

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANA PINHEIRO GALANTE

**FOTOCATALISADORES A BASE DE TITÂNIO, REJEITOS DE
MINERAÇÃO E DE TRATAMENTO DE ESGOTOS: AVALIAÇÃO EM
DEGRADAÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS.**

Porto Alegre, 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANA PINHEIRO GALANTE

**FOTOCATALISADORES A BASE DE TITÂNIO, REJEITOS DE
MINERAÇÃO E DE TRATAMENTO DE ESGOTOS: AVALIAÇÃO EM
DEGRADAÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção de grau de Química Industrial.

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, 2019

AGRADECIMENTOS

Ao professor João Henrique Zimnoch dos Santos, pela orientação, oportunidade de aprendizado e confiança depositada em mim.

Ao INCT-MIDAS (FINEP) pelo fornecimento da amostra de lama.

Ao Alan, pela co-orientação informal, ajuda e contribuições neste trabalho, pelos conselhos, ensinamentos e conversas dentro e fora do laboratório.

À professora Tânia Mara Pizzolato, por ceder espaço no seu laboratório para a realização dos experimentos de degradação.

Ao professor Cláudio Radtke, pelas análises de XPS.

Ao César, Cris e Silvia, pela paciência ao me auxiliarem com as análises de caracterização.

Aos técnicos do laboratório D122, Brenda, Márcia e Gustavo, por dividirem o seu espaço comigo durante a realização deste trabalho. E também à Vanessa, pelos cachorros quentes, conversas e risadas.

Aos colegas de trabalho do DMAE, pelas inúmeras trocas de plantão e compreensão nos momentos em que tive que me dividir entre o flutador e a Universidade. Em especial à Inayá, pelo carinho, amizade, incentivo e por entender que líder é aquele que caminha junto com a gente. Tua presença tornou a árdua tarefa de trabalhar e estudar mais leve de se levar.

À minha mãe, pelo amor, por ser presença constante em minha vida, por nunca me deixar desanimar e sempre me incentivar a estudar, não importa o que acontecesse. Sem o teu apoio a realização deste trabalho não seria possível.

Ao Juliano, por todo o amor, carinho, companheirismo e principalmente paciência neste momento e em todos os outros da nossa vida. Obrigada por todas as palavras de incentivo nos momentos em que duvidei de mim mesma. It's always better when we're together.

E a todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

*E virá a companhia inglesa e por sua vez comprará tudo
e por sua vez perderá tudo e tudo volverá a nada
e secado o ouro escorrerá ferro, e secos morros de ferro
taparão o vale sinistro onde não mais haverá privilégios,
e se irão os últimos escravos, e virão os primeiros camaradas,
e a besta Belisa renderá os arrogantes corcéis da monarquia,
e a vaca Belisa dará leite no curral vazio para o menino doentio,
e o menino crescerá sombrio, e os antepassados no cemitério se rirão
se rirão porque os mortos não choram.*

(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

Neste trabalho foi proposta a utilização de resíduos de mineração e de tratamento de esgotos como suporte para produção de fotocatalisadores utilizando dióxido de titânio como metal semicondutor. Os catalisadores obtidos foram caracterizados através de fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e adsorção e dessorção de nitrogênio (área BET). A eficiência dos catalisadores foi avaliada a partir de testes de degradação do corante rodamina B e dos fármacos paracetamol e diclofenaco conduzidos em um reator de quartzo sob radiação ultravioleta. O fotocatalisador obtido do resíduo de tratamento de esgoto não se mostrou eficiente nos testes realizados. A degradação para o fotocatalisador obtido a partir da lama de mineração foi de 93 %, 64 % e 29 % para o corante, paracetamol e diclofenaco, respectivamente, sendo o catalisador de melhor desempenho. Também foi realizada uma estimativa de custos de produção do catalisador mais eficiente. Os resultados obtidos nos testes de degradação e o cálculo de viabilidade econômica indicam que esta é uma alternativa viável para a utilização deste resíduo.

Palavras chave: fotocatalisador, fotodegradação, dióxido de titânio, rejeito de mineração, corantes, fármacos.

ABSTRACT

In this work, it is proposed the application of mining and sewage treatment waste as supports for production of photocatalysts using titanium dioxide as metal semiconductor. The obtained catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption and desorption (BET surface area). The catalysts performances were assessed by degradation tests of dye rhodamine B and drugs paracetamol and diclofenac, conducted in a quartz reactor under ultraviolet radiation. The photocatalyst obtained from sewage treatment waste did not show suitable results in those tests. The degradation ratios for the mining waste catalyst, which was the most efficient one, were 93, 64 and 29 % for rhodamine B, paracetamol and diclofenac, respectively. The production costs were estimated as well for this catalyst. The degradation tests results and the economical viability estimative indicates that this is an viable alternative for the utilization of this residues.

Keywords: photocatalyst, photodegradation, titanium dioxide, mining waste, dyes, drugs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de um processo fotocatalítico indireto ¹¹	15
Figura 2: Estrutura molecular da rodamina B.....	17
Figura 3: Representação de fontes e rotas dos fármacos no ambiente (adaptado de BARBOSA et al. ³).....	18
Figura 4: Estrutura molecular do paracetamol.....	19
Figura 5: Estrutura molecular do diclofenaco.....	19
Figura 6: Imagens de satélite das barragens da Samarco (A) e do subdistrito de Bento Rodrigues (B).....	21
Figura 7: Difratoograma da amostra Lama 01 e do padrão de SiO ₂ (adaptado de MORRIS, M.C. et al ³⁵).....	27
Figura 8: Difratoograma da amostra Lama 02, do padrão de SiO ₂ (adaptado de MORRIS, M.C. et al ³⁵) e do padrão de TiO ₂ (adaptado de RRUFF ³⁶) na forma anatase.....	28
Figura 9: Difratoograma da amostra SiO ₂ 02 e do padrão de TiO ₂ (adaptado de RRUFF ³⁶) na forma anatase.....	28
Figura 10: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para SiO ₂ 02.....	30
Figura 11: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para Lodo 02.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais tipos de processos oxidativos avançados.....	14
Tabela 2: Energias de banda proibida de alguns semicondutores importantes ¹³	16
Tabela 3: Rótulos atribuídos às amostras utilizadas.	23
Tabela 4: Composição química em % das amostras Lama 01 e Lodo 01 obtidos por XRF.....	26
Tabela 5: Dados obtidos através da análise de XPS para as amostras TiO ₂ e Lama 02.	29
Tabela 6: Dados de superfície, diâmetro e volume de poro obtidos.....	30
Tabela 7: Remoção percentual dos poluentes analisados para cada catalisador testado em radiação UV.....	31
Tabela 8: Custo dos reagentes utilizados na produção do catalisador.	33
Tabela 9: Custo dos equipamentos e energia elétrica necessária na produção do catalisador.....	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	14
3.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	14
3.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO	16
3.4	RODAMINA B	17
3.5	FÁRMACOS.....	18
3.6	RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	20
3.6.1	Resíduos de mineração de ferro.....	20
3.6.2	Resíduo de tratamento de esgotos.....	22
4	METODOLOGIA	23
4.1	MATERIAIS.....	23
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	23
4.3	CARACTERIZAÇÃO	24
4.3.1	Fluorescência de Raios X.....	24
4.3.2	Difração de Raios X.....	24
4.3.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	24
4.3.4	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	24
4.4	TESTES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	26
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	26
5.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X..	29

5.4	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	29
5.5	TESTES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA	31
6	CÁLCULO DE CUSTOS	33
7	CONCLUSÃO	34
8	REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para a vida. Cerca de 97,5 % de toda água na Terra é salgada e apenas 2,5% é doce, sendo que desta parcela 69% está congelada nos polos, 30% são águas subterrâneas e 1% encontra-se nos rios.¹ A situação é agravada em virtude da presença de poluentes aquosos provenientes de atividades industriais, agropecuárias e domésticas. Uma parte destes rejeitos é tratada em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), porém existe a geração de resíduo sólido proveniente do tratamento.

