadêmica

À minha Avó Delminda por todas as orações, por cada telefonema e por todas as palavras que me fizeram mais forte. À Fernanda, tia Jane e minha família por todo carinho, incentivo, por todo apoio e por se fazerem tão presentes na minha vida acadêmica. À Fábria, ao Flávio, ao Arthur e à Julinha pelo carinho, por me fazerem sentir em casa quando eu estava distante da minha família.

Ao Flavio, Larissa e Bruna pela amizade, por acreditarem nos meus sonhos e no meu crescimento. Por todas as chamadas de vídeo que amenizavam nossa saudade e me faziam mais forte, por serem verdadeiros irmãos na minha vida.

Ao Renan, por todos os abraços, todos os conselhos, cervejas, cafés e fofocas, por ter sido tão essencial nessa caminhada do mestrado e por ter sido minha família em Viçosa.

Ao José Marques Neto por cada ensinamento no laboratório que, com certeza, me fizeram crescer enquanto profissional e pessoalmente. Por todas as leituras nos equipamentos e acompanhamento durante os experimentos.

Aos meus estagiários Ygor e Dayane, por toda a troca que tivemos durante a pesquisa, por terem me ensinado tanto enquanto aprendiam, pela amizade que cultivamos.

Aos amigos da pós-graduação: Josinha, Luiza, Felipe, Claudinéia, Maria Carolina, Aline, Ana Flavia e Romeu por cada conversa, cada cerveja quando ainda era possível reunirmos e por cada troca que tivemos durante essa caminhada.

Aos companheiros do LIQUAM por todas as conversas e cafés.

Ao Adriel por ter se disponibilizado a tirar todas as dúvidas que tive durante a realização dos experimentos.

Aos professores Eduardo Araújo, Sukarno Olavo e Luciano de Moura, do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, pela gentileza por realizarem as análises de microscopia eletrônica de varredura, raio-X e análises de Espectroscopia Raman, respectivamente.

Ao Kleryton pelas leituras no infravermelho.

À professora Ana Márcia e o técnico Gustavo do Departamento de Celulose, ao Professor Alisson Borges e a técnica à Simone Quintão do Departamento de Agrícola, da Universidade Federal de Viçosa, pela concessão das análises de carbono orgânico total. À doutoranda Clara do departamento de embalagens da UFV, por se dispor a realizar as análises no Potencial Zeta.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro ao projeto.

A todas pessoas que contribuíram de alguma forma com este trabalho, muito obrigada!

“Premissa essencial de conduta:
Ser vulcão sem culpa.”
Ryane Leão

RESUMO

LOPES, Ludmilla Sousa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2021. **Remoção de Cor e Matéria Orgânica de Efluente Secundário de Uma Fábrica Têxtil Utilizando o Compósito Magnético Óxido de Ferro/TiO₂-Ag e Luz Visível** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Neste trabalho foi sintetizado o fotocatalisador magnético de dióxido de titânio impregnado com nanopartículas de prata (Ag NPs) e óxido de ferro (Ag-TiO₂-Fe). O Ag-TiO₂-Fe foi avaliado na remoção de cor e matéria orgânica de um efluente secundário de uma fábrica têxtil. O fotocatalisador foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no infravermelho (IR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A foto-oxidação foi realizada utilizando 300mL do efluente em seu pH natural 8,39 com 105 mg (0,35g L⁻¹) do catalisador e foi estudada a atividade fotocatalítica UV-Vis (corte do filtro para $\lambda > 300$ nm) do material. Em 60 minutos de reação, foi obtido uma remoção de 100% da cor do efluente secundário, e após 4 horas de reação houve uma redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 66%, e 30% do Carbono Orgânico Total (COT). Após 5 ciclos de reuso do material o catalisador Ag-TiO₂-Fe se manteve estável, com uma remoção de cor em cada ciclo de 99%, 99%, 98%, 95% e 93%, respectivamente. A remoção da DQO em cada ciclo de 63%, 52%, 56%, 55% e 40%, respectivamente, mostrando boa eficiência em 5 ciclos de reuso mantendo a atividade fotocatalítica. Foram realizadas três aplicações consecutivas em um efluente bruto da fábrica têxtil que continha uma cor inicial de 1224 uC e DQO de 660 mg L⁻¹, ao final das aplicações o efluente apresentou coloração e DQO de 389 uC e 267 mg L⁻¹, respectivamente, melhorando a qualidade do efluente bruto, podendo ser tratado com um tempo de residência menor na ETE da indústria têxtil. Como consequência, há uma diminuição no tempo e o custo necessários para se obter o efluente em condições adequadas para reutilização ou descarte.

Palavras-chave: Efluente secundário. Fotodegradação. Indústria Têxtil. Compósito Magnético

ABSTRACT

LOPES, Ludmilla Sousa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October 2021. **Removal of Color and Organic Matter from Secondary Effluent from a Textile Factory Using Iron Oxide/TiO₂-Ag Magnetic Composite and Visible Light.** Advisor: Carlos Roberto Bellato.

In this work, a titanium dioxide magnetic photocatalyst impregnated with silver nanoparticles (Ag NPs) and iron oxide (Ag-TiO₂-Fe) was synthesized. Ag-TiO₂-Fe was evaluated in the removal of color and organic matter from a secondary effluent from a textile factory. The photocatalyst was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Photo-oxidation was carried out using 300mL of effluent at its natural pH of 8.39 with 105 mg (0.35g L⁻¹) of the catalyst and the UV-Vis photocatalytic activity (filter cut at $\lambda > 300$ nm) of the material was studied. In 60 minutes of reaction, a removal of 100% of the color of the secondary effluent was obtained, and after 4 hours of reaction there was a reduction of the Chemical Oxygen Demand (COD) of 66%, and 30% of the Total Organic Carbon (TOC). After 5 cycles of material reuse, the Ag-TiO₂-Fe catalyst remained stable, with color removal in each cycle of 99%, 99%, 98%, 95% and 93%, respectively. The removal of COD in each cycle of 63%, 52%, 56%, 55% and 40%, respectively, showing good efficiency in 5 cycles of reuse maintaining the photocatalytic activity. Three consecutive applications were carried out in a raw effluent from the textile factory that contained an initial color of 1224 uC and COD of 660 mg L⁻¹, at the end of the applications the effluent showed color and COD of 389 uC and 267 mg L⁻¹, respectively, improving the quality of the raw effluent, which can be treated with a shorter residence time in the ETE of the textile industry. As a result, there is a reduction in the time and cost required to obtain the effluent in suitable conditions for reuse or disposal.

Keywords: Secondary effluent. Photodegradation. Textile industry. Magnetic Composite

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I:

Figura 1 Mecanismo de degradação da fotocatalise heterogênea..... 24

CAPÍTULO II:

Figura 1. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos 35

Figura 2. Difratoogramas de Raios-X. Óxido de ferro (A), TiO_2 (B), Ag-TiO_2 (C), compósito $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D) 38

Figura 3. Espectroscopia Infravermelho. Óxido de ferro (A), TiO_2 (B), Ag-TiO_2 (C), compósito $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D) 39

Figura 4. Espalhamento Raman. Óxido de ferro (A), do TiO_2 (B), Ag-TiO_2 (C), $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D)..... 40

Figura 5. Micrografias. TiO_2 (A) $1,5\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe15}$ (B) Espectroscopia de energia dispersiva para $1,5\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe15}$ (C)..... 41

Figura 6. Atividade fotocatalítica dos compósitos com diferentes quantidades de (a) óxido de ferro (b) Prata, na foto-oxidação do efluente secundário. Condições experimentais: Unidade de cor inicial 430 uC; pH 8,39; dosagem do fotocatalisador $0,35 \text{ g L}^{-1}$ 43

Figura 7. Efeito da variação da dose do fotocatalisador $1,5\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe15}$ na foto-oxidação do efluente secundário. Condições experimentais: Unidade de cor inicial 430 uC; pH 8,39.. 44

Figura 8. Efeito da variação da dose do pH na foto-oxidação do efluente secundário. Condições experimentais: Unidade de cor inicial 430 uC; dosagem do fotocatalisador $0,35 \text{ g L}^{-1}$ 45

Figura 9. Medidas de Potencial Zeta para os compósitos..... 46

Figura 10. Adsorção e atividade fotocatalítica dos materiais $1,5\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe15}$ e TiO_2 e aplicação do material $1,5\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe15}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de IPA. Condições experimentais: Cor inicial 430 Uc; pH 8,39; dosagem do fotocatalisador $0,35 \text{ g L}^{-1}$ 47

Figura 11. Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem para estimar os coeficientes de Langmuir-Hinshelwood para remoção de cor no efluente secundário. Remoções de cor: (a) com diferentes materiais variando as proporções de ferro, (b) com diferentes materiais variando as proporções de prata, (c) em diferentes níveis de pH utilizando o catalisador 1,5Ag-TiO ₂ -Fe15. Condições experimentais: Cor inicial 430 uC; pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L ⁻¹ , temperatura 25°C ± 2.....	49
Figura 12. Eficiência de remoção dos parâmetros de Cor, DQO e COT para o efluente secundário utilizando fotocatalise. DQO inicial 67 mg L ⁻¹ , COT inicial de 24 mg L ⁻¹ pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L ⁻¹	52
Figura 13. Desempenho do 1,5Ag-TiO ₂ -Fe15 em cinco ciclos consecutivos de foto-oxidação. Condições experimentais: Cor inicial 430 uC; DQO inicial 67 mg L ⁻¹ pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L ⁻¹	53
Figura 14. Difração Raio-X para o material (A) 1,5Ag-TiO ₂ -Fe15 (B) o mesmo material após 5 ciclos de reuso	54
Figura 15. Desempenho do 1,5-AgTiO ₂ -Fe15 em três aplicações consecutivas de foto-oxidação no efluente bruto da indústria têxtil. Condições experimentais: Cor inicial 1224 uC; DQO inicial 660 mg L ⁻¹ ; pH 9,61; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L ⁻¹	55

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 Cadeia produtiva Industria têxtil.....	19
--	----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 1. Parâmetros dos efluentes têxteis bruto e secundário e os limites locais de descarte.	37
Tabela 2 Constantes de taxa aparente de Langmuir-Hinshelwood (K_{app}), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para a fotodegradação de cor do efluente secundário em diferentes materiais, medido por espectroscopia Uv-Vis	50
Tabela 3 Constantes de taxa aparente de Langmuir-Hinshelwood (K_{app}), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para a fotodegradação de cor do efluente secundário em diferentes pHs, medido por espectroscopia Uv-Vis	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ITs – Industria Têxteis

POAs – Processos de Oxidação Avançados

UV – Ultra Violeta

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

TCFA – Taxa de Controle e Fiscalização Ambiental

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

•OH – Radical hixroxil

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

SDT – Solidos dissolvidos totais

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

IV – Infra Vermelho

COT – Carbono orgânico total

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

uC – Unidade de cor

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

PCZ – Ponto de Carga Zero

BV – Banda de Valencia

BC – Banda de Condução

IPA – Alcool Isopropilico

h^+ –Lacuna

$t_{1/2}$ – Tempo de meia vida

DRX – Difração de Raios-X

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Indústrias Têxteis.....	18
2.2. O processo de produção da indústria Têxtil.....	18
2.3. Principais impactos ambientais das Industrias Têxteis.....	19
2.4. Corantes têxteis.....	20
2.5. Legislação referente ao lançamento de efluente líquidos	21
2.6. Tratamentos de corantes de efluentes industriais.....	22
2.7. Processos de Oxidação Avançados (POAs).....	23
2.8. Fotocatálise heterogênea.....	23
2.9. Dióxido de Titânio	24
2.10. Dopagem do dióxido de Titânio com outros metais Semicondutores	25
2.11. Óxido de ferro	25
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
CAPÍTULO II: PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO Ag-TiO ₂ -Fe NA REMOÇÃO DE COR E TOXIDADE DE EFLUENTE SECUNDÁRIO DE UMA FABRICA TÊXTIL 32	
1. INTRODUÇÃO	32
2. EXPERIMENTAL.....	33
2.1. Materiais	33
2.2. Amostras de águas residuais	33
2.4. Preparo do compósito Ag-TiO ₂ -Fe	34
2.5. Fotocatálise	34
2.6. Caracterização do material.....	35
3. Resultados e Discussão	36

3.1	Qualidade de águas residuais têxteis secundárias	36
3.2	Caracterização do catalisador	37
3.2.1	Espectroscopia por Difração de Raios-X.....	37
3.2.2	Espectroscopia Infravermelho	38
3.2.3	Espectroscopia Raman.....	39
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	40
3.3	Atividade fotocatalítica.....	41
3.3.1	Estudo de diferentes materiais	41
3.3.2	Efeito da dose do catalisador	43
3.3.3	Efeito do pH.....	44
3.3.4	Eficiência fotocatalítica do 1,5Ag-TiO ₂ -Fe15	47
3.3.5	Cinética de fotodegradação.....	48
3.3.6	Mineralização.....	51
3.3.7	Reuso	52
3.4	Aplicação do compósito 1,5Ag-TiO ₂ -Fe15 no efluente bruto.....	54
4	Conclusão.....	55
5	Referências Bibliográficas.....	56

CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável para o desenvolvimento e manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm em equilíbrio os ecossistemas. Cerca de 97,5% de toda água da Terra é água salgada e apenas 2,5% é água doce. No entanto, apenas 1% dessa água doce é disponível para o consumo humano [1]. Sendo assim, o reuso de águas residuais torna-se necessário para diminuir a demanda sobre os corpos d'água.

As indústrias têxteis (ITs) são uma das principais fontes de renda econômica de muitos países como a China, Índia, Paquistão, Brasil, Bangladesh e Malásia [2]. As ITs são uma das fontes significativas de poluição ambiental, pois, além do elevado consumo de água, são gerados grandes volumes de efluentes líquidos que possuem composições físico-químicas complexas. Além disso, os efluentes têxteis carregam a presença de elevadas concentrações de moléculas de corantes dissolvidas que conferem cor ao efluente e são dificilmente degradadas [3]. A presença de moléculas de corantes nos causam impactos significativos no meio aquático, alterando a coloração de rios e lagos, impedindo a penetração da luz solar [4]. Como consequência, há uma redução da atividade fotossintética e a solubilidade dos gases, afetando as espécies aquáticas do ambiente.

O tratamento biológico é considerado uma tecnologia de tratamento econômica e verde, porém, alguns corantes possuem comportamento de biopersistência e não são degradados com a aplicação desse tipo de tratamento [5], assim, devido a toxicidade dos corantes, para removê-los dos efluentes é necessário optar por um tratamento terciário.

