



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Kézia Lisboa Braga

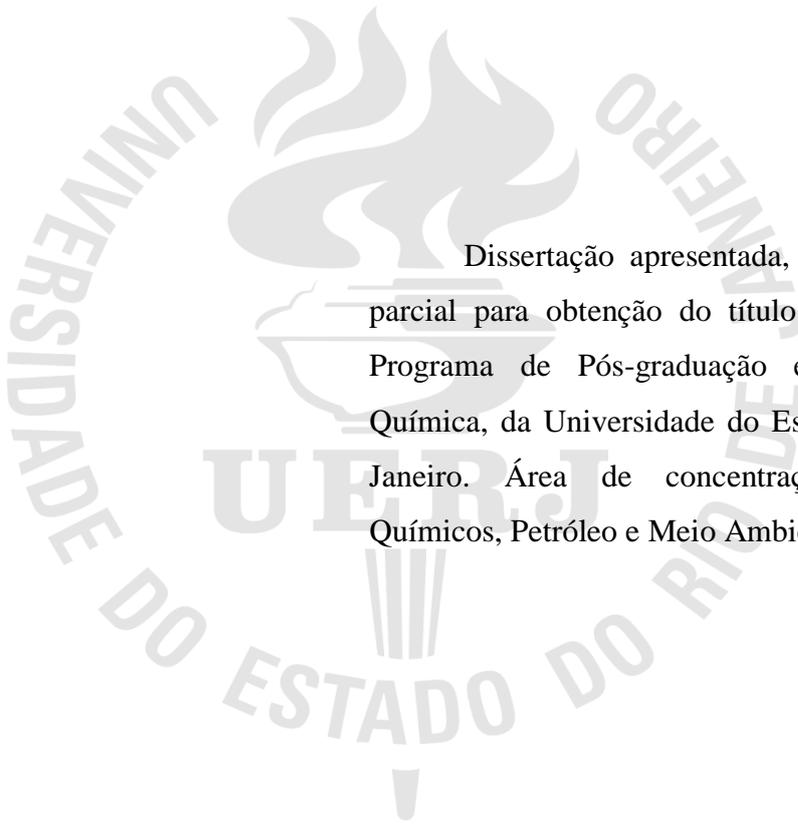
**Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico
combinado com o biológico**

Rio de Janeiro

2018

Kézia Lisboa Braga

Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico combinado com o biológico



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.^a Dra. Lucia Regina Raddi de Araujo

Prof.^a Dra. Márcia Monteiro Machado Gonçalves

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

B813 Braga, Kézia Lisboa.
Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico combinado com o biológico. / Kézia Lisboa Braga. - 2018.
100 f.

Orientador: Lucia Regina Raddi de Araujo

Orientador: Márcia Monteiro Machado Gonçalves

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catalise heterogênea - Teses. 2. Águas residuais – Purificação – Tratamento biológico – Teses. I. Araújo, Lucia Regina Raddi de. II. Gonçalves, Márcia Monteiro Machado. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.097.13

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Kézia Lisboa Braga

Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico combinado com o biológico

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 26 de outubro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Lucia Regina Raddi de Araujo (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Márcia Monteiro Machado Gonçalves (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Fatima Maria Zanon Zotin
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Magali Christe Cammarota
Escola de Química - UFRJ

Prof. Dr. Cynthia Fraga Scofield
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda a minha família que sempre me apoiou em todas as etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, sem Ele eu não teria chegado até aqui.

Aos meus pais, Raimundo e Maria de Lourdes, que são meus maiores exemplos de fé e perseverança. Obrigada por sempre me motivarem a ir além e nunca me deixarem desistir diante das dificuldades.

Ao meu maravilhoso esposo Osvaldo, por sempre enxergar meu potencial, me apoiar incondicionalmente e me motivar em todos os momentos dessa jornada.

As minhas irmãs Midiã e Cássia, por serem as minhas incentivadoras e acreditarem no meu potencial e nos meus sonhos.

Às minhas orientadoras Lucia Raddi e Márcia Gonçalves, por todo suporte, conhecimento e confiança que me prestaram e por todo apoio e direcionamento durante o desenvolvimento desse trabalho.