O desenvolvimento tecnológico dos processos industriais trouxe avanços em inúmeras áreas, ao mesmo tempo em que seus efeitos agressivos ao meio ambiente, a geração de resíduos sólidos, o uso de recursos naturais e processos altamente poluentes são o outro lado dessa evolução.

A mineração de ferro é uma atividade de extrema importância para o desenvolvimento econômico, social e tecnológico mundial. Entretanto, os processos de beneficiamento de minério levam à geração de uma quantidade elevada de rejeitos, proporcionando elevados riscos para as populações vizinhas e de contaminação do ambiente². Outro problema crescente na atualidade é a presença de contaminantes emergentes em águas residuais. Dentre estes destacam-se os corantes e os fármacos, que não são totalmente removidos do meio ambiente através dos métodos convencionais de tratamento de esgotos³.

Considerando que a base do conceito de sustentabilidade do mundo moderno é transformar resíduos em outros produtos, produzindo mais com menor impacto ambiental, racionalizando matérias-primas, água e energia, e que o comprometimento da qualidade da água pode inviabilizar seu uso ou tornar impraticável seu tratamento, representando grande perigo ao meio ambiente, aos ecossistemas e à saúde humana, é importante investigar novos métodos de aproveitamento de resíduos sólidos com aplicação na degradação dos contaminantes encontrados nas águas residuais.

Em trabalho anterior foi analisada a potencialidade de resíduos industriais, acadêmicos e agroindustriais na preparação de fotocatalisadores suportados⁴. Diante disso pretende-se investigar as potencialidades de resíduos de mineração e

de tratamento de esgotos no desenvolvimento de fotocatalisadores para a degradação de contaminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Investigar as potencialidades e limitações no desenvolvimento de fotocatalisadores utilizando resíduos de origem industrial e de tratamento de esgoto municipal como suportes catalíticos e avaliar sua capacidade na degradação de poluentes orgânicos em sistemas aquosos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade e eficiência fotocatalítica dos catalisadores obtidos frente a corantes e fármacos.
- Estimar os custos de produção dos fotocatalisadores para aplicação em processos de tratamento de efluentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são definidos como processos de oxidação em fase aquosa que se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions orgânicos⁴. Eles têm atraído grande interesse devido à sua eficiência na degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos e serem mais sustentáveis a longo prazo. Este conjunto de metodologias baseia-se na formação do radical hidroxila (HO[•]) que, devido ao seu alto potencial de oxidação ($E^{\circ} = 2,8V$) e baixa seletividade, podem reagir com uma vasta gama de compostos orgânicos, promovendo sua completa mineralização.^{5,6}

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais HO[•] podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta, como demonstrado na Tabela 1.⁵

Tabela 1: Principais tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV
	O ₃ /OH [•]	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	H ₂ O ₂ /US
		UV/US
Heterogêneos	Eletro-Fenton	TiO ₂ /O ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea apresenta como vantagem em relação à homogênea a promoção de adsorção da molécula alvo a ser degradada (etapa importante no processo de decomposição), a recuperação do catalisador ao final da reação, evitando o lançamento junto com o efluente tratado, possibilitando seu reaproveitamento, e a utilização da luz visível na reação, quando o suporte é dopado com certos metais ou corantes.⁷

3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

De acordo com a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), a fotocatalise é definida como uma mudança na velocidade de reação ou no seu

início sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho na presença de um catalisador que absorve a luz e está envolvido na transformação química dos reagentes.⁸

Fundamentalmente, a fotocatalise heterogênea é promovida pela ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou artificial. Um semicondutor possui uma estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, sendo a região entre elas chamada de “*band-gap*”, ou “banda proibida” (E_g).⁹ Quando um semicondutor é irradiado por um fóton que possua uma energia maior ou igual à energia da banda proibida, elétrons e^- e lacunas h^+ (do inglês *hole*) são gerados. Em um meio reacional fluido, os reagentes podem adsorver e reagir tanto com os elétrons quanto com as lacunas. O fotocatalisador tem a capacidade de adsorver simultaneamente os reagentes e fótons de maneira eficiente.¹⁰ A Figura 1 representa a excitação pela radiação luminosa de uma partícula de um semicondutor.

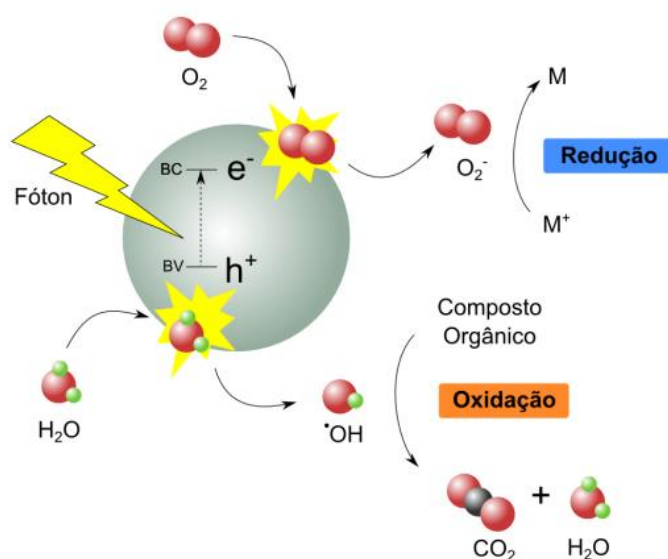
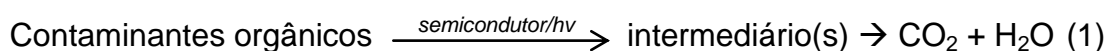


Figura 1: Mecanismo de um processo fotocatalítico indireto¹¹.

Quando soluções aquosas contendo substâncias orgânicas são expostas à radiação, na presença do semicondutor, as moléculas orgânicas se decompõem, levando à formação de CO_2 e H_2O , conforme representado pela Equação 1¹².



O processo de fotocatalise heterogênea é composto de cinco etapas⁷:

- Difusão dos reagentes (contaminantes) da fase fluida para a superfície do fotocatalisador;
- Adsorção dos reagentes na superfície;
- Reação na fase adsorvida;
- Dessorção dos produtos de reação;
- Remoção dos produtos da interface.

Assim, para que um catalisador seja considerado eficiente na degradação dos contaminantes, ele deve ter uma área superficial suficientemente grande para adsorver os reagentes, bem como poros com volume apropriado, e a radiação incidente deve ter uma energia maior que a E_g do catalisador, possibilitando a absorção dos fótons.