Nesse contexto, surge a necessidade de estudar e desenvolver alguns métodos físico-químicos capazes de remover os resíduos de corantes em ambientes aquosos. Os Processos de Oxidação Avançados (POAs), são considerados promissores e eficientes para a degradação de corantes. O método baseia-se na utilização de oxidantes químicos ou fotocatalisadores que trabalham sinergicamente na degradação dos poluentes, gerando espécies reativas (como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)) [6]. Além de seu baixo custo e natureza não tóxica, os POAs levam à mineralização completa de poluentes orgânicos solúveis em Dióxido de carbono (CO_2), água e outros ácidos minerais [7]. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente utilizada, empregando o uso de um catalisador sólido para acelerar a reação e luz UV irradiada com um comprimento de onda adequado [8]. A fotocatalise heterogênea utiliza alguns

semicondutores como ZnO, SiO₂, WO₃ e TiO₂, que são fotoativados e geram radicais importantes em soluções aquosas.

O Dióxido de Titânio (TiO₂) é um semicondutor muito utilizado no campo da fotocatalise para a degradação de corantes e vem despertado a atenção de pesquisadores por possuir um alto nível de fotocondutividade, alta disponibilidade, baixa toxicidade e baixo custo [9]. Sua atividade fotocatalítica ocorre após a absorção de luz ultravioleta (UV) com formação de portadores de carga fotogerada (buraco/elétron) [10]. O TiO₂ possui uma energia de *bandgap* de 3,2 eV, sendo capaz de absorver energia de fótons na faixa do ultravioleta ($\lambda < 387$ nm) [9].

Na busca de melhores eficiências dos processos fotocatalíticos que utilizam o TiO₂ como semicondutor, a deposição de metais ou cátions metálicos na superfície do semicondutor tem sido de interesse considerável [11][12]. Nesse sentido, a prata tem recebido atenção de pesquisadores, pois as nanopartículas de prata (Ag NPs) permitem a absorção de luz visível ($\lambda > 380$ nm) pelo TiO₂, possibilitando sua aplicação com luz solar. As Ag NPs minimizam a recombinação elétron/buraco, retardando a desativação do fotocatalizador e assim, melhoram a durabilidade do material durante a foto-oxidação [13]. A presença de Ag NPs na superfície do TiO₂, aprimoram sua atividade fotocatalítica, e, como consequência, aumentam os benefícios para a utilização do método em escala industrial, diminuindo os custos do processo [14].

O Dióxido de titânio possui o tamanho de partículas nanométricas, isso lhe confere uma grande área superficial e promove um aumento da atividade fotocatalítica. Porém, o tamanho das partículas pode se tornar um problema durante sua aplicação pois dificultará sua remoção, prejudicando o reuso do material [15]. Uma solução para o problema é desenvolver compósitos de TiO₂ contendo óxido de ferro, fazendo a combinação das propriedades fotocatalíticas do TiO₂ e magnéticas do óxido de ferro, facilitando a sua remoção da solução aquosa por um campo magnético externo [16].

Grande parte dos trabalhos de fotocatalise heterogênea encontrados na literatura são de aplicações de semicondutores que utilizam soluções de corantes como composto modelo. Entretanto, na literatura é escasso os estudos de semicondutores, como TiO₂ aplicados nos tratamentos de efluentes reais contendo corantes e grande quantidade de matéria orgânica, onde se avalia os parâmetros de qualidade desses efluentes. O presente trabalho utilizou um método simples e de poucas etapas para a síntese do compósito magnético Ag-TiO₂-Fe, onde foram feitas a fotorredução de íons Ag⁺ na presença do ânion oxalato, para a formação das Ag NPs, que se depositaram na superfície do semicondutor TiO₂. Em seguida, o material Ag-TiO₂ foi agitado na presença de óxido de ferro magnético formando o compósito magnético Ag-TiO₂-

Fe. Após sintetizado, o material foi aplicado no efluente real de uma indústria têxtil. Nos estudos de aplicação foram avaliadas algumas condições de reação como tempo de contato, dosagem do catalisados, pH inicial, tempo de equilíbrio, cinética e sua eficiência foi avaliada a partir da remoção da cor do efluente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Indústrias Têxteis

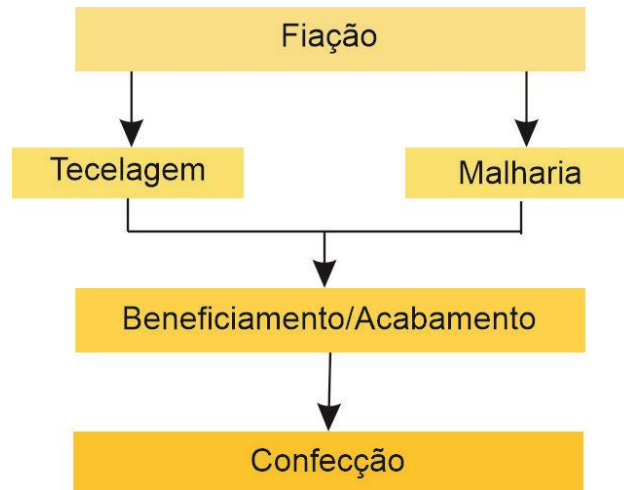
A indústria têxtil brasileira se desenvolveu a partir do início do século XX e chegou a ser considerada um setor industrial dinâmico de uma economia subdesenvolvida na década de 1940, alcançando uma sólida estrutura que lhe deu a posição de segundo lugar na produção têxtil mundial [17].

A Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) relata dados atuais de faturamento da Cadeia Têxtil e de Confecção em 2019 de R\$185,7 bilhões (contra R\$ 177 bilhões em 2018), sendo o quarto maior produtor de malhas do mundo, representando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Industria de Transformação [18].

Cerca de 54% dos efluentes de corantes existentes são produzidos pelas indústrias têxteis, seguidas pelas indústrias de tinturaria (21%), papel e celulose (10%), curtumes e tintas (8%), e a indústrias de fabricação de corantes (7%) [19]. As ITs utilizam um grande volume de água potável e produtos químicos sintéticos em diferentes estágios no processo de produção têxtil, conseqüentemente, geram águas residuais altamente coloridas que vão para corpos d'água, sendo descarregados nos rios, que finalmente deságuam no mar [2], provocando conseqüências negativas no ecossistema aquático.

2.2. O processo de produção da indústria Têxtil

Uma cadeia produtiva é definida como um conjunto de etapas consecutivas onde diversos insumos passam e são transformados. A cadeia produtiva na indústria têxtil é composta pela fiação, tecelagem/malharia, o beneficiamento/acabamento, confecção e finaliza no consumidor final [20]. O esquema abaixo traz de maneira simplificada das diferentes etapas que constituem a cadeia produtiva nas ITs, desde a fiação até a etapa de confecção:



Esquema 1. Cadeia produtiva Indústria têxtil.

As etapas do Esquema 1 são descritas de acordo com Rech, 2008 [21]:

- **Fiação:** etapa que é realizada a formação dos fios;
- **Tecelagem:** alguns processos técnicos diferentes são realizados para a obtenção dos tecidos, que são a tecelagem de tecidos planos, a malharia e a tecnologia de não-tecidos;
- **Beneficiamento:** São os processos físicos e químicos que um tecido é submetido após a tecelagem com a finalidade de melhorar as características físicas, químicas e visuais envolvendo tingimento, engomagem e tratamento especiais;
- **Confecção:** A confecção abrange etapas de criação, modelagem, corte, costura e beneficiamento do produto. Nessa etapa são aplicadas tecnologias para os produtos, onde tomarão forma e chegarão até o consumidor.

2.3. Principais impactos ambientais das Indústrias Têxteis

O setor têxtil gera alguns impactos ambientais a partir da geração de resíduos de sua cadeia produtiva, dentre esses impactos, são considerados [22]:

- **Geração de resíduos e cor:** O efluente gerado pode variar de acordo com as características do processo produtivo utilizado. Os setores de tinturaria, estamparia e engomagem/desengomagem geram uma grande quantidade de efluente com alta concentração de carga orgânica por matéria-prima ou produto. A utilização de corantes durante os processos gera efluentes com características específicas e que necessitam de determinados tratamentos para atender a legislação ambiental.

- **Odor do óleo de enzimagem (ou “odor de rama”):** Para lubrificar os fios das fibras têxteis são utilizados os chamados óleos de enzimagem, entretanto, durante alguns processos, ocorrem a volatilização desse óleo por conta do aquecimento e, os vapores descartados à atmosfera causam forte odor.
- **Geração de resíduos:** Resíduos gerados pela cadeia de produção têxtil merecem destaques por se tratarem de resíduos perigosos, provenientes de embalagem ou do uso de produtos químicos, a geração de lodos biológicos, entre outros.
- **Ruído e Vibração:** Equipamentos utilizados durante os processos de produção na indústria têxtil podem ser fontes de emissões de ruído e vibração, causando impactos e incômodos à vizinhança das indústrias.

2.4. Corantes têxteis

Um corante é uma substância que tem a propriedade de capacidade de absorver a radiação luminosa no espectro visível (de 380 a 750 nm). Além disso, é uma substância fortemente colorida que interage com o meio em que é introduzido e o colore dissolvendo e dispersando nele. A cor é dada pela fração de luz não absorvida pelo corante, mas refletida [23]. A coloração mais ou menos intensa das diferentes substâncias está ligada à sua constituição química.

Até o final do século XIX, existiam apenas fontes de corantes naturais, como os provenientes de plantas e insetos, e eram obtidos em pequena escala. A grande revolução na obtenção desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin, em 1856, conseguiu fabricar sinteticamente o corante Malveine que passou a ser sintetizado em grande escala [24]. Os corantes e pigmentos de acabamento têxtil utilizados no tingimento e estampagem de materiais têxteis são numerosos e podem chegar a uma elevada produção, contendo mais de 10.000 corantes [25].

O tingimento é um dos processos responsáveis pelo sucesso dos produtos têxteis, a tecnologia desse processo consiste em etapas escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, classificação, disponibilidade do corante que será aplicado, as propriedades de fixação e considerações econômicas. Após todo o processo de tingimento da fibra, é realizada uma etapa final de lavagem em banhos correntes para retirar o excesso de corante original ou o corante não fixado, essa etapa acaba gerando resíduos industriais com altas concentrações de corantes sendo prejudicial ao meio ambiente [26].

Muitas indústrias usam corantes para colorir seus produtos, como resultado, elas geram uma quantidade considerável de águas residuais coloridas. Esses efluentes contendo corantes coloridos são considerados tóxicos para a vida aquática e podem afetar o processo simbiótico por meio da redução da atividade fotossintética por consequência da coloração das águas nos riachos. Há também relatos de alguns corantes que possam vir causar alergia, dermatite, irritação da pele e câncer [27]. Portanto, a remoção de corantes em efluentes se torna de extrema importância.

2.5 Legislação referente ao lançamento de efluente líquidos

A Indústria têxtil brasileira possui uma expressiva representatividade no cenário econômico e social, através de seu potencial produtivo, geração de emprego e renda. Entretanto, seu processo de produção é considerado um alto poluidor e é necessário integrar na sua cadeia produtiva processos mais limpos de produção. Dessa maneira, a gestão ambiental se torna um importante instrumento para proteger o meio ambiente e reduzir as consequências negativas da não observância das leis ambientais. A legislação deve então ser conhecida, entendida e praticada pelas indústrias têxteis.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por estudar e propor ao Governo, as linhas de ações que visam a preservação do meio ambiente. A resolução CONAMA 357, de 17 de Março de 2005 não estabelece um padrão de lançamento para os corantes. Entretanto, esta resolução determina nas condições de qualidade de água, que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar visualmente ausentes, mas, caso estejam presentes, devem ser removidos por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais [28].

A Resolução Conama nº 237/1997, instituiu o licenciamento, procedimento administrativo pelo qual o órgão ambiental competente licencia a construção, instalação, ampliação, modificação e operação de empreendimentos e atividades utilizadoras de recursos ambientais consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras, bem como os empreendimentos capazes de causar degradação ambiental. A indústria têxtil está sujeita ao licenciamento nas atividades: beneficiamento de fibras têxteis, vegetais, de origem animal e sintético; fabricação e acabamento de fios e tecidos; tingimento e estamparia [29].

A Resolução Conama nº 313/2002 diz respeito ao destino de resíduos sólidos industriais, nela, resíduos existentes ou gerados pelas atividades industriais serão objeto de controle específico, como parte integrante do processo de licenciamento ambiental. A indústria têxtil

deve registrar mensalmente e manter na unidade industrial, os dados de geração e destinação dos resíduos gerados para efeito de obtenção dos dados para o Inventário Nacional dos Resíduos Industriais [30].

A Lei nº 6.938/1981 – Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, visa a melhoria e recuperação da qualidade ambiental, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento socioeconômico, aos interesses da segurança nacional. Essa lei define os processos da cadeia de produção têxtil como poluidores de grau médio pelas atividades: beneficiamento de fibras têxteis, vegetais, de origem animal e sintéticas; fabricação e acabamento de fios e tecidos; tingimento, estamparia e outros acabamentos em peças do vestuário e artigos diversos de tecidos [31].

A Lei nº 10.165/2000 institui a Taxa de Controle e Fiscalização Ambiental – TCFA, cujo fato gerador é o exercício regular do poder de polícia conferido ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – Ibama para controle e fiscalização das atividades potencialmente poluidoras e utilizadoras de recursos naturais. Onde o sujeito passivo da TCFA é obrigado a entregar até o dia 31 de março de cada ano relatório das atividades exercidas no ano anterior, para o fim de colaborar com os procedimentos de controle e fiscalização. Nesse documento, a cadeia têxtil e de confecção é passível de taxação com índice médio de atividade potencialmente poluidora [32].

2.6 Tratamentos de corantes de efluentes industriais

O descarte de águas residuais de indústrias têxtil contendo corantes sem o devido tratamento tem sido um dos grandes problemas enfrentados pelas ITs. Os corantes orgânicos presentes nos efluentes são difíceis de serem degradados e possuem uma alta toxicidade, sendo uma séria ameaça aos organismos aquáticos e à saúde humana [33]. Os processos de tingimento e lavagem representam as principais fontes de geração de efluentes das ITs, normalmente consomem 1,6 milhões de litros de água subterrânea na produção de 8 toneladas de tecido têxtil, onde 30-40% de água é usada no tingimento e 60-70% do estágio de lavagem e cerca de 10-50% de corantes não utilizados são lançados com as águas residuais em recursos aquáticos [2].

Os processos de tratamento de águas residuais consistem nas etapas: Pré tratamento, onde o fluxo de águas residuais são direcionados para a remoção de sólidos grosseiros. No tratamento primário, os sólidos em suspensão são removidos por técnicas de separação física ou química e, posteriormente recebem um tratamento secundário geralmente envolvendo

microrganismos (tratamento biológico) principalmente bactérias que estabilizam os componentes dos resíduos [24].

Após essas etapas, o efluente recebe o tratamento terciário, e os processos incluídos nesse são: adsorção, troca iônica, oxidação química e separação de membrana.