A todos os departamentos e laboratórios que me permitiram realizar os meus ensaios experimentais.

À Faperj pelo apoio financeiro.

Ao PPGEQ pela oportunidade de realizar o mestrado.

E a todos aqueles não citados nominalmente, mas que contribuíram para realização desse trabalho, muito obrigado!

Pois dele, por ele e para ele são todas as coisas. A ele seja a glória para sempre!
Amém.

Romanos 11:36

RESUMO

BRAGA, Kézia Lisboa. *Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico combinado com o biológico*. 2018. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A indústria têxtil demanda grande consumo de água em suas atividades, além de utilizar corantes, tensoativos e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas. Consequentemente, o efluente gerado em todo o processo produtivo possui uma alta carga poluidora e tóxica, sendo de difícil degradação por tratamentos convencionais. Diante disso, este estudo visa investigar a degradação de efluente têxtil real através da combinação de um processo oxidativo avançado (POA) e o tratamento biológico aeróbio. Foram utilizados, neste estudo, dois efluentes têxteis reais oriundos de indústrias diferentes. O POA empregou a fotocatalise heterogênea com Fe/TiO₂ sob a radiação visível. O catalisador de Fe/TiO₂ foi preparado pela impregnação do TiO₂ P25 comercial, utilizando o sal Fe(NO₃)₃.9H₂O, sendo que o material obtido foi tratado por secagem a 100°C. As condições reacionais, como o tempo de reação, a concentração de catalisador e a vazão de ar utilizadas na fotocatalise heterogênea foram definidas por um estudo de planejamento de experimentos empregando-se um delineamento composto central rotacional 2³ (DCCR), visando encontrar a condição mais favorável para a degradação do efluente têxtil. A descoloração do efluente foi avaliada através da varredura em espectrofotômetro UV-VIS, entre 400 e 700 nm, enquanto que a remoção de matéria orgânica foi determinada através da análise de Carbono Orgânico Total (COT) e da demanda química de oxigênio (DQO). Nos ensaios fotocatalíticos, a melhor condição observada alcançou descoloração de 45% em 150 min de reação e remoção de COT e DQO de 25%. Entretanto, o efluente se mostrou extremamente tóxico. Na etapa do tratamento biológico, que teve duração de 72 h, utilizou-se lodo aclimatado, e, ao final do tratamento combinado, obteve-se um efluente têxtil com remoção de cor de 72%, remoção de COT de 78% e remoção de DQO de 86%, além da remoção total da toxicidade obtida na etapa fotocatalítica. Com o objetivo de comparar a eficiência do tratamento biológico com o tratamento combinado, o efluente industrial bruto foi tratado unicamente por bioprocessamento. O ensaio biológico isolado foi conduzido por 48 h, pois ambas as remoções de cor e de matéria orgânica mantiveram-se praticamente inalteradas após este tempo de tratamento. A descoloração alcançada para o efluente bruto foi de 56% e a remoção de COT e DQO foram de 65% e 79%, respectivamente. Em suma, o processo combinado alcançou resultados superiores, mostrando-se mais eficaz na degradação do efluente têxtil que o tratamento biológico isoladamente, indicando a viabilidade do prosseguimento do estudo e uma rota promissora no tratamento de efluentes têxteis industriais.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Catalise heterogênea. Luz visível. TiO₂. Tratamento biológico.