Os catalisadores empregados em fotocatalise são, em sua maioria, semicondutores como o TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SnO_2 , GaP , Fe_2O_3 , entre outros⁶. Dentre esses, o dióxido de titânio apresenta um maior aproveitamento quântico, que é uma razão entre a quantidade de reagente consumido e a quantidade de radiação fornecida. É o semicondutor mais utilizado em reações fotocatalíticas¹³. A Tabela 2 apresenta as energias de banda proibida de alguns semicondutores importantes.

Tabela 2: Energias de banda proibida de alguns semicondutores importantes¹³.

Semicondutor	E_g (eV)	Comprimento de onda para excitação (nm)
TiO_2	3,2	388 (UV)
ZnO	3,2	388 (UV)
ZnS	3,6	344 (UV)
CdS	2,4	517 (Vis.)
WO_3	2,7	459 (Vis.)
Fe_2O_3	2,3	539 (Vis.)

3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em aplicações ambientais, tais como purificação de água, tratamento de efluentes, purificação de ar entre

outras. Ele pode ser encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookita, sendo a forma anatase a mais ativa em fotocatalise. O rutilo é a fase termodinamicamente estável, sendo as fases anatase e brookita convertidas em rutilo em temperaturas acima de 750°C. A formação de anatase é cineticamente favorecida a temperaturas inferiores a 600°C¹⁴.

Catalisadores a base de TiO₂ tem sido desenvolvidos, por exemplo, para atuar na degradação de poluentes presentes em efluentes, como compostos orgânicos oriundos de refino de petróleo¹⁵, antibióticos e corantes¹⁶, na produção de catalisadores a base de grafeno/Pd/TiO₂ aplicados na degradação de corantes¹⁷ e na degradação de hormônios sob luz visível¹⁸.

3.4 RODAMINA B

Rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos de corantes chamados floronas, cuja fórmula molecular é C₂₈H₃₁N₂O₃Cl e massa molar de 479,03 g.mol⁻¹. A estrutura da rodamina B está apresentada na Figura 2¹⁹.

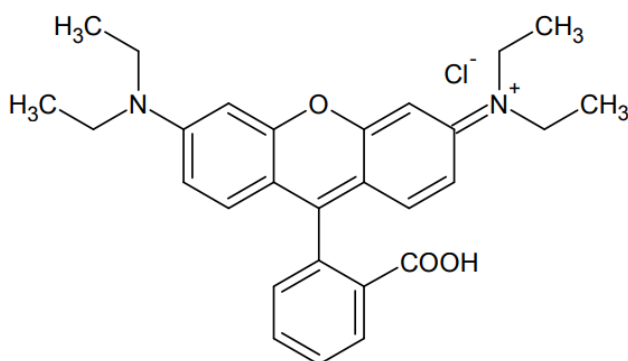


Figura 2: Estrutura molecular da rodamina B.

É amplamente utilizada na indústria têxtil, alimentícia e em tingimentos de modo geral, sendo solúveis em água, metanol e etanol¹⁹. Apesar da grande quantidade de água nas correntes de efluente, os corantes residuais podem se acumular, causando um aumento gradativo na sua concentração e de cor nos corpos aquáticos, reduzindo sua transparência. A diminuição de transparência da água é prejudicial às plantas presentes nos cursos d'água, visto que os corantes absorvem a luz do sol, afetando o processo de fotossíntese e causando a destruição das comunidades aquáticas²⁰. Além disso, a rodamina já foi confirmada como

agente cancerígeno e teratogênico, sendo de grande importância o desenvolvimento de metodologias de remoção e degradação deste corante em efluentes²¹.

3.5 FÁRMACOS

Fármacos são compostos com atividade biológica desenvolvidos para promover a saúde humana, animal e bem estar. Porém, uma grande quantidade é ingerida e não absorvida pelo organismo, sendo o excesso excretado nas redes de tratamento de esgoto e lixiviado de aterros sanitários para reservatórios de água subterrânea. Foi demonstrado que os tratamentos de esgoto convencionais não são efetivos na eliminação ou degradação destes compostos, tendo efeito cumulativo nos corpos d'água e fontes de água potável disponíveis.²² Eles estão presentes em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$, e mesmo nessa faixa de concentração podem causar grandes impactos no ambiente, pois podem interagir e se combinar com outros poluentes gerando produtos ainda mais prejudiciais²³. A Figura 3 apresenta as fontes e as rotas traçadas pelos fármacos até sua chegada ao meio ambiente.

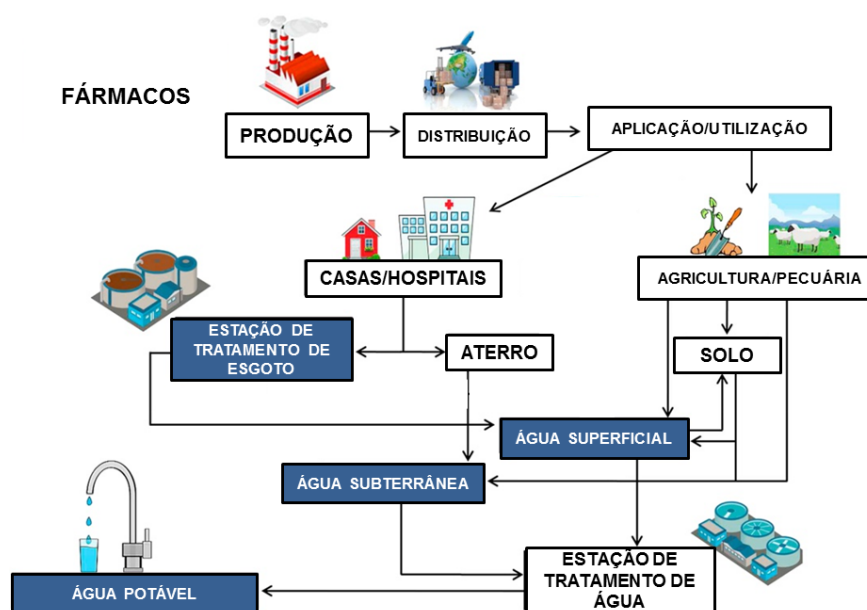


Figura 3: Representação de fontes e rotas dos fármacos no ambiente (adaptado de BARBOSA et al.³)

O paracetamol (Figura 4) é um analgésico usado para tratamento de dores de cabeça, febre e pequenas dores, além de tratamento para sintomas de gripes e resfriados. Pode ser comercializado sem receita médica, o que contribui para o seu uso indiscriminado.

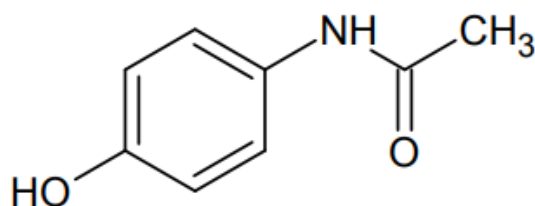


Figura 4: Estrutura molecular do paracetamol.

Paracetamol já foi detectado em águas superficiais em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$, é cumulativo no ambiente aquático promovendo acumulação em tecidos, estresse oxidativo, alterações comportamentais e efeitos negativos na reprodução em inúmeras espécies aquáticas, tais como algas, microcrustáceos, moluscos e pequenos peixes. Os métodos mais utilizados para a degradação do paracetamol de águas residuais incluem os processos oxidativos de Fenton e foto Fenton, além de fotocatalise utilizando TiO_2 , fotólise com radiação ultravioleta ou ozonização, atingindo índices de degradação de até 85%²⁴.