2.7 Processos de Oxidação Avançados (POAs)

Os processos de Oxidação Avançados (POAs) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em quantidade suficiente para alcançar a purificação da água [34]. O radical $\bullet\text{OH}$ é o segundo agente oxidante mais forte depois do flúor, e possui um potencial de redução padrão de $E^0 (\bullet\text{OH} / \text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V}$, sendo capaz de oxidar poluentes orgânicos e organometálicos [35].

Os POAs possuem algumas vantagens quando comparados aos métodos convencionais, uma delas é a transformação de compostos orgânicos em subprodutos mais simples ou em CO_2 e H_2O , sem gerar lodo, não dependendo de outra etapa de tratamento [36].

Os Processos de Oxidação Avançados são constituídos por uma série de métodos, sendo eles: a ozonização, fotocatalise, oxidação eletroquímica e os processos Fenton [37]. Dentre estes métodos, a fotocatalise é amplamente estudada no tratamento de águas residuais. Por definição, a fotocatalise é uma reação química induzida pela absorção de fótons por um material sólido denominado fotocatalisador [38].

2.8 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, as aplicações analisadas estão correlacionadas ao uso de luz e um catalisador sólido, irradiado por luz com comprimento de onda adequado, empregado para degradar poluentes tanto na fase gasosa quanto na fase líquida [8]. A Figura 1 traz o mecanismo de degradação da fotocatalise heterogênea. Neste processo, ocorre a absorção de radiação (fóton) pela partícula do semicondutor com energia maior ou igual à sua energia de '*Bandgap*', os elétrons são então excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor, gerando pares elétron / buraco (e^-/h^+) [39]. Como consequência do processo, o buraco da banda de valência gerado é fortemente oxidante, enquanto o elétron da banda de condução é fortemente redutor, e assim, são capazes de formar radicais hidroxila e superóxido pela reação com as moléculas de água [40][41], evitando a recombinação desses pares de elétron / buraco. [42]

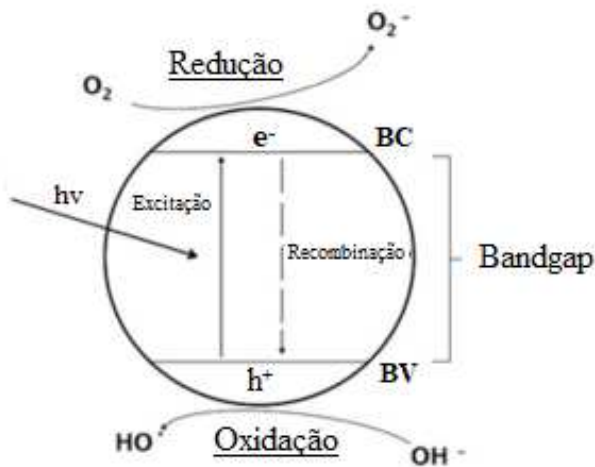


Figura 1. Mecanismo de degradação da fotocatalise heterogênea

Fonte: Adaptado de [43]

Alguns parâmetros são capazes de alterar a cinética da reação fotocatalítica, dentre eles, podemos citar: a massa do catalisador, o comprimento de onda, a concentração inicial do reagente, o fluxo de radiação, temperatura e pH [39].

Cada fotocatalisador possui uma diferente energia de *Bandgap* e poder de oxidação. Semicondutores como: TiO_2 , ZnO , CdS veem sendo empregados como fotocatalisadores e com excelentes desempenhos [8].

2.9 Dióxido de Titânio

O dióxido de Titânio tem se mostrado o melhor material semicondutor utilizado em fotocatalise, tem chamado a atenção de pesquisadores por possuir um baixo custo, ser quimicamente estável, seus orifícios fotogerados são altamente oxidantes e seus fotoelétrons são capazes de reduzir o oxigênio presente à radicais superóxidos, capazes de realizar foto-oxidação de vários compostos orgânicos [42].

O TiO_2 existe como três formas diferentes: anastásio, rutilo e bruquita. Dentre as três, a forma mais estável de TiO_2 é o rutilo, porém, a forma anastásio apresenta um maior desempenho fotocatalítico [44]. O TiO_2 -P25 consiste em uma composição de 25% de rutilo e 75% de

anastásio, é a forma mais utilizada de TiO_2 pois inibe a recombinação elétron / buraco e aumenta assim a eficiência na aplicação da fotocatalise [45].

2.10 Dopagem do dióxido de Titânio com outros metais Semicondutores

A fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2 é um método promissor para degradação de corantes orgânicos [46], porém, a aplicação desse material é limitada sob à luz ultravioleta devido a ampla energia de *bandgap* (3,0-3,2 eV) além de possuir uma rápida recombinação dos pares elétron/buraco dificultando seu desempenho fotocatalítico [12].

Uma alternativa para minimizar esses problemas e aumentar sua capacidade fotocatalítica é a dopagem do TiO_2 com metais de transição [5]. Íons metálicos como Zn, Cr, Mn, Al, Ni, Au, Pt, Ag tem sido amplamente utilizados na dopagem com TiO_2 [47][48][49][50][51][52], por aumentarem a absorção de energia para a luz visível, reduzirem a energia de ‘bandgap’ e diminuir a recombinação, aumentando sua atividade fotocatalítica. Metais nobres como o Au e a Pt possuem elevados custos e, portanto, a dopagem do TiO_2 com a prata (Ag) atrai a atenção de pesquisadores, devido seu menor custo e alta atividade fotocatalítica [53].

2.11 Óxido de ferro

A dopagem do semicondutor TiO_2 com metais de transição é comumente utilizada para obtenção de melhor desempenho fotocatalítico. Nesse sentido, o óxido de ferro tem recebido atenção de pesquisadores por possuir baixo custo, e alta afinidade, podendo ser facilmente incorporado na rede cristalina do TiO_2 [54].

Os íons Fe^{3+} atuam como centros de captura de elétrons fotogerados e impedem a recombinação dos pares de elétron/buraco [55]. A energia de *bandgap* do ferro é de 2,6 eV e, ao ser incorporado, reduz a energia de *bandgap* do TiO_2 (3,2 eV) e aumenta a eficiência de absorção de luz visível [54].

O pequeno tamanho das partículas de TiO_2 pode ser um problema em aplicações industriais por ser difícil sua remoção após o tratamento, o que dificulta a reutilização do material e, por consequência, aumenta os custos do processo [15]. Nesse sentido, a incorporação de óxido de ferro torna o material semicondutor magnético, permitindo a remoção do catalisador da solução utilizando um ímã externo, tornando a separação eficiente, diminuindo as perdas do material, sendo possível sua reutilização [56]. Assim, o óxido de ferro incorporado ao TiO_2 não apenas apresenta uma boa resposta magnética, mas também aumenta sua eficiência fotocatalítica [57].

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PETERSEN, L.; HEYNEN, M.; PELLICCIOTTI, F. **Freshwater Resources: Past, Present, Future**. International Encyclopedia of Geography, p. 1–12, 2019.
- [2] KISHOR, R. *et al.* **Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 2, p. 105012, 2021.
- [3] LI, Z. *et al.* **Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations**. Chemical Engineering Journal, v. 388, p. 124263, 15 maio 2020
- [4] CELIK, S. *et al.* **Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination**. Journal of Water Process Engineering, v. 39, n. October 2020, p. 101731, 2021.
- [5] AL-MAMUN, M. R. *et al.* **Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 5, 2019.
- [6] ROSA, J. M. *et al.* **Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents**. Journal of Cleaner Production, v. 246, 2020.
- [7] AMBIGADEVI, J. *et al.* **Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 1, p. 104881, 2021.
- [8] AUGUGLIARO, V. *et al.* **Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 13, n. 3, p. 224–245, 2012.
- [9] TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. **Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review**. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, n. 5, p. 1648–1660, 2011.
- [10] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. **TiO₂ photocatalysis: Design and applications**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.
- [11] LIN, Y. *et al.* **The optical absorption and hydrogen production by water splitting of (Si,Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst**. International Journal of Hydrogen Energy, v.

38, n. 13, p. 5209–5214, 2013.

[12] IBRAHIM, N. S. *et al.* **A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 53, p. 28553–28565, 2020.

[13] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. **TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena.** Surface Science Reports, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

[14] LIU, S. *et al.* Efficient removal of radioactive iodide ions from water by three-dimensional Ag₂O-Ag/TiO₂ composites under visible light irradiation. Journal of Hazardous Materials, v. 284, p. 171–181, 2014.

[15] CHEN, Z. *et al.* **Photocatalytic performance and magnetic separation of TiO₂-functionalized γ -Fe₂O₃, Fe, and Fe/Fe₂O₃ magnetic particles.** Journal of Alloys and Compounds, v. 700, p. 113–121, 2017.

[16] SIRAJUDHEEN, P. *et al.* **Perceptive removal of toxic azo dyes from water using magnetic Fe₃O₄ reinforced graphene oxide–carboxymethyl cellulose recyclable composite:** Adsorption investigation of parametric studies and their mechanisms. Surfaces and Interfaces, v. 21, n. August, p. 100648, 2020.

[17] KON, A.; GOMIDE, R. P.; COAN, D. C. **Transformações da Indústria Têxtil Brasileira: A Transição para a Modernização.** Revista de Economia Mackenzie, v. 3, n. 3, 2009.

[18] ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção. Setor Têxtil e de Confecção: Momento Atual e Agenda de Trabalho. Brasília, Distrito Federal, 2020

[19] SAMSAMI, S. *et al.* **Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries:** Overview and perspectives. Process Safety and Environmental Protection, v. 143, p. 138–163, 2020.

[20] PROCHNIK, V.; HAGUENAUER, L. Cadeias Produtivas E Oportunidades De Investimento No Nordeste Brasileiro. **Análise Econômica**, v. 20, n. 38, 2009.

[21] RECH, S. R. **Estrutura Da Cadeia Produtiva Da Moda. Estrutura da Cadeia Produtiva da Moda**, v. 1, n. 1, 2008.

[22] BASTIAN, Elza Y. Onishi. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - série p + l.** [S.l.: s.n.], 2009.

[23] BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. **A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes.** Inorganic Chemistry Communications, v. 115, n. January, p. 107891, 2020.

- [24] GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Journal of Environmental Management, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.
- [25] MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. **Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles.** Journal of Hazardous Materials, v. 168, n. 2–3, p. 806–812, 2009.
- [26] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Revisão: corantes têxteis.** Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- [27] BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. **A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 281, n. 1, p. 49–55, 2005.
- [28] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005.
- [29] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 237**, de 19 de dezembro de 1997.
- [30] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 313**, de 29 de outubro de 2002
- [31] BRASIL, **Lei nº 6.938**, de 31 de Agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. 1981.
- [32] BRASIL. **Lei nº 10.165**, de 27 de dezembro de 2000. Altera a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências
- [33] YANG, Z. *et al.* of. **Preparation of β -cyclodextrin/graphene oxide and its adsorption properties for methylene blue.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, p. 111605, 2021.
- [34] GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. **The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** Ozone: Science & Engineering, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.
- [35] OLADEJO GANIYU, S.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. **Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway.** Chemical Engineering Journal, p. 132492, 2021.
- [36] BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. **Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review.** Chemical Engineering Journal, v. 320, p. 608–633, 2017.

- [37] ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. **Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 87, n. 1, p. 826–838, 2015.
- [38] RUEDA-MARQUEZ, J. J. *et al.* **A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters.** *Journal of Cleaner Production*, v. 258, 2020.
- [39] HERRMANN, J. M. **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010.
- [40] SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. **Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review.** *Applied Catalysis A: General*, v. 389, n. 1–2, p. 1–8, 2010.
- [41] AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. **The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 7, n. 4, p. 127–144, 2006.
- [42] CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n. 2–3, p. 186–205, 2005.
- [43] PANDOLI, O.; DEL ROSSO, T.; MODOLO SANTOS, V.; DE SIQUEIRA REZENDE, R.; MARINKOVIC, B. A. **Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos.** *Quimica Nova*, v. 38, n. 6, p. 859–863, 2015
- [44] TSANG, C. H. A.; LI, K.; ZENG, Y.; ZHAO, W.; ZHANG, T.; ZHAN, Y.; XIE, R.; LEUNG, D. Y. C.; HUANG, H. **Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast.** *Environment International*, v. 125, n. December 2018, p. 200–228, 2019.
- [45] GOPINATH, K. P.; MADHAV, N. V.; KRISHNAN, A.; MALOLAN, R.; RANGARAJAN, G. **Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 270, n. March, p. 110906, 2020.
- [46] RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. **An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals.** [*S. l.*]: Elsevier, 2011.
- [47] MEESOMBAD, K.; SATO, N.; PITIPHATTHARABUN, S.; PANOMSUWAN, G.; TECHAPIESANCHAROENKIJ, R.; SURAWATHANAWISES, K.; WONGCHOOSUK, C.;

- BOONSALEE, S.; PEE, J. H.; JONGPRATEEP, O. **Zn-doped TiO₂ nanoparticles for glutamate sensors.** *Ceramics International*, v. 47, n. April, p. 21099–21107, 2021.
- [48] GAYATHRI, V.; PETER, I. J.; RAJAMANICKAM, N.; RAMACHANDRAN, K. **Improved performance of dye-sensitized solar cells by Cr doped TiO₂ nanoparticles.** *Materials Today: Proceedings*, v. 35, p. 23–26, 2019.
- [49] SUDRAJAT, H.; BABEL, S.; TA, A. T.; NGUYEN, T. K. **Mn-doped TiO₂ photocatalysts: Role, chemical identity, and local structure of dopant.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 144, n. March, p. 109517, 2020.
- [50] ZHAO, Y. F.; LI, C.; LU, S.; GONG, Y. Y.; NIU, L. Y.; LIU, X. J. **Modulating TiO₂ photocatalyst by Al doping: Density functional theory approach.** *Chemical Physics Letters*, v. 654, p. 13–17, 2016.
- [51] TSENG, H. H.; WEI, M. C.; HSIUNG, S. F.; CHIOU, C. W. **Degradation of xylene vapor over Ni-doped TiO₂ photocatalysts prepared by polyol-mediated synthesis.** *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 1, p. 160–167, 2009.
- [52] LIU, R.; FANG, S. Y.; DONG, C. Di; TSAI, K. C.; YANG, W. D. **Enhancing hydrogen evolution of water splitting under solar spectra using Au/TiO₂ heterojunction photocatalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 56, p. 28462–28473, 2021.
- [53] KOMARAIHAH, D.; RADHA, E.; SIVAKUMAR, J.; RAMANA REDDY, M. V.; SAYANNA, R. **Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films.** *Optical Materials*, v. 108, n. September, p. 110401, 2020.
- [54] BARKHADE, T.; BANERJEE, I. **Optical properties of Fe doped TiO₂ nanocomposites synthesized by sol-gel technique.** *Materials Today: Proceedings*, v. 18, p. 1204–1209, 2019.
- [55] CHU, A. C.; SAHU, R. S.; CHOU, T. H.; SHIH, Y. H. **Magnetic Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposites to degrade bisphenol A, one emerging contaminant, under visible and long wavelength UV light irradiation.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105539, 2021.
- [56] KERMANI, M.; KAKAVANDI, B.; FARZADKIA, M.; ESRAFILI, A.; JOKANDAN, S. F.; SHAHSAVANI, A. **Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO₂@Fe₃O₄ magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies.** *Journal of Cleaner Production*, v. 192, p. 597–607, 2018.
- [57] ORFI, S.; KAKAVANDI, B.; MOTLAGH, H. R.; AHMADI, M.; JAAFARZADEH, N. **A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO₂ loaded**

on Fe^{II}Fe^{III}O₄@C as an efficient activator of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 216–230, 2017.