ABSTRACT

BRAGA, Kézia Lisboa. *Textile effluent treatment using the combination of photocatalytic and biological processes*. 2018. 100f. Dissertation (Masters Degree in Chemical Engineering) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The textile industry demands high water consumption in its activities and uses dyes, surfactants and additives that are usually organic compounds of complex structures. As a consequence, the effluent generated throughout the production process has a high polluting and toxic loading, which is difficult to degrade by conventional treatments. Therefore, this study aims to investigate the degradation of an industrial textile effluent through the combination of an Advanced Oxidative Process (AOP) and aerobic biological treatment. Two real textile effluents, from different industries, were used in this study. The chosen OAP was the heterogeneous photocatalysis performed with Fe/TiO₂ under visible radiation. The Fe/TiO₂ catalyst was prepared by impregnation of the commercial TiO₂ P25 using Fe (NO₃)₃·9H₂O salt, and the material obtained was dried at 100 ° C. The reaction conditions, such as reaction time, catalyst concentration and air flow used in the heterogeneous photocatalysis were defined by an experiment planning study, employing a central composite rotational design 2³ (CCRD), aiming at the most favourable conditions for the degradation of the textile effluent. The decolourization of the effluent was evaluated through the UV-VIS spectrophotometer scan, between 400 and 700 nm, while the organic matter degradation were determined by Total Organic Carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) analysis. In the photocatalytic tests, the best condition reached 45% decolourization after 150 min of reaction and TOC and COD removals were 25%. However, after the photocatalytic treatment, the effluent was extremely toxic. In the biological process, which lasted 72 h, acclimated sludge was used, and at the end of the combined treatment a textile effluent was produced with 72% of colour removal and 78% and 86% of TOC and COD removals, respectively, in addition to the total removal of the toxicity obtained in the photocatalytic stage. In order to compare the efficiency of the isolated biological treatment with the combined treatment, the raw industrial effluent was treated only by bioprocess. The isolated biological assay was conducted for 48 h, since it was found that both color and organic matter removals remained practically unchanged after this treatment time. The decolourization achieved for the crude effluent was 56% and the removal of TOC and COD were 65% and 79%, respectively. So, the combined process achieved superior results, being more effective in the degradation of the textile effluent than the biological treatment alone, indicating the feasibility of the continuation of the study and a promising route in the treatment of industrial textile effluents.

Keywords: Textile effluent. Heterogeneous catalysis. Visible light. TiO₂. Biological treatment.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma fabril-têxtil básico de fibra de algodão e os resíduos sólidos gerados .	20
Figura 2 - Organograma das classes de efluentes industriais	25
Figura 3 - Esquema representativo da partícula do semicondutor.....	33
Figura 4 - Fotodegradação do corante MO com TiO ₂ puro e dopado, utilizando luz visível (esquerda) e radiação UV (direita)	37
Figura 5 - Espectro de absorção UV-vis de nanopartículas de Fe _x Ti _{1-x} O ₂ para x = 0; 0,06 e 0,006	38
Figura 6- Descoloração do corante vermelho reativo 198 utilizando TiO ₂ puro ou dopado com diferentes teores de ferro.....	39
Figura 7 - Unidade reacional fotocatalítica	51
Figura 8 - Sistema reacional dos ensaios de biodegradação.....	55
Figura 9 - Difrátogramas do TiO ₂ e do Fe/TiO ₂	63
Figura 10 - Espectro DRS-UV/vis para TiO ₂ e Fe/TiO ₂	64
Figura 11 - Resultado DRS-UV/vis para TiO ₂ e Fe/TiO ₂ :	64
Figura 12 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes na % de remoção de cor	69
Figura 13 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes na % de remoção de COT	69
Figura 14 - Perfil espectrofotométrico do efluente (A)	71
Figura 15 - Perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após a fotocatalise (150 min)	73
Figura 16 – Perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após o tratamento fotocatalítico e após o tratamento combinado fotocatalítico-biológico, incluindo a % de remoção de cor	76
Figura 17 - Efeito do tratamento combinado do efluente (B), onde: (1) Efluente Bruto; (2) Fe/TiO ₂ ; (3) Fe/TiO ₂ + Bio 10 h; (4) Fe/TiO ₂ + Bio 24 h; (5) Fe/TiO ₂ + Bio 48 h; (6) Fe/TiO ₂ + Bio 72 h.	77
Figura 18 - Remoção de DQO e COT do efluente (B) após tratamento por processo biológico	78
Figura 19- Perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após o tratamento biológico..	80

Figura 20 - Efeito do tratamento biológico no efluente (B), onde: (1) Efluente bruto; (2) Bio 24 h; (3) Bio 48 h.....	81
Figura 21 - Avaliação da taxa de germinação das sementes de Lactuca sativa com CN, efluente bruto (B) e efluente (B) após os processos de fotocatalise sob a radiação visível e fotocatalise seguido do biológico.....	85