O diclofenaco (Figura 5) é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não esteroidais, caracterizado pela sua capacidade de controlar inflamações, febre e reduzir dores. Comercializado na forma de sal sódico ou potássico.

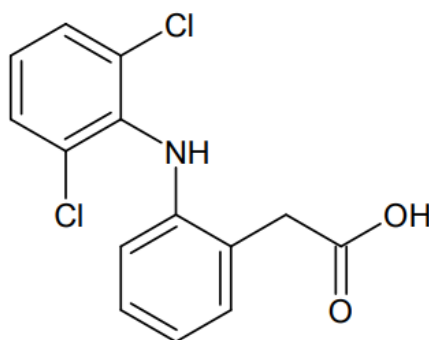


Figura 5: Estrutura molecular do diclofenaco.

Estudos relatam que em concentrações entre 1 e 2000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ são observados danos renal e gastrointestinal, osmorregulação, estresse oxidativo, efeitos na reprodução e no desenvolvimento de embriões em peixes, além de não ser metabolizado pelo organismo destes, acumulando e levando a alterações celulares²⁵. Em animais terrestres o primeiro caso amplamente noticiado de produtos farmacêuticos causando grandes danos ecológicos foi o súbito colapso de abutres

devido ao consumo de carcaças de outros animais contendo resíduos de diclofenaco, inclusive colocando várias espécies sob risco de extinção²³.

3.6 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

3.6.1 Resíduos de mineração de ferro

A mineração exerce atividade fundamental no desenvolvimento de tecnologia, geração de energia e desenvolvimento industrial. Porém, as atividades de mineração produzem vários efeitos relacionados à mudança da paisagem, com a mobilização de grandes quantidades de rocha e solos, alta demanda de água e energia e geração de efluentes associados à produção e disposição de rejeitos. Ao longo do tempo, a mineração pode ser considerada uma das principais atividades antropogênicas que contribuem para a poluição das bacias hidrográficas em todo o mundo, levando a implicações para a saúde humana e prejuízos a longo prazo para cursos d'água e biodiversidade.²⁶

O rompimento da barragem de Fundão da Samarco Mineração S.A., em Mariana (Minas Gerais), e o conseqüente derramamento da lama foi uma das maiores falhas estruturais já relatadas a respeito da disposição de rejeito de barragem. Estima-se que mais de 35 milhões de m³ de resíduos de mineração correu em direção ao Rio Doce, provocando a destruição do subdistrito de Bento Rodrigues, causando a morte de dezenove pessoas, deixando mais de 600 pessoas desalojadas e transformando mais de 650 km de rios em um “mar” de lama vermelha, gerando graves danos ambientais e socioeconômicos.² A Figura 7 apresenta imagens de satélite da área das barragens antes e depois do acidente²⁷.

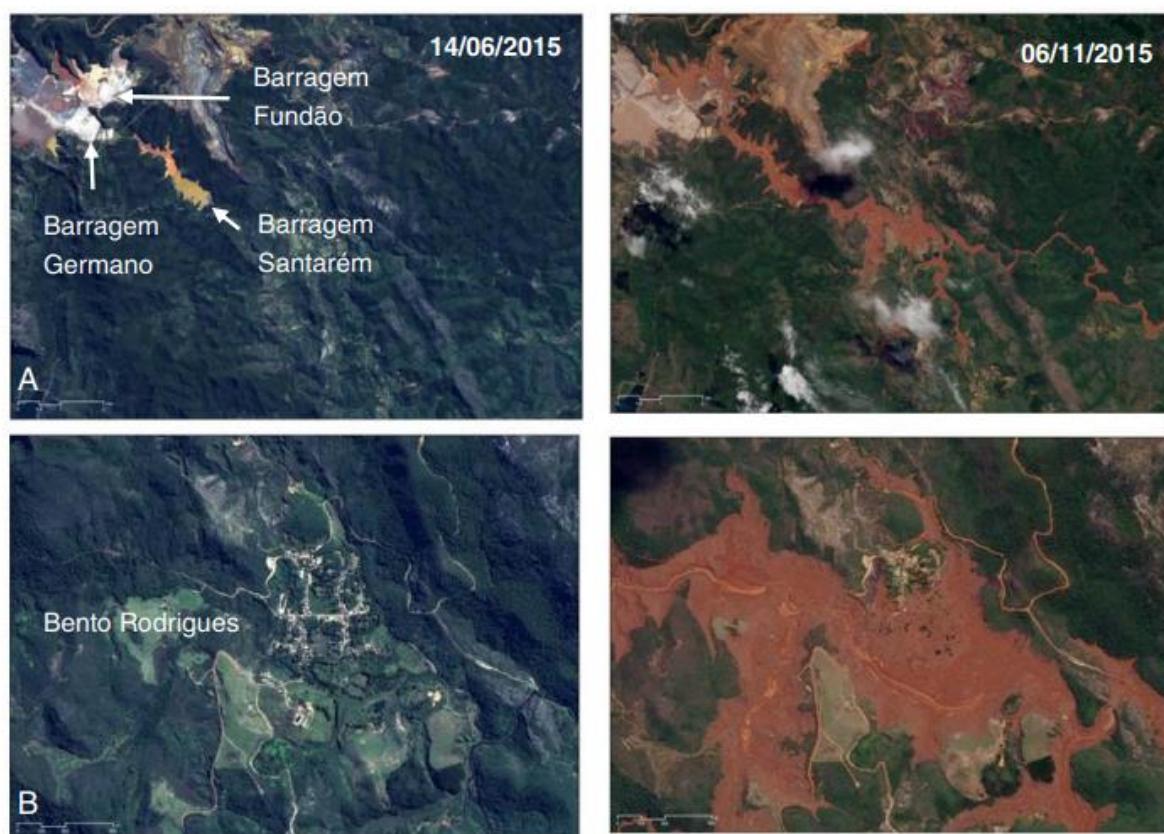


Figura 6: Imagens de satélite das barragens da Samarco (A) e do subdistrito de Bento Rodrigues (B).

O descarte de resíduos de mineração traz uma ameaça de contaminação para os lençóis freáticos de aquíferos desprotegidos e de águas superficiais, e mesmo uma camada de um metro e meio de espessura pode ser uma fonte persistente de deterioração do meio ambiente aquático por décadas.²⁸ Por este motivo é de fundamental importância dar uma destinação adequada à lama que permanece espalhada no solo após o rompimento da barragem.

A hematita é o principal óxido constituinte da lama vermelha, seguido por óxidos de alumínio, silício, titânio, sódio, cálcio e magnésio, além de outros elementos em menor quantidade, tais como K, V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, entre outros²⁹. O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é responsável pela coloração avermelhada da lama, e é considerado o óxido de ferro mais conhecido e mais utilizado na catálise industrial, pois é um semicondutor capaz de atuar em reações de oxidação/redução. A hematita apresenta atividade catalítica em muitas reações, tais como hidrogenação, cetonização, processos oxidativos avançados e síntese de Fischer-Tropsch³⁰. O óxido de titânio é ativo em reações de cetonização e fotocatalise. Os óxidos de

silício, cálcio e sódio (SiO_2 , CaO , Na_2O) são conhecidos como catalisadores ativos ou como suportes catalíticos, apresentando propriedades ácido/base de Bronsted e/ou Lewis²⁹.