CAPÍTULO II: PREPARO E AVALIAÇÃO COMPÓSITO MAGNÉTICO Ag-TiO₂-Fe NA REMOÇÃO DE COR E TOXIDADE DE EFLUENTE SECUNDÁRIO DE UMA FABRICA TÊXTIL

1. INTRODUÇÃO

Em muitos países as Indústrias Têxteis (ITs) são as principais fontes de economia [1], porém, são uma das fontes mais significativas de poluição ambiental, sendo um dos maiores poluidores de águas limpas [2]. As ITs possuem um elevado consumo de água e geram grandes volumes de efluentes líquidos com características de composições físico-químicas complexas durante os processos de tingimento, acabamento e lavagem [3]. Esses efluentes possuem variáveis com altos valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, alcalinidade. Carregam também a presença de elevadas concentrações de moléculas de corantes dissolvidas que conferem cor ao efluente [4], como consequência, a coloração de rios e lagos sofrem alteração, impedindo a penetração da luz solar, causando a redução da atividade fotossintética e afetando as espécies aquáticas do ambiente [5].

Os corantes possuem comportamento de biopersistência e não são degradados com a aplicação de tratamentos biológicos [6], portanto, para removê-los dos efluentes é necessário optar por um tratamento terciário eficaz. Nesse contexto, surge a necessidade de estudar e desenvolver alguns métodos físico-químicos capazes de remover esses resíduos de corantes em ambientes aquosos, tais como: a adsorção [7], floculação-coagulação [8], ultrafiltração [9], membranas de troca catiônica [10] e Processos de Oxidação Avançados (POAs) [11]

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente utilizada, empregando o uso de um catalisador sólido para acelerar a reação e luz UV ou visível irradiada com um comprimento de onda adequado [12]. Os fotocatalisadores trabalham sinergicamente na degradação dos poluentes, gerando espécies reativas (como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)) [13], além de seu baixo custo e baixa toxicidade, o uso de fotocatalisadores podem levar a mineralização completa de poluentes orgânicos [14]. Dentre os fotocatalisadores empregados, o dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor muito utilizado para a degradação de corantes e vem despertado a atenção de pesquisadores por possuir um alto nível de fotocondutividade, alta disponibilidade, baixa toxicidade e baixo custo [15][16]. O TiO₂ possui uma energia de *bandgap* de 3,2 eV, sendo capaz de absorver energia de fótons na faixa do ultravioleta ($\lambda < 387 \text{ nm}$) [17].

Na busca de melhores eficiências dos processos fotocatalíticos que utilizam o TiO_2 , tem sido realizados estudos com a deposição de metais ou cátions metálicos sobre sua superfície [18]. Nesse sentido, a prata tem recebido atenção de pesquisadores, pois, as nanopartículas de prata (Ag NPs) sensibilizam o semicondutor de TiO_2 à luz visível ($\lambda > 380 \text{ nm}$), estendendo seu uso também para o espectro solar. Além disso, as Ag NPs aprimoram a atividade fotocatalítica do material, e, como consequência, aumentam os benefícios para a utilização do método em escala industrial, diminuindo os custos do processo [19].

Um dos problemas enfrentados com a aplicação do TiO_2 durante sua aplicação é o pequeno tamanho de suas partículas que dificulta sua remoção, prejudicando o reuso do material. Uma solução para o problema é desenvolver compósitos de TiO_2 contendo óxido de ferro que irá conferir propriedades magnéticas ao material. Isto irá facilitar a sua recuperação da solução aquosa por meio de extração magnética utilizando um ímã externo, o que evitará a perda do semicondutor [20].

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O TiO_2 , AgNO_3 e Ácido Oxálico foram adquiridos na Sigma-Aldrich. O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ utilizados para a síntese do óxido de ferro foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico e de elevada pureza preparadas com água deionizada de um sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2 Amostras de águas residuais

Os efluentes foram coletados em uma indústria têxtil de Minas Gerais, Brasil, sendo um efluente bruto e um secundário, coletados antes e após, respectivamente, do sistema tratamento por lodos ativados da ETE (Estação de Tratamento de Efluente) da indústria. Os efluentes foram acondicionados em galões de polietileno até o momento do uso. A caracterização do efluente foi realizada pela determinação do pH, potencial, condutância, salinidade, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Alcalinidade, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Unidade de Cor (uC), utilizando métodos padrão [21].

2.3 Preparo Ag-TiO₂

Para a dopagem do TiO₂ com a prata foi utilizado TiO₂ comercial (Degussa P-25, pureza > 99%, 70% anatásio), no qual foi realizado a deposição da prata metálica no óxido de titânio através da fotorredução utilizando AgNO₃ na presença de ácido oxálico [22]. No preparo de 1,5% (m/m) de Ag-TiO₂, foi utilizada solução aquosa composta de AgNO₃ ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), ácido oxálico ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e 1,0 g de TiO₂ foi preparado em 1 litro de água purificada Milli-Q® sob agitação vigorosa. A suspensão resultante teve seu pH ajustado numa faixa de 6,8-7,0 através da adição de NaOH. Em seguida, a solução foi irradiada com luz visível através de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125W) com um invólucro (cilindro de vidro) que permite manter a solução sob radiação com comprimentos de onda maior que 300 nm (filtro de corte > 300 nm) por 50 minutos. Após a irradiação, a solução contendo o TiO₂-Ag permaneceu em repouso por 6 horas, sendo posteriormente filtrada e seca em uma estufa a 60 °C por 12 horas. O compósito foi designado pela fórmula XAg-TiO₂, onde X representa as porcentagens 0,5, 1,5, 3,3 e 6,0% (m/m) de Ag sobre a superfície do TiO₂.

2.4 Preparo do compósito Ag-TiO₂-Fe

Para a síntese do óxido de ferro utilizado no preparo do compósito Ag-TiO₂-Fe, foi seguido o método descrito por Toledo et al. [23]. No preparo de 15% (m/m) de óxido de ferro/TiO₂-Ag (Fe-TiO₂-Ag), o TiO₂-Ag, anteriormente preparado, foi disperso em 1,5 litros de água e agitado até completa homogeneização, em seguida, foi adicionado o óxido de ferro ao sistema, permanecendo sob agitação por 2 horas. Após este período, o sólido obtido foi filtrado e seco em estufa a 60 °C por 12 horas. O compósito fotocatalisador foi rotulado de Ag-TiO₂-Fe-Y, onde Y representa as porcentagens de 5, 10 e 15% (m/m) de Fe.

2.5 Fotocatálise

A atividade fotocatalítica dos compósitos foi testada para a fotodegradação de cor e matéria orgânica no efluente têxtil secundário. O processo de fotocatálise foi conduzido em um reator em escala laboratorial, à temperatura e pressão ambiente. Utilizou-se um fotorreator constituído de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, envolvida por um cilindro de vidro de 70,0 cm de altura e 4 cm de diâmetro. O que possibilitava manter a solução sob radiação com comprimentos de onda maior que 300 nm (filtro de corte > 300 nm). A solução foi introduzida em um cilindro de vidro (7 cm de diâmetro, 60 cm de altura e

capacidade de 1000 mL) contendo 300 mL do efluente. No fotorreator foram realizados estudos para determinar as melhores proporções de Ag, TiO₂ e óxido de ferro no preparo do compósito (Ag-TiO₂-Fe), além do pH ótimo e dosagem do compósito para a foto-oxidação. Nestes estudos o compósito foi mantido sob agitação magnética durante 40 minutos sem a presença de luz e em seguida, o efluente têxtil foi mantido sob irradiação por 4 horas. Durante o tempo de irradiação foram removidas alíquotas nos intervalos de tempo de 0, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 minutos, totalizando 9 alíquotas de 3 mL cada, posteriormente que foram filtradas utilizando um filtro de 0,45µm logo após a coleta. Como o efluente possuía uma cor característica amarelada, a unidade de cor foi obtida pelo método de comprimento de onda fixo 2120-C APHA, 2017 [21], utilizando espectrofotometria UV-Vis, empregando um instrumento da marca Agilent, modelo 8453. A curva analítica foi construída seguindo o método de Pt/Co, onde 1 unidade de cor (uC) equivale a 1 mg L⁻¹ Pt, no comprimento de onda de 459 nm, onde obteve-se o melhor resultado de absorbância do efluente secundário. Para os ajustes de pH foram utilizados HNO₃ e NaOH. Com a finalidade de avaliar a presença dos radicais hidroxila durante o processo de foto-oxidação, foi adicionado ao efluente 0,1 mol L⁻¹ de Isopropanol (IPA), como inibidor de radicais livres.

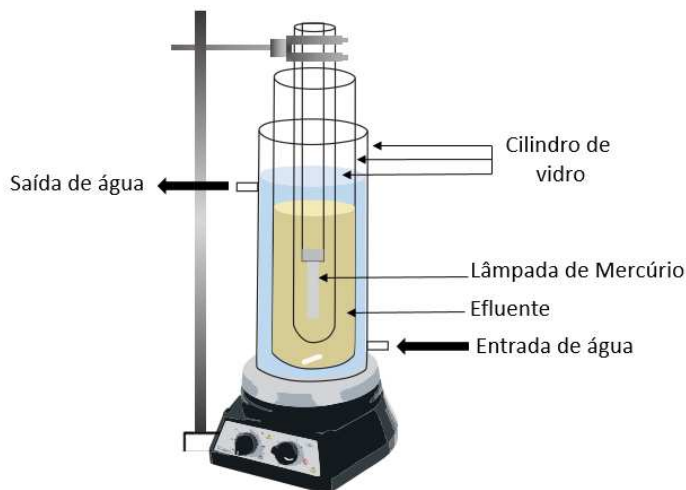


Figura 1. Esquema do fotorreator empregado nos testes fotocatalíticos

2.6 Caracterização do material

A presença de estruturas cristalinas no compósito foi determinada através de análise por difração de Raio-X, realizadas em um sistema de difração de raios-X, difratômetro D-8-Discover, BRUKER, equipado com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), espelho de Goebel e detector

Lynx-Eye. Foram feitas varreduras θ - 2θ com variação angular de 20-60° com velocidade de 0,05 °/s.

As análises de Espectroscopia no Infravermelho (IV) foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Varian 660-IR com acessório de reflectância atenuada PikeGladiATR.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, o material foi previamente preparado com pastilhas de KBr e a análise foi realizada na região de 400-4000 cm^{-1} .

O espalhamento Raman foi analisado utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,5 nm) e objetiva de 50x. Para evitar efeitos de aquecimento, as potências utilizadas no espalhamento Raman não irão ultrapassar 1 mW.

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas usando um analisador TOC VCP-N SHIMADZU.

A morfologia das partículas dos fotocatalisadores foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. O equipamento MEV possuía um acessório de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizado para análise da amostra composição química.

O potencial zeta dos materiais foram medidos com o instrumento Zetasizer Nano ZS em valores de pH entre 3 e 8.

3. Resultados e Discussão

3.1 Qualidade de águas residuais têxteis secundárias

Os efluentes têxteis bruto e secundário, foram caracterizados de acordo com os parâmetros de pH, Potencial, condutância, salinidade, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Alcalinidade, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Unidade de Cor (uC). Os valores e os limites de descarte locais COPAM, 2008 [24] são apresentados na Tabela 1. Observa-se que, o efluente secundário apresenta um valor de DQO já abaixo do limite de lançamento, mas com uma coloração ainda elevada e que necessita de um tratamento terciário para se adequar aos parâmetros estabelecidos. O efluente bruto, que não passou pelo sistema de tratamento por lodos ativados da ETE, apresenta valores de pH, DQO e Unidade de Cor (uC) muito acima do limite de lançamento. Assim, com a finalidade de melhorar a qualidade do efluente foram realizadas três aplicações consecutivas do material fotocatalizador (1,5Ag-TiO₂-Fe15) no efluente e os parâmetros avaliados ao final de cada aplicação.

Tabela 1. Parâmetros dos efluentes têxteis bruto e secundário e os limites locais de descarte.

Parâmetro	Efluente Secundário	Efluente Bruto	Limite de lançamento (COPAM / CERH-MG, 2008)
pH	8,39	9,61	6,0-9,0
Potencial (mV)	-58,83	-135,60	-
Condutância (Ms cm ⁻¹)	2,26	1692,00	-
Salinidade (mg L ⁻¹)	1,00	0,70	-
SDT (mg L ⁻¹)	2253,33	1610,67	-
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	229,13	800,67	-
DQO (mg L ⁻¹)	67,0	660	250
Cor pH 8,39 (uC)	430	1224	75

3.2 Caracterização do catalisador

3.2.1 Espectroscopia por Difração de Raios-X

Os difratogramas dos catalisadores do Óxido de ferro (A), TiO₂ (B), Ag-TiO₂ (C), composto Ag-TiO₂-Fe (D) após cada etapa da síntese são mostrados na Figura 2. Com relação ao difratograma do óxido de ferro (Figura 2A), é possível observar picos característicos da fase magnetita (Fe₃O₄) em 30,1°, 35,4°, 43,1°, 53,4°, 57,0° e 62,5°, sendo correspondente respectivamente aos planos de difração (220), (311), (400), (422), (511) e (440) [25]. Pode-se observar na Figura 2B, os picos referentes as fases rutilo (JCPDS No. 21-1276) e anatásio (JCPDS No. 21-1272). Em 25°, 38°, 48°, 54°, 55°, 63° e 70° correspondendo aos planos: (101), (004), (200), (105), (211), (204) e (215), respectivamente, para o anastásio e, em 28° e 37° temos (110) e (101) para a fase rutilo [26][27]. Na Figura 2C, mostra para a prata um pico característico Ag (111) (JCPDS No.89-3081) em 38° que é sobreposto pelo pico do rutilo. Isto também pode ser observado em 38° com o plano cúbico de Ag₂O (220) (JCPDS 04-0783) [28][29]. É possível observar uma diminuição na intensidade dos picos relacionados ao TiO₂ a partir da incorporação dos outros componentes. Por consequência da baixa intensidade obtida pelo difratograma do óxido de ferro, grande parte de seus picos estão sobrepostos pelos picos do titânio. O único pico referente ao óxido de ferro que pode ser observado foi o pico de 35°, na Figura 2-D.