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de têxteis de fibras e filamentos	19
Tabela 2 - Poluentes da Indústria têxtil	22
Tabela 3 - Classes de corantes	24
Tabela 4 - Tratamentos primários mais utilizados na indústria têxtil.....	27
Tabela 5 - Sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados	30
Tabela 6 - Estudo do tratamento combinado empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Processos biológicos em efluentes industriais, corantes e poluentes orgânicos.....	42
Tabela 7 - Planejamento de experimentos para 3 variáveis independentes.....	52
Tabela 8 - Ensaio fotocatalítico com planejamento de experimentos	53
Tabela 9 - Sólidos em suspensão do lodo biológico.....	60
Tabela 10- Resumo das propriedades do TiO ₂ puro e impregnado com ferro	63
Tabela 11 - Resultado da caracterização textural	66
Tabela 12 - Matriz do DCCR 2 ³ com seus níveis codificados e reais e com as respostas de % de remoção de cor e % de remoção de COT	68
Tabela 13 - Quantificação da remoção de cor do teste fotocatalítico com os	73
Tabela 14 - Dados de remoção de matéria orgânica do efluente (B)	74
Tabela 15 - Remoções de COT e DQO do efluente (B) após os tratamentos fotocatalítico e biológico.....	78
Tabela 16 - Análise de sólidos totais no tratamento combinado	79
Tabela 17 - Remoção de COT e DQO do efluente (B) após o tratamento biológico	82
Tabela 18 - Análise de sólidos totais no tratamento biológico.....	82

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorvância (adimensional)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C.I.	Colour Index
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
e^-	Elétron
E _g	Energia de band gap
e^-/h^+	Par elétron/lacuna
POA	Processos Oxidativos Avançados
RBS	Reator Batelada Sequencial
UV	Radiação Ultravioleta
Vis	Radiação Visível
λ	Comprimento de onda
SST	Sólidos Totais
SSV	Sólidos Voláteis
SSF	Sólidos Fixos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1. OBJETIVOS	17
1.1 Objetivo Geral	17
1.2 Objetivos Específicos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Indústria Têxtil	18
2.1.1. Efluentes gerados na indústria têxtil	21
2.2 Tratamento de Efluentes Industriais	24
2.2.1 Tratamentos convencionais da indústria têxtil.....	26
2.2.1.1 Tratamento primário	26
2.2.1.2 Tratamento secundário.....	28
2.2.1.3 Tratamento terciário.....	28
2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	29
2.3.1 Fotocatálise Heterogênea	31
2.3.2 Dióxido de titânio (TiO ₂)	33
2.3.3 Dopagem de semicondutores	34
2.3.4. Dopagem do TiO ₂ com Fe.....	36
2.4. Tratamento Biológico	40
2.5 Tratamento Combinado	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Preparo do catalisador	47
3.2 Caracterização do catalisador	47
3.2.1 Análise estrutural	48
3.2.2 Análise textural	48

3.2.3 Espectroscopia por refletância difusa na região UV-VIS (DRS/UV-Vis).....	49
3.2.4 Espectroscopia por absorção atômica (AA).....	50
3.3 Efluentes têxteis	50
3.4 Testes fotocatalíticos	51
3.5 Planejamento de experimentos	51
3.5.1 Ensaio fotocatalítico com planejamento de experimentos.....	52
3.6 Ensaio de biodegradação	54
3.7 Metodologias analíticas	55
3.7.1 Espectrofotometria UV-VIS.....	56
3.7.2 Carbono orgânico total.....	56
3.7.3 Demanda química de oxigênio.....	57
3.7.4 Análise de sólidos	58
3.7.4.1 Características dos lodos coletados.....	60
3.8 Fitotoxicidade (teste de germinação)	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Caracterização dos Catalisadores	62
4.1.1. Análises estrutural, textural e química	62
4.2. Tratamento do efluente têxtil por fotocatalise heterogênea	66
4.2.1. Planejamento de Experimentos	67
4.3. Tratamento combinado: Fotocatálise heterogênea seguida de tratamento biológico	72
4.3.1. Primeira etapa - Fotocatálise heterogênea.....	72
4.3.2. Segunda etapa – Tratamento Biológico	75
4.3.2.1. Ensaio Biológico com efluente do tratamento fotocatalítico.....	75
4.3.2.2. Ensaio Biológico com efluente bruto.....	80
4.4. Teste de toxicidade	84
CONCLUSÕES	86