Por essas características, a lama de mineração vem sendo aplicada como catalisador na degradação de contaminantes em meio aquoso³¹, na produção de hidrogênio a partir do metano³², na produção de biodiesel³³, entre outros.

3.6.2 Resíduo de tratamento de esgotos

O resíduo gerado nas estações de tratamento de esgoto é chamado de lodo, que é o material sólido, semissólido ou de suspensão que é produzido como um subproduto dos processos de tratamento de águas residuais. O destino final do lodo de esgoto geralmente é o aterro sanitário, onde ele é enterrado. Ele também pode ser espalhado em terras agrícolas, a fim de utilizar o seu potencial como fertilizante do solo. Porém, como o lodo pode conter produtos químicos industriais tóxicos, não é utilizado em terras onde as culturas são destinadas ao consumo humano. Dependendo da origem do esgoto tratado, pode haver a presença em maior ou menor concentração de metais como cádmio, zinco, cobre, níquel e chumbo.³⁴

A partir dessas colocações, surgiram alguns questionamentos:

- Fotocatalisadores suportados poderiam ser sintetizados a partir dos resíduos de mineração e tratamento de esgotos? E estes apresentariam atividade fotocatalítica sob radiação ultravioleta?
- Uma vez determinado o catalisador suportado com melhor desempenho fotocatalítico na degradação do corante, como seria a eficiência deste na degradação de poluentes orgânicos?

Assim, o objetivo deste trabalho é testar se resíduos de mineração e de tratamento de esgotos contendo metais poderiam servir para a obtenção de fotocatalisadores suportados e se eles teriam desempenho comparável aos fotocatalisadores sintetizados com suportes conhecidos.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Resíduo (lama) de mineração de ferro oriundo de barragem (barragem rompida de Fundão, localizada no município de Mariana no estado de Minas Gerais), resíduo (lodo) de tratamento de efluentes oriundo de uma Estação de Tratamento de Efluentes domésticos (Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre) e sílica comercial (Grace 948) foram utilizados como suporte para os fotocatalisadores. Óxido de titânio (Merck) foi utilizado na preparação dos fotocatalisadores. Rodamina B (Grupo Química), Paracetamol (Meltec) e Diclofenaco sódico (Meltec) foram os compostos escolhidos para os testes de degradação. Água ultrapura (Milli-Q Integral 5) foi utilizada na preparação das soluções para testes.

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados a partir de 1 g do suporte e 1 % de óxido de titânio, que foram solubilizados em água ultrapura e colocados sob agitação por 90 minutos. Após este período, o material foi calcinado a 450 °C por 4 horas em forno mufla (Q318D25T Quimis). Um catalisador a base de sílica comercial também foi preparado da mesma forma, juntamente com catalisadores sem titânio, feitos a partir dos suportes utilizados, para fins comparativos. A Tabela 3 apresenta os rótulos de identificação para os catalisadores.

Tabela 3: Rótulos atribuídos às amostras utilizadas.

Amostra	Rótulo
Sílica comercial	SiO ₂ 01
Sílica comercial + TiO ₂	SiO ₂ 02
Lama	Lama 01
Lama + TiO ₂	Lama 02
Lodo	Lodo 01
Lodo + TiO ₂	Lodo 02

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Fluorescência de Raios X

A composição química dos suportes utilizados foi determinada por fluorescência de raios x no equipamento RIX 2000 (RIGAKU) com amostra prensada com a metodologia SFP (parâmetros semi fundamentais).

4.3.2 Difração de Raios X

As análises de difração de raios x foram realizadas pelo método pó utilizando-se um difratômetro ULTIMA IV (RIGAKU), voltagem de 40kV e corrente de 17 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 20 e 70°, com velocidade de varredura de goniômetro de 3°min^{-1} e passo de $0,05^\circ$. Foram realizadas análises dos catalisadores sintetizados a partir da sílica comercial e também daqueles que apresentaram o melhor desempenho nos testes de degradação. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões disponíveis na base de dados do projeto RRUFF e Internacional Centre for Diffraction Data.

4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A composição química superficial e o estado eletrônico das amostras foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X no equipamento OMICRON (CHA – Concentric Hemispherical Analyser; EA 125), utilizando radiação Al/Ka 1486,6 eV e ânodo operado a 15kV, 15 mA e 225 W. O espectro de varredura (Survey) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV e as regiões de interesse foram obtidas com energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas para a pré-câmara. A pressão na câmara de análise foi de 1.10^{-9} mbar.

4.3.4 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais foram realizadas em um equipamento Micrometrics (Gemini 2375) a -196°C e anteriormente desgaseificadas por 40 horas, sob vácuo a 300°C , com o objetivo de remover qualquer espécie adsorvida na superfície da amostra. A distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) e a área superficial externa foi calculada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.4 TESTES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Os testes de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator de vidro encamisado de 250 mL junto com um suporte interno de quartzo para a fonte de radiação. Foram utilizados 25 mL de solução aquosa do composto a ser testado (Rodamina B 10 ppm, Paracetamol 15 ppm e Diclofenaco sódico 15 ppm) e 20 mg do catalisador. A mistura foi colocada sob agitação e um banho termostático com recirculação de água e controle de temperatura a 30°C foi utilizado (Alpha A6 Lauda). Primeiramente foi colocado em uma câmara escura por 60 min e, após esse período, sob radiação UV de uma lâmpada de vapor de mercúrio com o bulbo modificado (125W General Electric) por mais 60 min, ainda sob agitação. Após, a solução foi centrifugada (centrífuga Excelsa Fanem) por 15 minutos na velocidade 5. Para as soluções de paracetamol e diclofenaco sódico foram feitas varreduras no espectro do UV-visível (Lambda 25/35 PerkinElmer) para determinação do melhor comprimento de onda de absorção. Para a solução de Rodamina B foi utilizado $\lambda = 553 \text{ nm}^4$ (V-1100 Pró-Análise). A eficiência dos catalisadores foi medida pela comparação entre as absorbâncias das soluções antes e depois da exposição.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização e avaliação de desempenho se referem tanto aos suportes testados quanto aos catalisadores derivados destes. Os resultados estão apresentados por análise realizada.

5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Foi realizada análise de fluorescência de raios X nos dois suportes testados durante o trabalho, a fim de investigar a composição a nível macroelementar das amostras. O resultado obtido está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química em % das amostras Lama 01 e Lodo 01 obtidos por XRF.

Composto	Lama 01 (%)	Lodo 01 (%)
Fe₂O₃	60,8	80,0
SiO₂	15,5	16,2
P₂O₅	3,10	2,64
CuO	1,43	0,74
ZnO	2,02	0,42
K₂O	1,23	-
CaO	8,47	-
TiO₂	3,82	-
MnO	3,02	-
SrO	0,29	-
ZrO₂	0,29	-

Segundo dados constantes na Tabela 4, as amostras analisadas são constituídas essencialmente Fe₂O₃, seguido de SiO₂. Cabe salientar que a amostra de Lama 01 contém TiO₂ em sua constituição.

Os suportes, bem como os catalisadores suportados resultantes também foram caracterizados por difração de raios X.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 8 apresenta o difratograma obtido para a amostra Lama 01 e do padrão de SiO₂ enquanto a Figura 9 apresenta o difratograma para a amostra Lama

02 juntamente com o padrão de SiO_2 e de TiO_2 na forma anatase. A Figura 10 apresenta o difratograma obtido para a amostra SiO_2 02 e do padrão de TiO_2 na forma anatase.