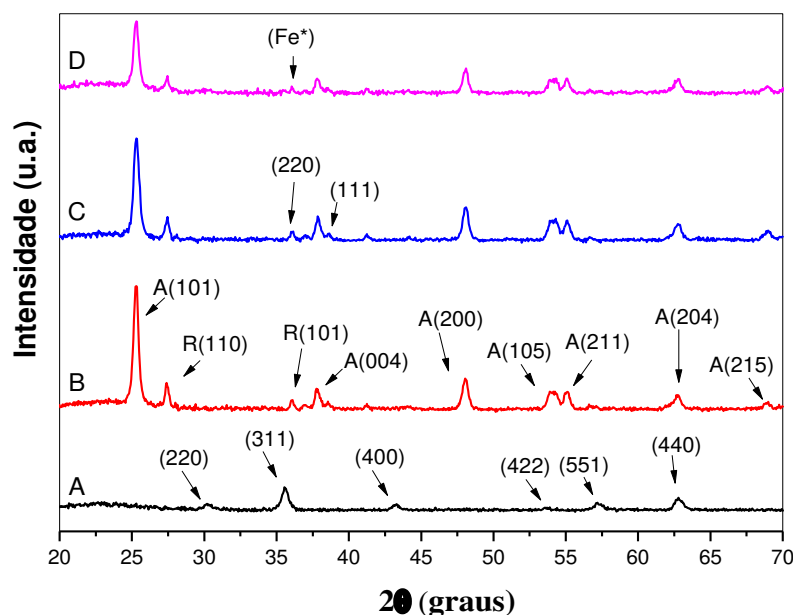


Figura 2 Difratogramas de Raios-X. Óxido de ferro (A), TiO_2 (B), Ag-TiO_2 (C), compósito $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D)

3.2.2 Espectroscopia Infravermelho

Para compreender os vários grupos funcionais na superfície do compósito, foram realizados espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para o óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C), $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D), apresentados na Figura 3. No difratograma do TiO_2 , na Figura 3-B, observa-se a presença de bandas em 3427 e 1586 cm^{-1} , referente à ligação de absorção de moléculas de água e Ti-OH , respectivamente. O ombro observado a 650 cm^{-1} , é atribuído à ligação Ti-O-Ti e vibrações de ligações O-Ti-O [30]. No difratograma do óxido de ferro (Figura 3A), observa-se uma banda entre 500 e 750 , relacionadas à vibração Fe-O , que ocorre em 554 e 626 cm^{-1} . Essa banda encontra-se na região característica da vibração O-Ti-O e, conseqüentemente, não pode ser distinguida na Figura 3D.[31]

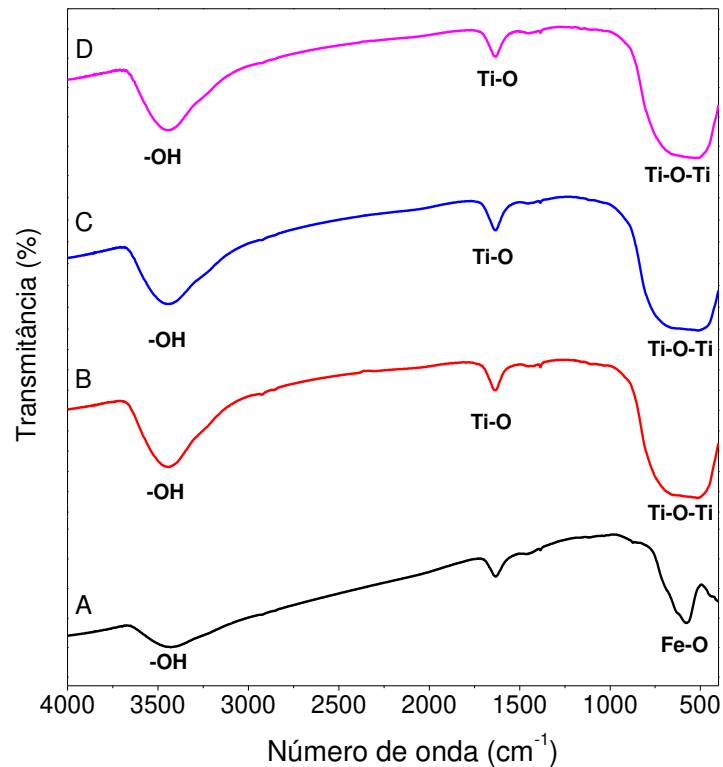


Figura 3. Espectroscopia Infravermelho. Óxido de ferro (A), TiO_2 (B), Ag-TiO_2 (C), compósito $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D)

3.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 4 apresenta o espectro Raman entre 0 e 1000 cm^{-1} para o óxido de ferro (A), TiO_2 (B), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (C), $\text{Fe-TiO}_2\text{-Ag}$ (D).

O espectro do óxido de ferro (Figura 4A), apresenta bandas características, referentes à hematita em $225, 247, 292, 411$ e 496 cm^{-1} [32], essas bandas estão um pouco deslocadas com relação as bandas características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mas, é possível observar uma banda em 690 cm^{-1} que representa a sobreposição das bandas da magnetita em 670 cm^{-1} e maghemita em 720 cm^{-1} [25]. No espectro do TiO_2 (Figura 4B), podem ser observadas bandas em $645, 523, 400$ e 150 cm^{-1} que são típicas para TiO_2 anastásio [33] e a banda em 440 cm^{-1} , característica do TiO_2 rutilo [34]. No espectro da Figura 3C é possível observar que a adição Ag diminuiu as bandas do TiO_2 , além do aparecimento de uma banda em 97 cm^{-1} , que se junta à banda do Titânio em 150 cm^{-1} , essa nova banda de Ag é correspondente a um modo de vibração da rede Ag [33]. Observa-se na Figura 4D que a banda em 670 cm^{-1} do óxido de ferro sofreu um deslocamento ao ser associado com o titânio e a prata [35].

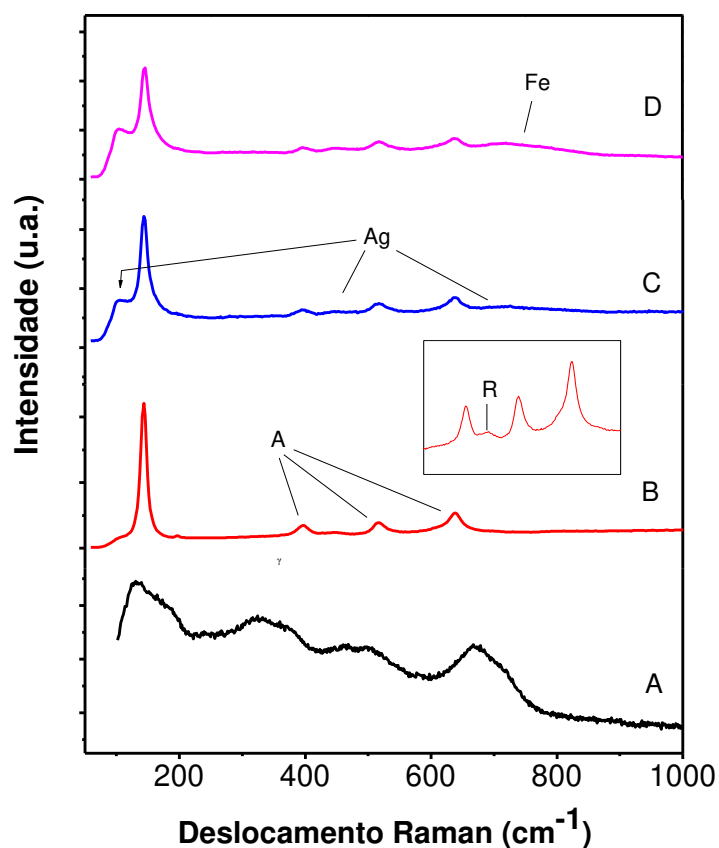


Figura 4. Espalhamento Raman. Óxido de ferro (A), do TiO_2 (B), Ag-TiO_2 (C), $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (D)

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) estão apresentadas na Figura 4 e foram empregadas para avaliar a forma e topografia do composto magnético $1,5\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}_{15}$. Os resultados obtidos mostram que os agregados $\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}$ (Figura 5-B) são maiores que o TiO_2 puro (Figura 5-A), logo, pode-se concluir que a deposição de 1,5% de prata e 15% de ferro são suficientes e eficazes para alterar a morfologia do TiO_2 [36]. De acordo com a análise qualitativa de EDS apresentada na Figura 5-C, foi possível confirmar a presença dos elementos no composto, comprovando que a prata e o ferro permaneceram na estrutura do material após a síntese.

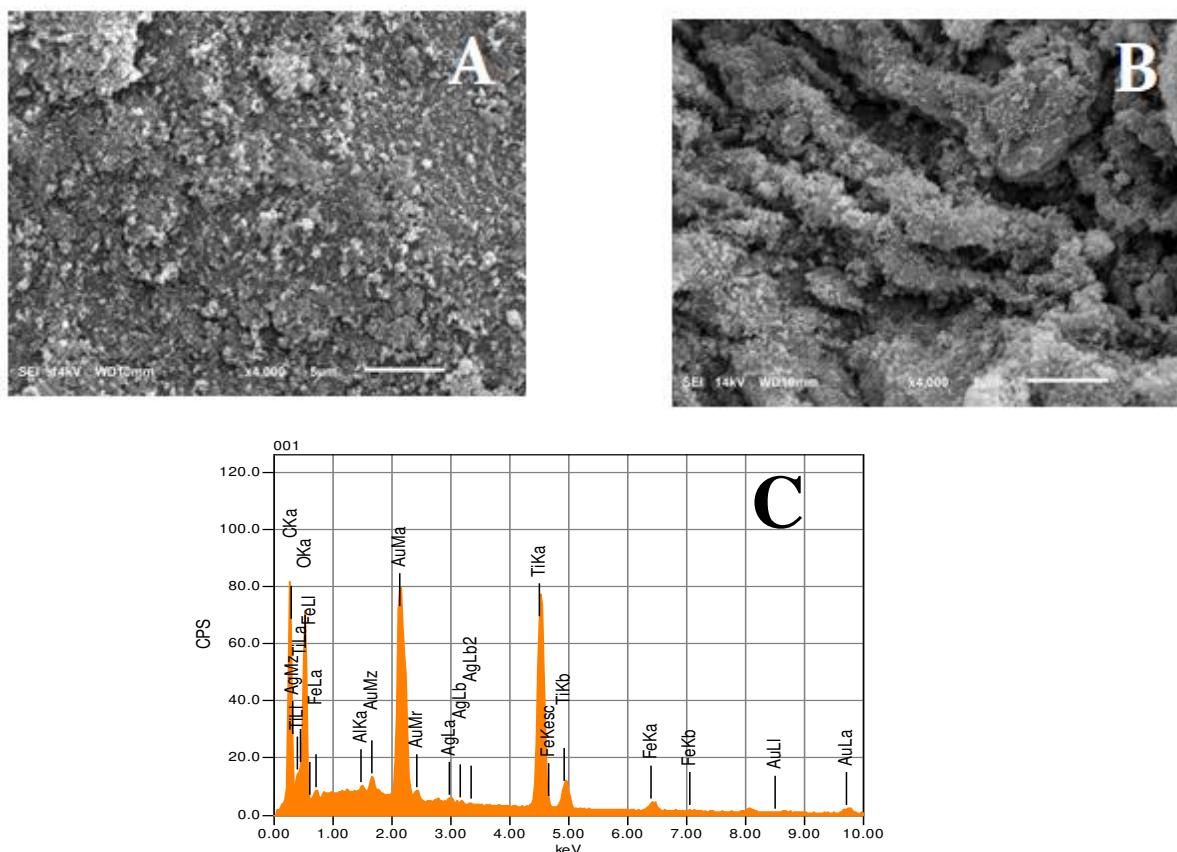


Figura 5. Micrografias. TiO₂ (A) 1,5Ag-TiO₂-Fe15 (B)
Espectroscopia de energia dispersiva para 1,5Ag-TiO₂-Fe15 (C)

3.3 Atividade fotocatalítica

3.3.1 Estudo de diferentes materiais

A quantidade de ferro e prata incorporados na superfície do TiO₂ podem afetar significativamente a atividade fotocatalítica do material, logo, é de extrema importância avaliar diferentes quantidades destes metais incorporados ao TiO₂. A Figura 6A mostra os resultados obtidos para as quantidades de 0,0, 5,0, 10,0 e 15,0% (m/m) de Ferro no material Fe-TiO₂-Ag. Verifica-se que o compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 proporcionou o melhor desempenho fotocatalítico para a remoção de cor do efluente secundário, com uma eficiência na remoção de cor de 97% em 45 minutos de reação. Isso se deve ao fato de que, a incorporação de Fe ao TiO₂ diminui a energia de *bandgap* do material, reduzindo assim a lacuna entre a banda de valência e a banda de condução, por tanto, ocorre um aumento da eficiência de absorção da luz visível [37]. Por outro lado, ao aumentar a quantidade de Fe incorporada ao material, verifica-se uma diminuição na eficiência fotocatalítica do compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15, que removeu 70% da cor do efluente em 45 minutos

de reação. O aumento do teor de dopante, a recombinação de pares elétron/buraco é facilitada, pois, a alta concentração de ferro pode ocupar sítios ativos presentes no fotocatalisador, o que pode levar a uma diminuição da área de superfície e, por consequência, uma diminuição na atividade fotocatalítica. [38]. O aumento no teor de Ferro no compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15, também resulta em uma densa distribuição sobre a superfície do TiO₂, o que pode causar um efeito de blindagem, bloqueando a superfície do catalisador à irradiação de luz [39]. Portanto, a proporção de 15% (m/m) de óxido de ferro no Ag-TiO₂-Fe15 foi escolhida para os estudos posteriores pois apresenta a maior eficiência fotocatalítica.

Os resultados para as quantidades estudadas de 0,0, 0,5, 1,5, 3,3 e 6,0% (m/m) de Prata adicionada ao compósito Ag-TiO₂-Fe (Figura 6B) mostram que a fotólise foi responsável pela remoção de 58% da remoção de cor do efluente em 240min. O TiO₂ teve uma eficiência de 95% ao final dos 240 mim. É possível observar um aumento da eficiência de acordo com a quantidade de Prata incorporada ao material. O compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15, contendo a proporção de 1,5% (m/m) de Prata incorporada, proporcionou o melhor desempenho fotocatalítico com uma eficiência de 99% na remoção de cor do efluente em 120 minutos de reação. Isso se deve ao fato de as nanopartículas de prata diminuírem a taxa de recombinação elétron/buraco, que resultam em reações fotocatalíticas mais fortes. Além disso, a prata possibilita uma diminuição na energia de *bandgap*, assim, é necessária uma menor energia para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução e, conseqüentemente, estende-se a absorção de luz do compósito para comprimentos de onda maiores, tornando possível a foto-oxidação em comprimentos de onda na região do visível [40]. Uma redução dessa eficiência pode ser observada nas proporções de 3,3 e 6,0% (m/m) de prata, isso ocorre, pois, o recobrimento em excesso pela prata na superfície do material impede o contato entre o TiO₂ e material a ser degradado, causando um efeito de blindagem [40]. Além disso, o material com uma proporção maior de Ag deixa a solução com uma coloração mais escura e aumenta sua turbidez, logo, a absorção de luz pelo material é dificultada, reduzindo a eficiência fotocatalítica do material. Foi avaliada a calcinação do compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15* e os resultados obtidos foram muito semelhantes com o material não calcinado. Assim, a proporção de 1,5% (m/m) de prata no 1,5-Ag-TiO₂-Fe-10 foi escolhida para os estudos posteriores.

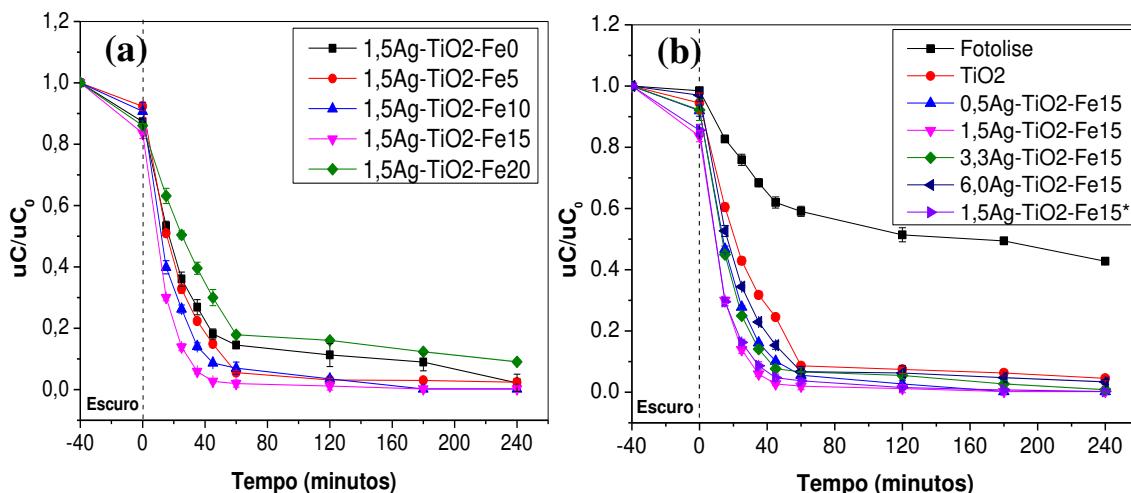


Figura 6. Atividade fotocatalítica dos compósitos com diferentes quantidades de (a) óxido de ferro (b) Prata, na foto-oxidação do efluente secundário. Condições experimentais: Unidade de cor inicial 430 uC; pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L⁻¹.

3.3.2 Efeito da dose do catalisador

A dosagem do catalisador também é um parâmetro importante para avaliar a eficiência do processo de foto-oxidação. A Figura 7 apresenta a avaliação das doses do compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 nas proporções: 0,10, 0,25, 0,35 e 0,50 g L⁻¹. É possível observar que o aumento da dosagem do fotocatalisador proporcionou um crescimento na remoção de cor do efluente secundário da indústria têxtil, obtendo uma maior eficiência com a dose de 0,35 g L⁻¹ do material, com uma remoção da cor do efluente de 99% em 120 minutos de reação. Nesse caso, o aumento do desempenho se deve ao fato de possuir mais áreas de superfície ativas disponíveis para a degradação do efluente, além de uma maior quantidade de radicais oxidativos gerados como resultado da maior concentração de elétrons e lacunas [42]. Com uma dose do catalisador de 0,50 g L⁻¹, houve uma queda na eficiência do compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15, com uma remoção de cor de 94% em 120 min de reação. Isso ocorre pois, com o excesso de material, a solução se torna turva e escura, portanto, inibe a penetração de luz UV no efluente necessárias para que a reação continue e, como consequência, há uma queda na eficiência de remoção de cor [43].

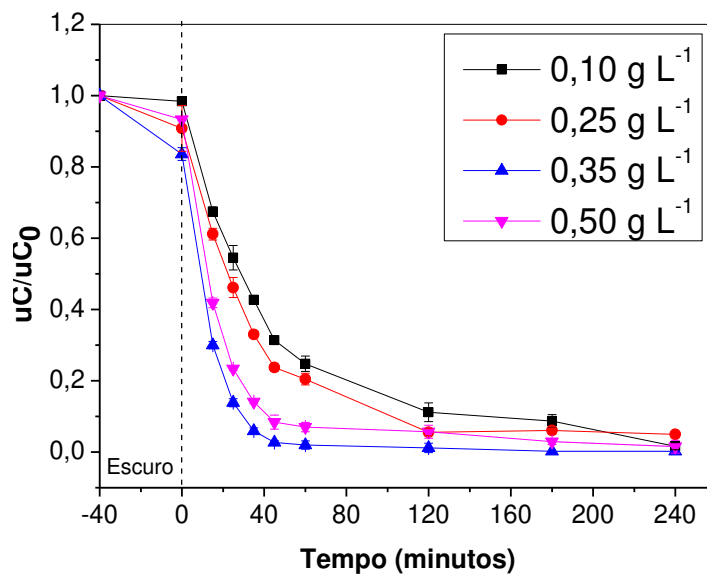


Figura 7. Efeito da variação da dose do fotocatalisador 1,5Ag-TiO₂-Fe15 na foto-oxidação do efluente secundário. Condições experimentais: Unidade de cor inicial 430 uC; pH 8,39..

3.3.3 Efeito do pH

O efeito do pH foi avaliado na remoção de cor do efluente secundário, conforme mostrado na Figura 8. Os estudos de remoção de cor pelo compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 foram realizados no intervalo de pH 4 a 10. Observa-se que no pH natural do efluente (pH = 8,39) a remoção de cor foi de 97% nos primeiros 45 minutos. Neste mesmo intervalo de tempo, a remoção de cor para o pH 4 e 10 foi de 95% e 81%, respectivamente. A eficiência de remoção de cor alcançou o valor acima de 96% para todos os valores de pH em 240 minutos. Assim o fotocatalisador (1,5Ag-TiO₂-Fe15) mostrou-se eficiente na remoção de cor no intervalo de tempo de 240 minutos para todos os valores de pH estudados.

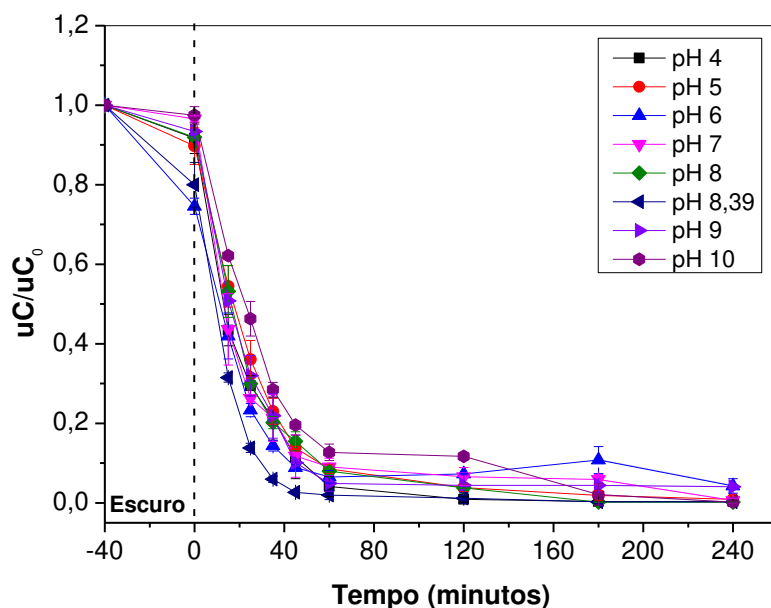
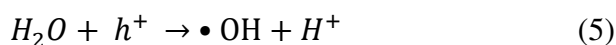
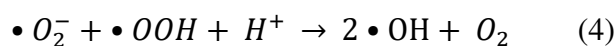
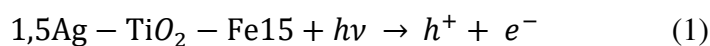
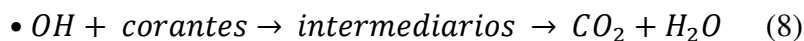
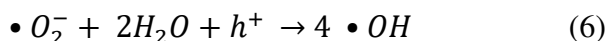


Figura 8. Efeito da variação da dose do pH na foto-oxidação do efluente secundário. Condições experimentais: Unidade de cor inicial 430 uC; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L⁻¹.

A Figura 9 mostra os valores de Potencial Zeta para o TiO₂, Óxido de Ferro, Ag-TiO₂ e 1,5Ag-TiO₂-Fe15. Os valores de ponto de carga zero (PH_{PCZ}) foram de 6,80, 6,24, 5,75 e 5,64 para o TiO₂, Óxido de Ferro, Ag-TiO₂ e 1,5Ag-TiO₂-Fe15, respectivamente. O valor de 5,64 para o PH_{PCZ} do 1,5Ag-TiO₂-Fe15 indica que em valores de pH < pH_{PCZ} a superfície do fotocatalisador é carregada positivamente e para valores de pH > pH_{PCZ} é carregada negativamente. A carga superficial do composto com a variação do pH não afetou a remoção de cor do efluente. Assim a interação eletrostática entre os compostos orgânicos que geram a cor no efluente e o fotocatalisador (1,5Ag-TiO₂-Fe15) não deve influenciar no processo de foto-oxidação. Uma das formas de acontecer o processo de foto-oxidação é através de radicais formados pela captura de elétrons foto-gerados [44][45], conforme mostrados nas equações:





O semicondutor é caracterizado por possuir uma banda de valência (BV) e banda de condução (BC) e, a região entre elas é chamada *bandgap*. A absorção de fótons que possuem uma energia superior à energia de *bandgap* podem resultar na excitação de elétrons presentes na VB para a BC, gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência. Os radicais hidroxila são formados pela banda de valência (5), enquanto o elétron da banda de condução reduz o oxigênio reduz o oxigênio adsorvido pelo fotocatalizador em $\bullet O_2^-$, (2) podendo ser protonado para a formação de radicais peroxila, ($\bullet OOH$), (3) e então gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$) (4) [44][46]. O melhor resultado em 8,39 pode indicar a presença de hidroxilas no efluente pelo pH básico, produzindo mais $\bullet OH$ (7) e facilitando a mineralização dos corantes presentes no efluente (8) [47]. Em valores de pH mais elevados, a queda na eficiência pode se dar pela presença do íon carbonato característicos de águas residuais, estes são eliminadores eficazes de $\bullet OH$ e estão presentes em meios alcalinos [48]. Sendo assim, o pH 8,39, natural do efluente, foi o valor escolhido como o pH ótimo para a aplicação do material, não sendo necessário o ajuste do pH, diminuindo os custos e facilitando a aplicação do material na indústria.

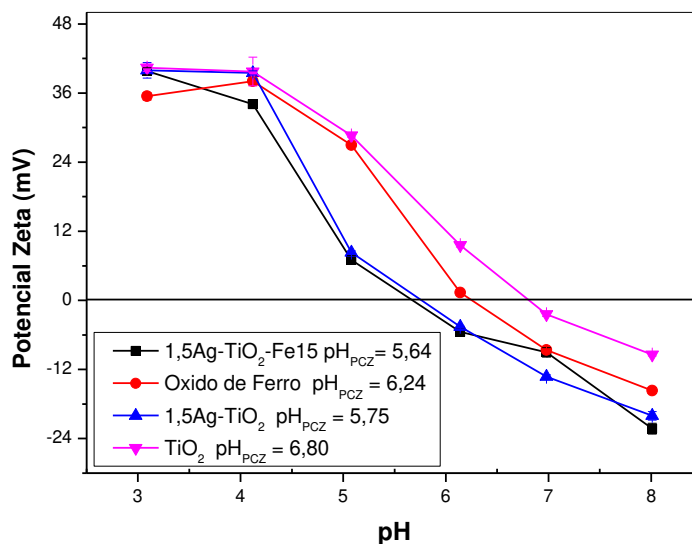


Figura 9. Medidas de Potencial Zeta para os compósitos.

3.3.4 Eficiência fotocatalítica do 1,5Ag-TiO₂-Fe15

A Figura 10 mostra os estudos de foto-oxidação do efluente utilizando o 1,5Ag-TiO₂-Fe15. Observa-se que o 1,5Ag-TiO₂-Fe15, quando mantido na ausência de luz remove de cerca de 23% devido ao processo de adsorção. Observa-se que o processo de adsorção alcança o equilíbrio após um tempo de 40 minutos. O tempo necessário para adsorção (40 minutos) foi mantido para todos os experimentos, sendo que após este tempo o material permaneceu sob radiação. Na presença de radiação o 1,5Ag-TiO₂-Fe15 removeu 97% de cor do efluente em 45 minutos. As nanopartículas de TiO₂ apresentaram uma remoção de 76% de cor do efluente em 45 minutos. O compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 adequa a cor do efluente ao parâmetro de lançamento de 75 uC antes dos primeiros 25 minutos de reação e pode ser facilmente removido da solução aquosa por magnetização. A geração de radicais •OH pelo compósito foi avaliada na presença e na ausência de uma solução de isopropanol (IPA) 0,1 mol L⁻¹, que sequestra os •OH gerados durante o processo fotocatalítico [49]. O compósito na presença de IPA teve uma diminuição de cerca de 55% na sua eficiência de remoção de cor. Assim pode-se concluir que grande parte da remoção de cor do efluente se deve a formação de radicais hidroxila.