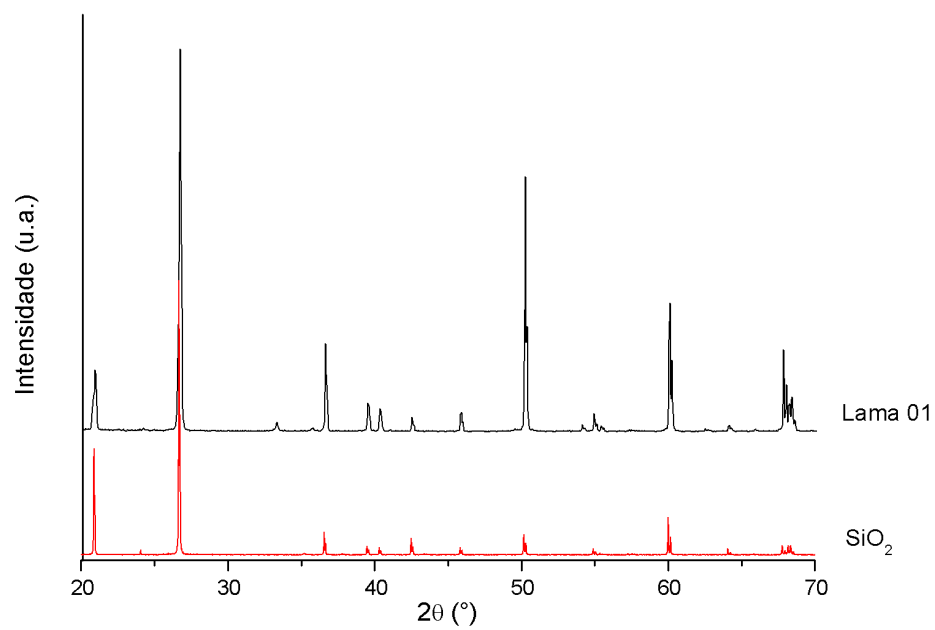


Figura 7: Difratograma da amostra Lama 01 e do padrão de SiO_2 (adaptado de MORRIS, M.C. et al³⁵).

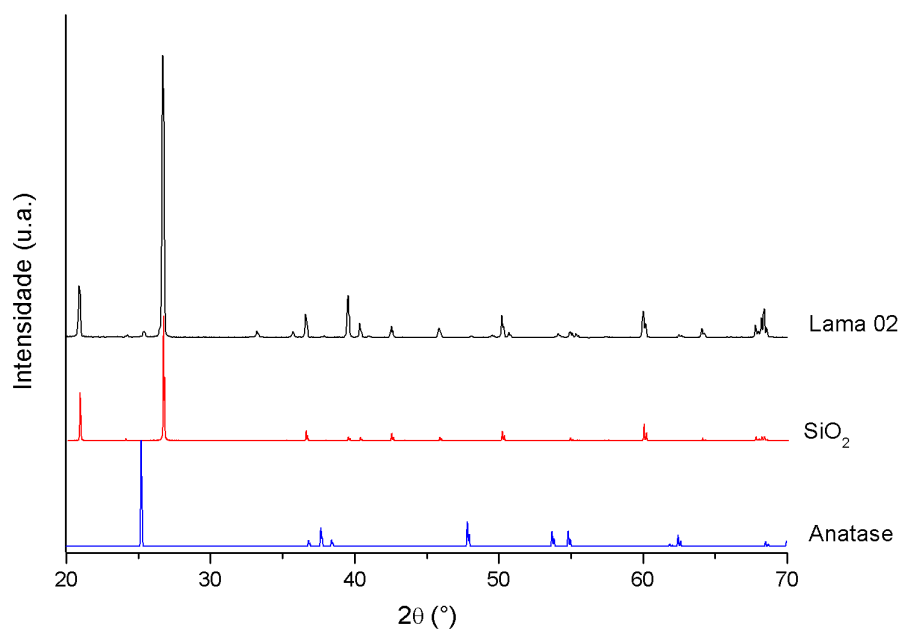


Figura 8: Difratoograma da amostra Lama 02, do padrão de SiO₂ (adaptado de MORRIS, M.C. et al³⁵) e do padrão de TiO₂ (adaptado de RRUFF³⁶) na forma anatase.

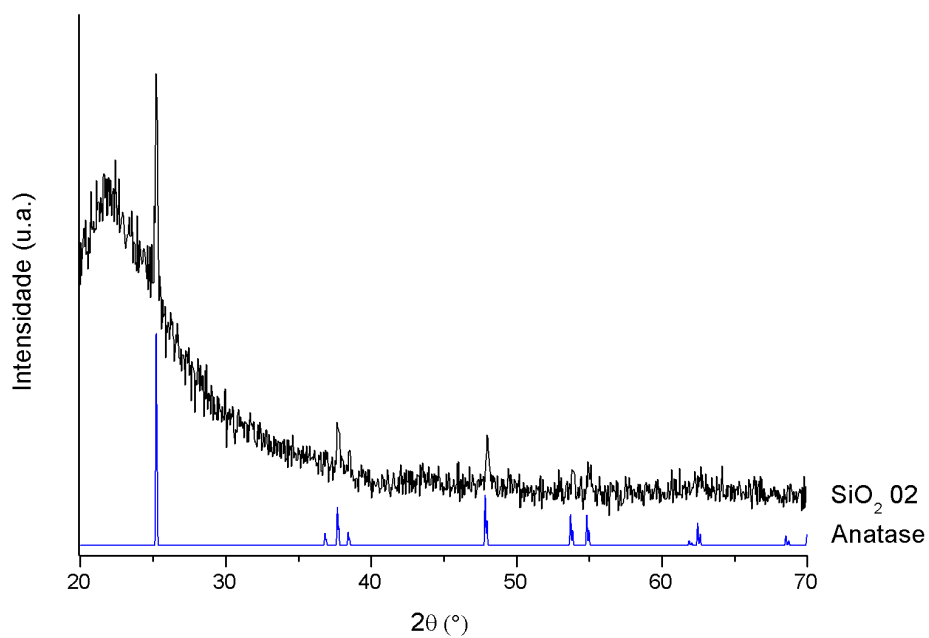


Figura 9: Difratoograma da amostra SiO₂ 02 e do padrão de TiO₂ (adaptado de RRUFF³⁶) na forma anatase.

A análise dos difratogramas apresentados mostra a presença de SiO_2 bem cristalizada no suporte utilizado, a baixa cristalização de TiO_2 no catalisador Lama 02 e a impregnação bem cristalizada de anatase na amostra SiO_2 02.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A Tabela 5 apresenta os dados obtidos a partir da análise de XPS para as amostras TiO_2 comercial e Lama 02. A análise não apresentou bons picos para a amostra Lodo 02, indicando a baixa presença de Ti na superfície do mesmo.

Tabela 5: Dados obtidos através da análise de XPS para as amostras TiO_2 e Lama 02.

Amostra	Pico	Energia de ligação (eV)
TiO_2	Ti $2p_{3/2}$	458,11
Lama 02	Ti $2p_{3/2}$	459,45

O catalisador comercial TiO_2 apresentou um pico de Ti $2p_{3/2}$, indicando o estado de oxidação do Ti como +4. O aumento na energia de ligação do catalisador comercial TiO_2 para a Lama 02 de 1,34 eV indica que a superfície do catalisador é mais positiva (catiônica) que no TiO_2 puro⁴. Esse resultado sugere que a superfície do suporte deve estar interagindo com o TiO_2 , retirando-lhe densidade eletrônica.

5.4 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras de SiO_2 02 e Lodo 02. Foram feitas tentativas de determinação das propriedades texturais do catalisador Lama 02, porém não houve sucesso na aplicação do método. A Tabela 6 apresenta as propriedades texturais para as duas amostras analisadas.

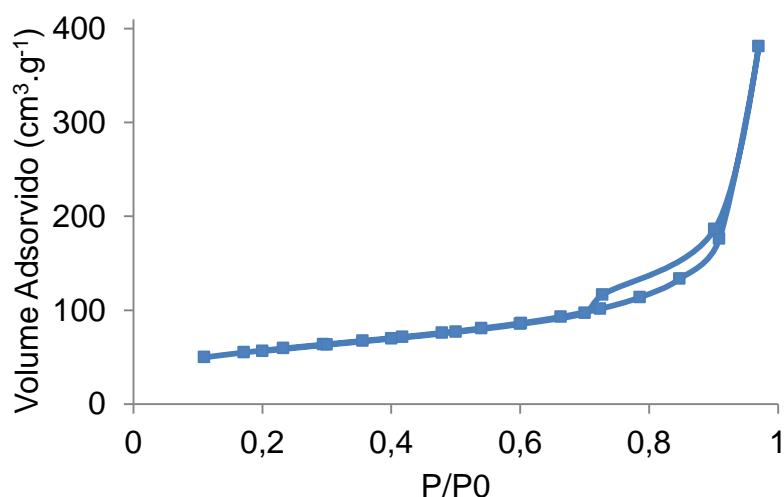


Figura 10: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para SiO₂ 02.

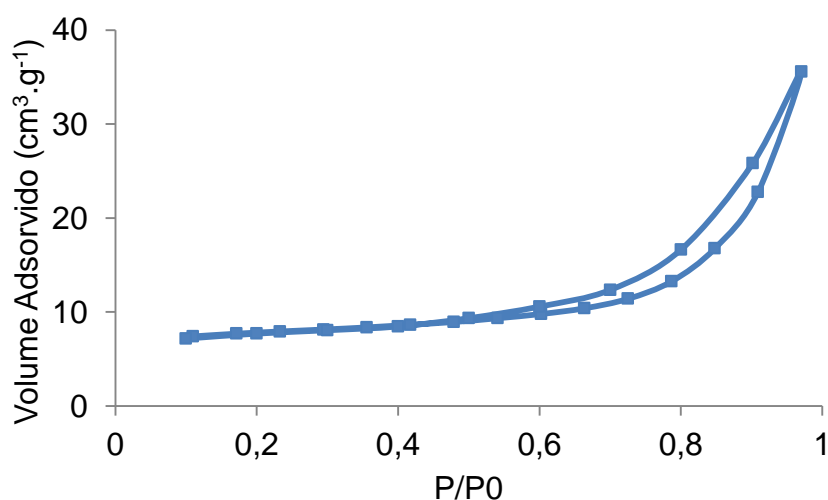


Figura 11: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para Lodo 02.

Tabela 6: Dados de superfície, diâmetro e volume de poro obtidos.

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
SiO ₂ 02	196	13,5	0,59
Lodo 02	23	15,3	0,05

Os resultados de adsorção/dessorção mostraram que as amostras apresentaram isotermas do tipo IV com *loop* de histerese H3, que são caracterizados como materiais mesoporosos com a presença de poros do tipo fenda³⁷.

5.5 TESTES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

O desempenho fotocatalítico das amostras foi avaliado pela degradação do corante rodamina B e dos fármacos paracetamol e diclofenaco sob radiação UV e foi medida de forma comparativa entre as absorvâncias antes e depois da exposição ao catalisador. Também foi realizado um teste de fotólise, sem a presença de catalisador, sob a radiação UV. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Remoção percentual dos poluentes analisados para cada catalisador testado em radiação UV.

Catalisador	Remoção (%) / Poluente		
	Rodamina	Paracetamol	Diclofenaco
SiO₂ 01	64,63	-	-
SiO₂ 02	96,68	35,59	40,13
Lama 01	58,94	12,50	27,53
Lama 02	92,67	63,74	29,19
Lodo 01	49,20	-	-
Lodo 02	41,48	-	-
Fotólise	43,36	10,85	22,75

Os resultados obtidos para a degradação do corante rodamina B mostram que o catalisador Lama 02 teve eficiência comparável ao catalisador SiO₂ 02, enquanto que o catalisador Lodo 02 não teve desempenho considerável, pois se assemelhou à degradação promovida pela fotólise. Quando analisado o desempenho em relação ao fármaco paracetamol, observa-se que o catalisador Lama 02 foi superior em comparação ao SiO₂ 02. Em relação ao fármaco diclofenaco, observa-se que apenas o catalisador SiO₂ 02 teve desempenho considerável, tendo o catalisador Lama 02 desempenho pouco superior à degradação promovida pela fotólise.

Os resultados obtidos para o catalisador SiO₂ 02 pode ser atribuído à sua alta área específica aliada à presença do TiO₂ na forma de anatase verificada pela análise de difração de raios x. O TiO₂ contribui para a reação de degradação pois

possui a propriedade de atuar simultaneamente como agente oxidante e agente redutor, aumentando a capacidade fotocatalítica da reação³⁸.

O desempenho fotocatalítico da Lama 02 pode ser atribuído à presença do TiO_2 e também à sua composição variada de óxidos metálicos, como o zinco, cobre, cálcio e ferro. Estudos relatam que o ZnO pode ser um substituto para o TiO_2 na fotodegradação de corantes e tratamento de efluentes, pois o mecanismo de degradação é similar entre eles, sendo o desempenho do ZnO superior ao TiO_2 em relação à algumas moléculas orgânicas³⁹. A atividade catalítica do CuO foi comprovada em testes de degradação de corantes e também demonstrou atividade antimicrobiana⁴⁰. O CaO demonstrou atividade fotocatalítica em degradação de corantes⁴¹, bem como o Fe_2O_3 , que possui atividade catalítica na região do ultravioleta⁴². Cabe ainda salientar que o estado mais catiônico das espécies de titânio nesse catalisador suportado parecem favorecer à degradação dos poluentes ora investigados.

A baixa atividade fotocatalítica do Lodo 02 pode ser explicada por sua baixa área específica e volume de poros, o que é um fator desfavorável à degradação catalítica na sua superfície⁷.

6 CÁLCULO DE CUSTOS

Para realizar uma estimativa dos custos atribuídos para a síntese do catalisador Lama 02, que apresentou melhor resultado, foi realizada a pesquisa de valores de reagentes e materiais utilizados. Os reagentes foram pesquisados no catálogo da *Sigma-Aldrich* e os custos de instrumentação foram calculados considerando o custo de aquisição e consumo de energia elétrica de cada equipamento. Os cálculos são relativos à produção de 0,800 kg de catalisador, quantidade necessária para o tratamento de 1 m³ de efluente. A Tabela 8 apresenta o custo para os reagentes utilizados e a Tabela 9 o custo dos equipamentos e da energia elétrica necessária.