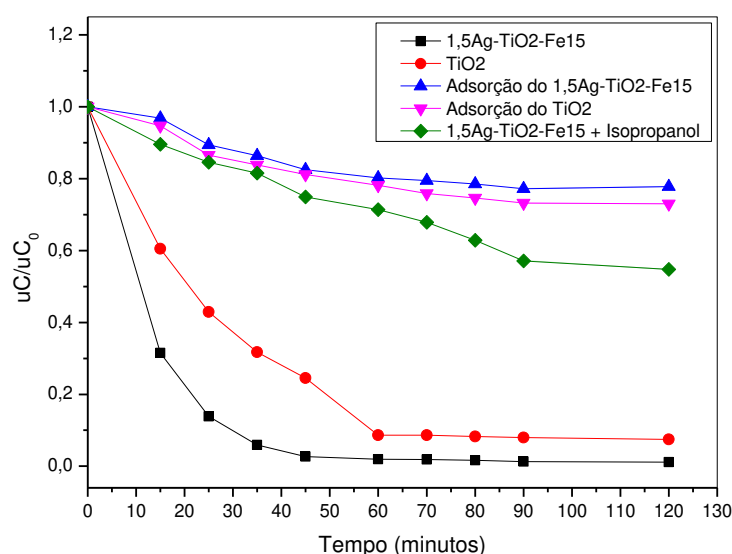


Figura 10. Adsorção e atividade fotocatalítica dos materiais 1,5Ag-TiO₂-Fe15 e TiO₂ e aplicação do material 1,5Ag-TiO₂-Fe15 contendo 0,1 mol L⁻¹ de IPA. Condições experimentais: Cor inicial 430 U_c; pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L⁻¹

3.3.5 Cinética de fotodegradação

As reações fotocatalíticas heterogêneas podem ser descritas pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) mostrado na equação (7) [50]:

$$r = -\frac{duC}{dt} = K_r \frac{K_{ad} uC}{1 + K_{ad} uC} \quad (7)$$

Onde r é a taxa de degradação em ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$), t o tempo em minutos, uC a unidade de cor, K_r é a constante da velocidade intrínseca e K_{ad} a constante de equilíbrio de adsorção.

Quando a constante de adsorção é fraca ou a concentração é baixa, o fator $K_{ad}uC$ se torna negligenciável e o modelo fica reduzido à equação (2) [51]:

$$\ln \frac{uC_0}{uC} = K_{app} t \quad (8)$$

Onde uC_0 é a unidade de cor inicial após decorridos o tempo inicial de adsorção no escuro ($t = 40$ min) e K_{app} é a constante de velocidade aparente ($K_{app} = k_r K_{ad}$). A plotagem de $\ln(uC_0/uC)$ versus tempo (t) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente (K_{app}) (Figura 11). O tempo de meia-vida, tempo no qual $C = 0,5C_0$, é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de pseudoprimeira ordem [52]. Assim, para cinética de pseudoprimeira ordem, o tempo de meia-vida pode ser calculado pela Equação 3.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (9)$$

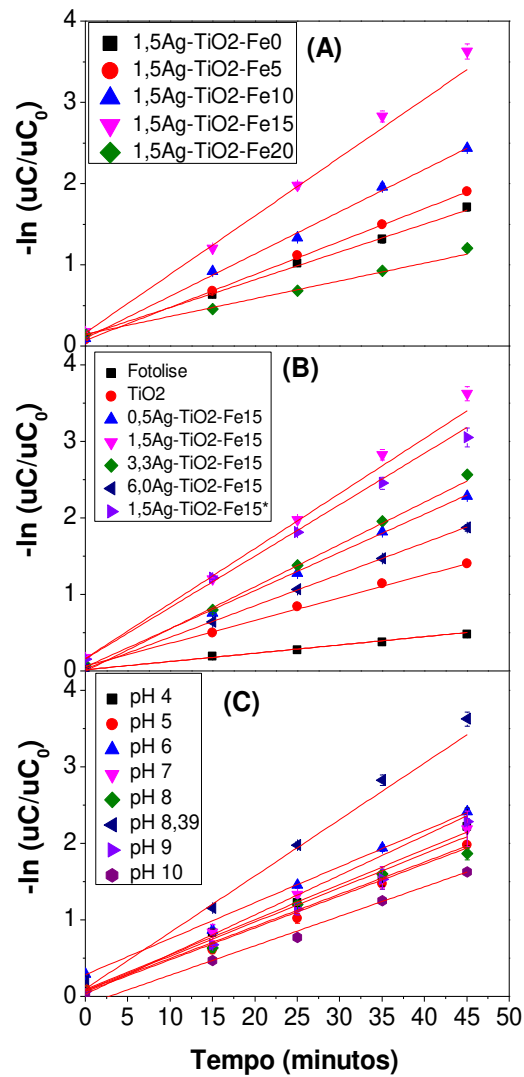


Figura 11. Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem para estimar os coeficientes de Langmuir-Hinshelwood para remoção de cor no efluente secundário. Remoções de cor: (a) com diferentes materiais variando as proporções de ferro, (b) com diferentes materiais variando as proporções de prata, (c) em diferentes níveis de pH utilizando o catalisador 1,5Ag-TiO₂-Fe15. Condições experimentais: Cor inicial 430 uC; pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L⁻¹, temperatura 25°C ± 2

Tabela 2 Constantes de taxa aparente de Langmuir-Hinshelwood (K_{app}), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para a fotodegradação de cor do efluente secundário em diferentes materiais, medido por espectroscopia UV-Vis

	UV-Vis		
	K_{ap}	$t_{1/2}$ (min)	R^2
1,5Ag-TiO ₂	0,0342	20,25	0,999
1,5Ag-TiO ₂ -Fe5	0,0405	17,10	0,999
1,5Ag-TiO ₂ -Fe10	0,0520	13,33	0,999
1,5Ag-TiO ₂ -Fe15	0,0719	9,63	0,996
1,5Ag-TiO ₂ -Fe20	0,0218	31,69	0,997
Fotólise	0,0108	64,00	0,993
TiO ₂	0,0297	23,33	0,999
0,5Ag-TiO ₂ -Fe15	0,0499	13,88	0,998
3,3Ag-TiO ₂ -Fe15	0,0552	12,55	0,994
6,0Ag-TiO ₂ -Fe15	0,0411	16,83	0,999
1,5Ag-TiO ₂ -Fe15*	0,0672	10,31	0,998

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta-visível

Tabela 3 Constantes de taxa aparente de Langmuir-Hinshelwood (K_{app}), meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de determinação (R^2) para a fotodegradação de cor do efluente secundário em diferentes pHs, medido por espectroscopia UV-Vis

Ph	UV-Vis		
	K_{ap} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
4,00	0,04980	13,92	0,996
5,00	0,03377	20,53	0,976
6,00	0,03377	20,53	0,976
7,00	0,05138	13,49	0,996
8,00	0,04373	15,85	0,997
8,39	0,07196	9,63	0,996
9,00	0,04303	16,11	0,99
10,00	0,03313	20,92	0,999

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta-visível

Os dados cinéticos para os resultados de fotodegradação com diferentes materiais variando as proporções de ferro (Figura 11-A), diferentes materiais variando as proporções de prata (Figura 11-B) e em diferentes níveis de pH (Figura 11-C) foram bem ajustados utilizando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, com coeficientes de determinação $R^2 > 0,97$. Os valores das constantes de velocidade aparente (K_{app}), dos tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) e dos coeficientes de determinação (R^2) foram apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Nas Figuras 11-A e 11-B observa-se que, ao incorporar Ag e Fe no material, as taxas apresentaram melhores resultados para a cinética de fotodegradação de cor no efluente secundário se comparados aos resultados do TiO_2 . A velocidade aparente da reação dada por K_{app} aumentou 2,44 vezes entre os materiais TiO_2 ($K_{app} = 0,02971 \text{ mim}^{-1}$) e o $1,5Ag-TiO_2-Fe15$ ($K_{app} = 0,07196 \text{ mim}^{-1}$) e uma redução no tempo de meia-vida de 23,33 mim para 9,63 mim, respectivamente, sendo assim, a fotodegradação do material $1,5Ag-TiO_2-Fe15$ no efluente secundário, torna possível tratar um volume 2,44 vezes maior se utilizado um tempo correspondente a fotodegradação do TiO_2 . Portanto, o catalisador $1,5Ag-TiO_2-Fe15$ se mostrou um material com desempenho cinético satisfatório e com potencial para tratar e adequar o efluente secundário, quanto a unidade de cor, dentro dos limites de descarte local [24].

Na Figura 11-C, observa-se que o pH natural do efluente, 8,39 obteve um melhor desempenho se comparado aos efluentes que receberam os ajustes nos valores de pH, a velocidade aparente da reação aumentou 1,44 vezes entre o pH mais ácido (pH 4) ($K_{app} = 0,04980$) e 2,17 vezes entre o pH mais básico (pH 10) ($K_{app} = 0,03313$) se comparados ao pH natural do efluente (pH = 8,39), com um tempo de meia vida de 13,92 minutos para o pH 4 e 20,93 minutos para pH 10.

3.3.6 Mineralização

A mineralização da matéria orgânica do efluente secundário foi avaliada em função da Demanda química de Oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT), conforme mostrado na Figura 12. O $1,5Ag-TiO_2-Fe15$ proporcionou após o tempo de 240 minutos, uma redução de Cor de 100%, enquanto obteve-se uma redução de DQO e COT que foi de 66% e 30%, respectivamente. O efluente secundário apresenta valores de DQO e o COT iniciais de 67,0 mg L^{-1} e 24 mg L^{-1} , respectivamente. Estes valores relativamente baixos obtidos para o efluente após tratamento por lodos ativados na ETE, representam os compostos orgânicos recalcitrantes

mais difíceis de remover por fotodegradação. Portanto, o efluente secundário após os 240 minutos de tratamento obteve os valores de $23,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $16,8 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO e COT, respectivamente. Os radicais hidroxila oxidam rapidamente os grupos cromóforos dos corantes, promovendo à perda de cor, mas para degradar completamente os compostos recalcitrantes torna-se necessário maior concentração de radicais hidroxila, ou maior tempo de reação [53][54][55].

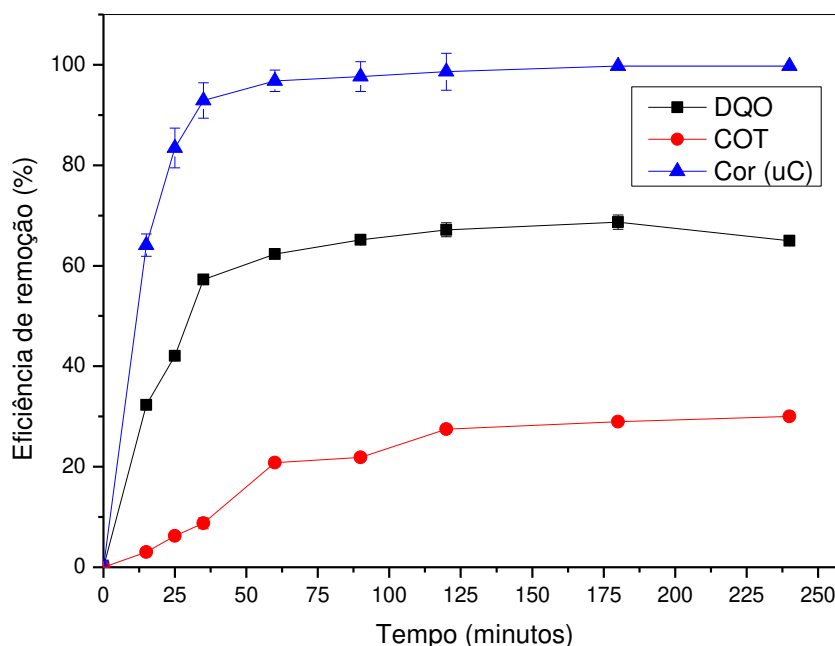


Figura 12. Eficiência de remoção dos parâmetros de Cor, DQO e COT para o efluente secundário utilizando fotocatalise. DQO inicial 67 mg L^{-1} , COT inicial de 24 mg L^{-1} pH 8,39; dosagem do fotocatalisador $0,35 \text{ g L}^{-1}$

3.3.7 Reuso

Para efeito de aplicação prática, é essencial avaliar a reutilização e estabilidade do fotocatalisador. O compósito foi submetido a 5 ciclos de reutilização, mantendo em cada ciclo todos os parâmetros constantes. Cada ciclo foi conduzido por 4 horas, sendo que, após cada ciclo, o catalisador foi removido da solução por magnetização, lavado com água deionizada e seco em estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. No final de cada ciclo determinou-se a eficiência de remoção de cor e DQO. A Figura 13 mostra os resultados obtidos em cada ciclo de reutilização. Observa-se que do primeiro ao quinto ciclo obteve-se uma remoção de cor de 99%, 99%, 98%, 95% e 93%, respectivamente. A remoção de DQO do primeiro ao quinto ciclo foi de 63%, 52%, 56%, 55% e 40%, respectivamente. Assim pode-se concluir que o material possuiu boa atividade

fotocatalítica na remoção de cor e de DQO mesmo após 5 ciclos de reuso. Afim de verificar se a estrutura do material se mantém após reutilização, foi realizada uma análise de Difração de Raio X com o material inicial e após a quinto ciclo, conforme mostrado na Figura 14. Observa-se que os picos característicos do material se mantiveram praticamente constantes, indicando que mesmo após os cinco ciclos de reutilização, o material se mantinha com a sua estrutura original.

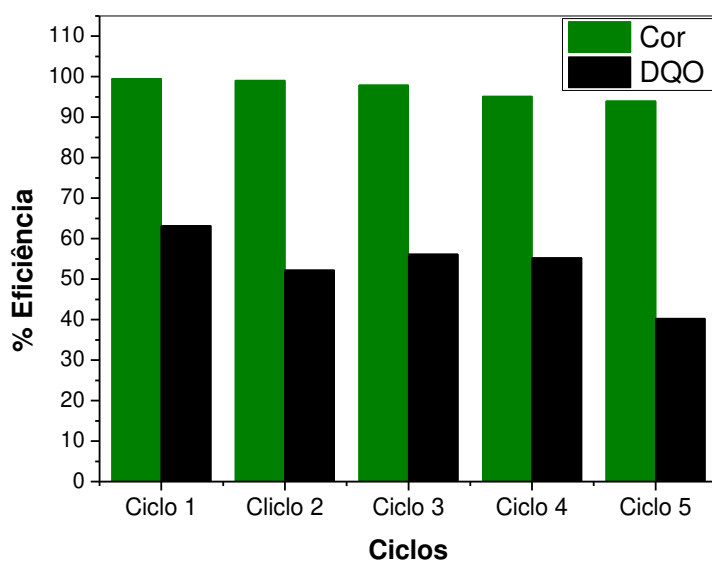


Figura 13. Desempenho do 1,5Ag-TiO₂-Fe15 em cinco ciclos consecutivos de foto-oxidação. Condições experimentais: Cor inicial 430 uC; DQO inicial 67 mg L⁻¹ pH 8,39; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L⁻¹

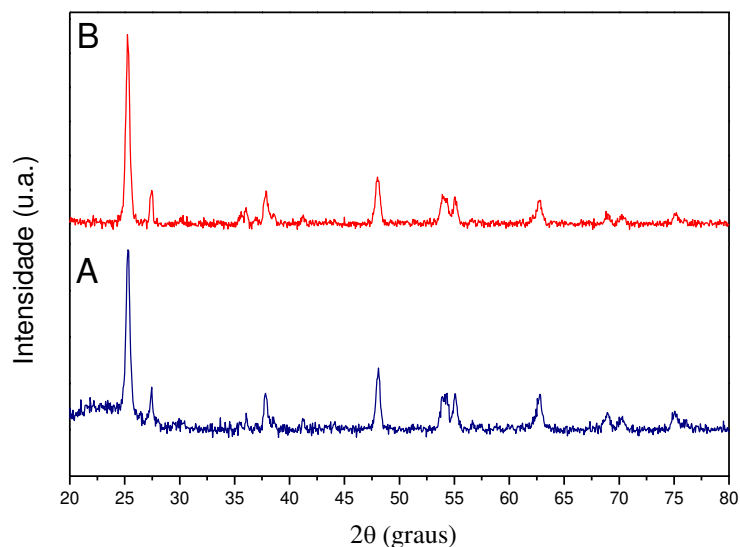


Figura 14. Difração Raio-X para o material (A) 1,5Ag-TiO₂-Fe15 (B) o mesmo material após 5 ciclos de reuso

3.4 Aplicação do compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 no efluente bruto

O 1,5Ag-TiO₂-Fe15 foi avaliado na remoção de cor e DQO ao ser aplicado no efluente bruto. Observa-se na Figura 15 que o compósito remove 16% e 52% de cor e DQO do efluente bruto após 240 minutos, respectivamente. O compósito foi removido por magnetização do efluente tratado e um nova dose (0,35 g L⁻¹) aplicada. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. Observa-se na Figura 15 que a cor do efluente bruto inicial é de 1224 uC e na terceira aplicação diminui para 389 uC, ou seja, obteve-se uma remoção de 68% quando comparada a inicial. O efluente bruto possui uma DQO inicial de 660 mg L⁻¹ e na terceira aplicação decaiu para 267 mg L⁻¹, obtendo-se uma remoção de 59% quando comparado ao inicial. Pode concluir que as aplicações consecutivas do compósito melhoram a qualidade do efluente bruto, podendo ser tratado com um tempo de residência menor na ETE da indústria têxtil. Isto irá diminuir consideravelmente o custo e tempo necessário para obter o efluente em condições adequadas para reutilização ou descarte.

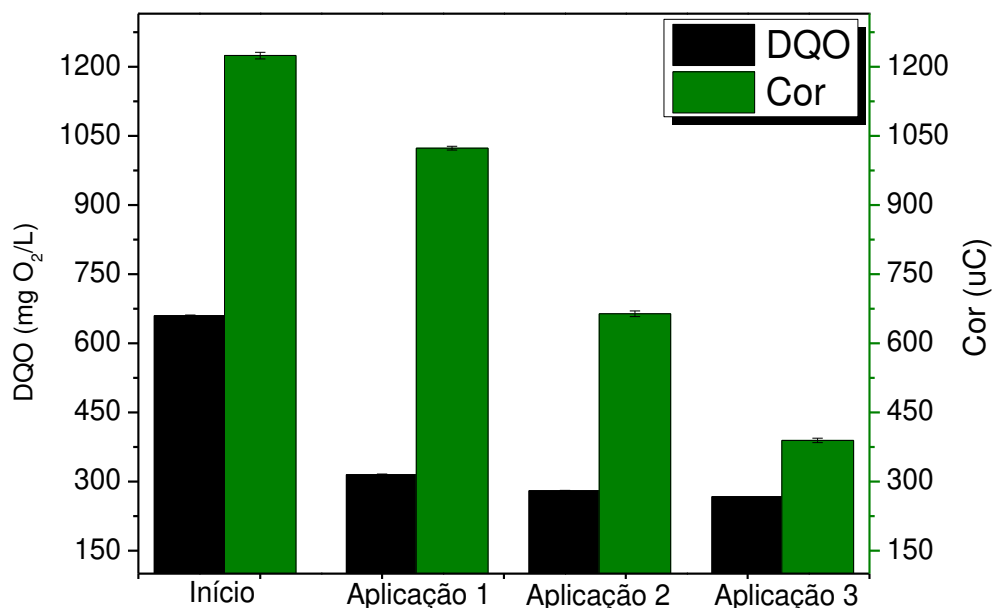


Figura 15. Desempenho do 1,5-AgTiO₂-Fe15 em três aplicações consecutivas de foto-oxidação no efluente bruto da indústria têxtil. Condições experimentais: Cor inicial 1224 uC; DQO inicial 660 mg L⁻¹; pH 9,61; dosagem do fotocatalisador 0,35 g L⁻¹

4 Conclusão

O fotocatalisador recuperável magneticamente 1,5Ag-TiO₂-Fe15 foi sintetizado com sucesso neste trabalho. O material foi otimizado para a remoção de cor do efluente secundário utilizando luz UV-Vis e apresentou alta atividade fotocatalítica. O fotocatalisador 1,5Ag-TiO₂-Fe15 foi responsável pela fotodegradação de aproximadamente 100% da cor inicial do efluente de 430 uC nos primeiros 60 min de reação, já adequando ao parâmetro de lançamento de 75 uC antes dos primeiros 25 minutos de reação. O novo compósito removeu 66% da DQO inicial do efluente secundário e 30% do COT inicial, ao final de 4 horas de estudo. O novo compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 mostrou uma eficiência e velocidade de reação maior do que o TiO₂. Isso se deve a presença da prata e do óxido de ferro que, diminuem a energia de *bandgap* do TiO₂ e a diminuem nas taxas de recombinação de pares elétrons/buraco. O compósito 1,5Ag-TiO₂-Fe15 mostrou boa estabilidade ao final de 5 ciclos de reuso, com uma remoção de cor em cada ciclo de 99%, 99%, 98%, 95% e 93%, respectivamente, e uma remoção da DQO em cada ciclo de 63%, 52%, 56%, 55% e 40%, respectivamente, mostrando boa aplicabilidade em 5 ciclos de reutilização sem perda considerável da atividade fotocatalítica. Além disso, o óxido de ferro

torna o fotocatalisador magnético de modo que seja facilmente separado da solução através de um campo magnético externo.

O 1,5Ag-TiO₂-Fe15 foi aplicado 3 vezes consecutivas no efluente bruto e obteve uma remoção de 68% da cor inicial do efluente de 1224 uC, descaindo para 389 uC e 59% da DQO inicial de 660 mg L⁻¹, decaindo para 267 mg L⁻¹. Desse modo o catalisador 1,5Ag-TiO₂-Fe15 mostrou-se promissor para aplicação no tratamento de efluentes reais de indústria têxtil.

5 Referências Bibliográficas

- [1] KISHOR, R. *et al.* **Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 2, p. 105012, 2021.
- [2] KANT, R. **Textile dyeing industry an environmental hazard.** Natural Science, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.
- [3] AKERDI, A. G. *et al.* **Photocatalytic discoloration of Acid Red 14 aqueous solution using titania nanoparticles immobilized on graphene oxide fabricated plate.** Chemosphere, v. 159, p. 293–299, 2016.
- [4] LI, Z. *et al.* **Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations.** Chemical Engineering Journal, v. 388, p. 124263, 15 maio 2020.
- [5] CELIK, S. *et al.* **Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination.** Journal of Water Process Engineering, v. 39, n. October 2020, p. 101731, 2021.
- [6] AL-MAMUN, M. R. *et al.* **Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 5, 2019.
- [7] JAYALAKSHMI, R.; JEYANTHI, J. **Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalt ferrite-alginate nanocomposite: Performance and mechanism.** Microchemical Journal, v. 145, n. August 2018, p. 791–800, 2019.
- [8] DOTTO, J. *et al.* **Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater.** Journal of Cleaner Production, v. 208, p. 656–665, 2019.
- [9] LUKKA THUYAVAN, Y. *et al.* **Treatment of synthetic textile dye effluent using hybrid adsorptive ultrafiltration mixed matrix membranes.** Chemical Engineering Research and

Design, v. 159, p. 92–104, 2020.

[10] YANG, C. *et al.* **Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane.** Journal of Hazardous Materials, v. 284, p. 50–57, 2015.

[11] AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent.** Chemosphere, v. 55, n. 1, p. 35–43, 2004.

[12] AUGUGLIARO, V. *et al.* **Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 13, n. 3, p. 224–245, 2012.

[13] ROSA, J. M. *et al.* **Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents.** Journal of Cleaner Production, v. 246, 2020.

[14] AMBIGADEVI, J. *et al.* **Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 1, p. 104881, 2021.

[15] CINELLI, G. *et al.* **Photocatalytic degradation of a model textile dye using Carbon-doped titanium dioxide and visible light.** Journal of Water Process Engineering, v. 20, n. August, p. 71–77, 2017.

[16] IBUKUN, O.; JEONG, H. K. **Tailoring titanium dioxide by silver particles for photocatalysis.** Current Applied Physics, v. 20, n. 1, p. 23–28, 2020.

[17] TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. **Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review.** Journal of Alloys and Compounds, v. 509, n. 5, p. 1648–1660, 2011.

[18] MANCUSO, A. *et al.* **Visible light active Fe-Pr co-doped TiO₂ for water pollutants degradation.** Catalysis Today, n. December 2020, 2021.

[19] LIU, S. *et al.* **Efficient removal of radioactive iodide ions from water by three-dimensional Ag₂O-Ag/TiO₂ composites under visible light irradiation.** Journal of Hazardous Materials, v. 284, p. 171–181, 2014.

[20] CHEN, Z. *et al.* **Photocatalytic performance and magnetic separation of TiO₂-functionalized γ -Fe₂O₃, Fe, and Fe/Fe₂O₃ magnetic particles.** Journal of Alloys and Compounds, v. 700, p. 113–121, 2017.

- [21] *APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association – *APHA*, 23th ed., 2017
- [22] F.R. Carvalho, **Redução Fotocatalítica de Cr(VI) e Adsorção do Cr(III) pelo Compósito Magnético Fe-TiO₂-Ag**, Tese Mestr. Da Univ. Fed. Viçosa. (2016)
- [23] T. V. Toledo, C.R. Bellato, R.H. Do Rosário, J. De Oliveira Marques Neto. **Adsorção De Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - Óxido de ferro**. *Quim. Nova*. 34 (2011) 561–567
- [24] COPAM/CERH-MG - **Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais / Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. Deliberação Normativa Conjunta nº 1, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências**. Belo Horizonte, MG. 2005.
- [25] MARQUES NETO, J. O. *et al.* **Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO₂ nanocomposites**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 12, p. 2301–2312, 2017.
- [26] CHENG, X. *et al.* **Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles**. *Solid State Sciences*, v. 99, n. November 2019, p. 106075, 2020.
- [27] VODYANKIN, A. A. *et al.* **Investigating the influence of silver state on electronic properties of Ag/Ag₂O/TiO₂ heterojunctions prepared by photodeposition**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 408, n. November 2020, p. 113091, 2021.
- [28] KULATHUNGA, K. M. S. D. B.; YAN, C. F.; BANDARA, J. **Photocatalytic removal of airborne indoor pollutants by IR illuminated silver coated TiO₂ catalyst: Advantage of one-dimensional TiO₂ nanostructures in IR active photocatalysis**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 590, n. January, p. 124509, 2020.
- [29] DEEKSHITHA; SHETTY K., V. **Solar light active biogenic titanium dioxide embedded silver oxide (AgO/Ag₂O@TiO₂) nanocomposite structures for dye degradation by photocatalysis**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 132, n. October 2020, p. 105923, 2021.
- [30] CHU, A. C. *et al.* **Magnetic Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposites to degrade bisphenol A, one emerging contaminant, under visible and long wavelength UV light irradiation**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105539, 2021.

- [31] MIRANDA, L. D. L. *et al.* **Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye.** *Journal of Environmental Management*, v. 156, p. 225–235, 2015.
- [32] CHOURPA, I. *et al.* **Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy.** *Analyst*, v. 130, n. 10, p. 1395–1403, 2005.
- [33] JAAFAR, N. F. *et al.* **Direct in situ activation of Ag⁰ nanoparticles in synthesis of Ag/TiO₂ and its photoactivity.** *Applied Surface Science*, v. 338, p. 75–84, 2015.
- [34] NOSSOL, A. B. S. *et al.* **Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/Óxido de grafeno.** *Química Nova*, v. 39, n. 6, p. 686–690, 2016.
- [35] Y.-S. Li, J.S. Church, A.L. Woodhead, **Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications.** *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1543–1550.
- [36] RABHI, S. *et al.* **Tuning the photocatalytic activity of TiO₂ by Ag loading: Experimental and modelling studies for the degradation of amlodipine besylate drug.** *Ceramics International*, v. 47, n. 15, p. 21509–21521, 2021.
- [37] BARKHADE, T.; BANERJEE, I. **Optical properties of Fe doped TiO₂ nanocomposites synthesized by sol-gel technique.** *Materials Today: Proceedings*, v. 18, p. 1204–1209, 2019.
- [38] WANG, X. H. *et al.* **Wavelength-Sensitive Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. Iii, p. 6804–6809, 2006.
- [39] ISMAEL, M. **Enhanced photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants from Fe (III) doped TiO₂ nanoparticles.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, p. 103676, 2020.
- [40] ETACHERI, V. *et al.* **Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 25, p. 1–29, 2015.
- [41] LI, J. *et al.* **Photodegradation of benzothiazole ionic liquids catalyzed by titanium dioxide and silver-loaded titanium dioxide.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 5, p. 1397–1404, 2020.
- [42] CHEN, D. *et al.* **Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 268, p. 121725, 2020.
- [43] RAFIQ, A. *et al.* **Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor**

photocatalysts to clean industrial water pollution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 97, p. 111–128, 2021.

[44] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

[45] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** Química Nova, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

[46] AHMED, S. *et al.* **Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review.** Journal of Environmental Management, v. 92, n. 3, p. 311–330, 2011.

[47] HUANG, Z. *et al.* **Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study.** Journal of Hazardous Materials, v. 246–247, p. 70–78, 2013.

[48] KASHIF, N.; OUYANG, F. **Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂.** Journal of Environmental Sciences, v. 21, n. 4, p. 527–533, 2009.

[49] YE, L. *et al.* **Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 142–143, p. 1–7, 2013

[50] MIRSALARI, S. A.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. **CdS–Ag₃PO₄ nano-catalyst: A brief characterization and kinetic study towards methylene blue photodegradation.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 122, n. August 2020, p. 105455, 2021

[51] MEKATEL, H. *et al.* **Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study.** Chemical Engineering Journal, v. 200–202, p. 611–618, 2012.

[52] ALMEIDA, M. F.; BELLATO, C. R.; MOUNTEER, A. H.; *et al.* **Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation.** Applied Surface Science, v. 357, p. 1765–1775, 2015. Elsevier B.V.

[53] BYBERG, R.; COBB, J.; MARTIN, L. D.; THOMPSON, R. W.; CAMESANO, T. A.; ZAHRAA, O.; PONS, M. N. **Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure.** Environmental Science and Pollution Research, v. 20, n. 6, p. 3570–3581, 2013

- [54] SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. M. **Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 77, n. 1–2, p. 1–11, 2007
- [55] WANG, Y. **Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension.** Chinese Journal of Catalysis, v. 21, n. 4, p. 327–331, 2000.