Tabela 8: Custo dos reagentes utilizados na produção do catalisador.

Reagente	Custo/kg (R\$)	Custo/catalisador (R\$)
TiO ₂ ⁴³	208,00	1,66
TOTAL (R\$)		1,66

Tabela 9: Custo dos equipamentos e energia elétrica necessária na produção do catalisador.

Equipamento	Custo/equipamento (R\$)	Custo energia/cat. (R\$)
Agitador magnético ⁴⁴	1382,40	0,17
Forno mufla ⁴⁵	6878,98	19,97
TOTAL	8261,38	20,14

7 CONCLUSÃO

Neste projeto foi proposta a síntese de fotocatalisadores a partir de resíduos de mineração e de tratamento de esgotos utilizando dióxido de titânio como metal semicondutor. Suas propriedades foram avaliadas a partir das técnicas de fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e adsorção e dessorção de nitrogênio (área BET). O desempenho catalítico dos materiais obtidos foi avaliado a partir da degradação do corante rodamina B e dos fármacos paracetamol e diclofenaco.

O resíduo de mineração apresentou desempenho fotocatalítico semelhante ao catalisador produzido a partir de sílica comercial quanto à degradação do corante, superior quanto ao paracetamol e inferior quanto ao diclofenaco. Isso se deve à presença de óxidos metálicos em sua composição, que aceleram a degradação dos poluentes orgânicos quando expostos à radiação UV. O resíduo de tratamento de esgotos utilizado não apresentou desempenho fotocatalítico considerável nos testes realizados, o que pode ser explicado a partir da sua baixa área superficial e volume de poros.

A partir dos resultados obtidos e do cálculo de estimativa de custos de produção do catalisador produzido a partir do resíduo de mineração, pode-se concluir que a utilização do material como suporte catalítico é uma alternativa viável para a utilização deste resíduo.

8 REFERÊNCIAS

1. Águas, A. N. de. Situação da água no mundo. Available at: <https://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/agua-no-mundo>.
2. Milanez, B. & et al. Antes fosse mais leve a carga: avaliação dos aspectos econômicos, políticos e sociais do desastre da Samarco/Vale/BHP em Mariana (MG). (2015).
3. Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R. & Pereira, M. F. R. Occurrence and removal of organic micropollutants : An overview of the watch list of EU Decision 2015 / 495. **94**, (2016).
4. Silva, W. L. Resíduos Industriais e Agro-industriais: uma abordagem ecotecnológica na produção de fotocatalisadores suportados Resíduos Industriais e Agro-industriais : uma abordagem ecotecnológica na produção de fotocatalisadores suportados. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016).
5. Teixeira, C. P. D. A. B. & Jardim, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. *Cad. Temático* **03**, 83 (2004).
6. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **21**, 69–72 (1998).
7. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
8. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry , 3 rd edition (IUPAC Recommendations 2006). **79**, 293–465 (2007).
9. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. 735–758 (1995).
10. Bragnara, M. Estudo da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de TiO₂ Dopados com Nitrogênio. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011).

11. Hermes, N. A. Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014).
12. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* **44**, 2997–3027 (2010).
13. Hernández-Alonso, M. D., Fresno, F., Suárez, S. & Coronado, J. M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1231–1257 (2009).
14. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **63**, 515–582 (2008).
15. Ani, I. J., Akpan, U. G., Olutoye, M. A. & Hameed, B. H. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. *J. Clean. Prod.* **205**, 930–954 (2018).
16. Jo, W. K., Kumar, S., Isaacs, M. A., Lee, A. F. & Karthikeyan, S. Cobalt promoted TiO₂/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red. *Appl. Catal. B Environ.* **201**, 159–168 (2017).
17. Safajou, H., Khojasteh, H., Salavati-Niasari, M. & Mortazavi-Derazkola, S. Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO₂ nanocomposites: TiO₂ nanowires versus TiO₂ nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **498**, 423–432 (2017).
18. Bilgin Simsek, E. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **200**, 309–322 (2017).
19. Costa, L. L. da. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. (Universidade de Brasília, 2009).
20. Kuo, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **26**, 881–886 (1992).

21. Secco, M. R. Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015).
22. Cabrita, I. *et al.* Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem. Eng. J.* **163**, 249–255 (2010).
23. Lonappan, L., Kaur, S., Kumar, R., Verma, M. & Surampalli, R. Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environ. Int.* **96**, 127–138 (2016).
24. Joanna, Ż., Pi, A., Marchlewicz, A., Hupert-kocurek, K. & Wojciesz, D. Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen — toxicity , biodegradation , and genetic background of their utilization by bacteria. 21498–21524 (2018).
25. Bonne, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A. & Fenet, H. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. **131**, 496–506 (2018).
26. Hatje, V. *et al.* The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Sci. Rep.* **7**, 1–13 (2017).
27. Agência Nacional de Águas. Encarte Especial Sobre a Bacia do Rio Doce- Rompimento da Barragem em Mariana MG. *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil* (2016). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
28. Twardowska, I., Stefaniak, S. & Szczepańska, J. VI.6 High-volume mining waste disposal. *Waste Manag. Ser.* **4**, 865–909 (2004).
29. Resende, C. E. de. Aplicação Da Lama Vermelha Como Catalisador Em Processos Oxidativos/Redutivos. 146 (2013).
30. Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A. & Murad, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review. *Clay Miner.* **47**, 285–302 (2012).
31. Batista Vieira, C., Alberto Rosière, C., Queiroz Pena, E., Seshadri, V. & Santos Assis, P. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. *Rev. Esc. Minas* **56**, 97–102 (2003).

32. Balakrishnan, M. *et al.* Hydrogen production from methane in the presence of red mud - Making mud magnetic. *Green Chem.* **11**, 42–47 (2009).
33. Prates, C. D. Utilização de um rejeito de minério de ferro no desenvolvimento de um catalisador heterogêneo ácido para a síntese de biodiesel. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2018).
34. Singh, R. P. & Agrawal, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag.* **28**, 347–358 (2008).
35. Morris, M. C. & et al. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns.* (1981).
36. RRUFF. Powder Diffraction Anatase. Available at: http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Anatase__R060277-9__Powder__Xray_Data_XY_RAW__5487.txt. (Accessed: 28th May 2019)
37. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). (2015).
38. Buth, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. 95 (2009).
39. Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **162**, 317–322 (2004).
40. Katwal, R., Kaur, H., Sharma, G., Naushad, M. & Pathania, D. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity. *J. Ind. Eng. Chem.* **31**, 173–184 (2015).
41. Lourdes, M. De *et al.* Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. *Catal. Today* **305**, 75–81 (2018).
42. Mazumder, A. Z. M. M. I., Alom, S. & Islam, T. S. A. Photodegradation of methylene blue in Fe₂O₃ – oxalate suspension under UV light irradiation. **7**, 6–11 (2018).

43. Sigma Aldrich. Titanium(IV) oxide ReagentPlus®, ≥99%. Available at:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/14021?lang=pt®ion=BR>.
44. Kasvi. Agitador magnético. Available at:
<https://kasvi.com.br/produtos/?ref=K40-1810H>.
45. Quimis. Forno mufla microprocessado. Available at:
<http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/forno-mufla-microprocessado>.