SUGESTÕES	88
REFERÊNCIAS	89

INTRODUÇÃO

Com uma longa trajetória por ser um dos campos mais antigos de atuação da humanidade, a indústria têxtil se alicerçou ocupando um papel indispensável na sociedade. Por conta disto, se faz presente em todos os países devido à necessidade humana de vestuário e usos utilitários na decoração, na área hospitalar, entre outros.

Contraposto a isto, o elevado consumo de recursos hídricos em seus processos é um dos grandes problemas do setor têxtil. O setor de tingimento é um dos grandes responsáveis pelo excessivo consumo de água e o gerenciamento incorreto desta atividade acarreta em impactos negativos ao meio ambiente (SILVA, E., 2016; BELTRAME, 2000). Por consequência, elevadas quantidades de efluentes têxteis são gerados e tais efluentes necessitam de tratamento adequado. Outra questão que envolve o segmento têxtil é a variedade de produtos finais. Como resultado, a matéria-prima, os produtos auxiliares e o processo industrial são suscetíveis de grandes variações gerando uma carga poluente bastante heterogênea.

A cor é a atração de qualquer tecido, e para isso, o surgimento de corantes sintéticos forneceu uma ampla gama de tons brilhantes e coloridos. No entanto, a natureza tóxica de muitos deles tornou-se uma grande causa de preocupação (KANT, 2012). O uso de corantes reativos, que são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo (-N=N-) na sua estrutura molecular, também é outro fator preocupante, pois não são facilmente removidos por processos convencionais de tratamento, como decantação, filtração, flotação, cloração, lodos ativados, lagoas de aeração, dentre outros (TUNÇ et. al., 2009).

Com a crescente necessidade de tratamentos mais eficientes na remoção de cor e compostos orgânicos presentes nesses efluentes, e a importância da utilização consciente dos recursos hídricos, alternativas têm sido estudadas, dentre elas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos são baseados na geração de espécies reativas, como os radicais hidroxilas, que oxidam uma ampla faixa de poluentes orgânicos (STARLING et al. 2016; DAS et al. 1999).

Apesar dos POAs apresentarem uma alternativa eficaz no tratamento de efluentes têxteis, eles representam um alto custo associado, desse modo, o uso de tratamentos combinados aponta para uma vertente bastante interessante. Inicialmente, utiliza-se o POA para aumentar a biodegradabilidade, permitindo que outro processo de tratamento, de menor custo, seja utilizado na remoção dos poluentes, como, por exemplo, os processos biológicos (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea se destaca como uma ótima escolha, por não utilizar compostos potencialmente perigosos, pela possibilidade de ser conduzida em condições de pressão e temperatura ambientes (ZANGENEH et al., 2015), além de ser capaz de mineralizar muitos corantes e poluentes orgânicos (KUSVURAN et al., 2005; LATHASREE et al., 2004; GUILLARD et al., 2003).

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pelo uso de semicondutores e radiação UV, solar ou visível. O princípio de ativação do catalisador consiste na irradiação do semicondutor com energia igual ou superior ao valor da sua energia de *band gap*. A energia absorvida pelo semicondutor excita os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando o par elétron (e^-) /lacuna (h^+), formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material (GUERRA, 2017; FIOREZE, SANTOS, SCHMACHTENBERG, 2014; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O semicondutor mais amplamente utilizado na fotocatalise heterogênea é o TiO_2 , em função do seu menor custo e da sua elevada eficiência. Porém, tal eficiência está diretamente associada com o uso de radiação UV pelo fato do TiO_2 apresentar uma faixa muito estreita de uso na região do visível (aproximadamente 5%) (KERKEZ-KUYUMCU et al., 2015). Estudos relacionados à dopagem de semicondutores têm apresentado uma alternativa a esta dificuldade, podendo promover o aparecimento de novos níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, o que resulta no deslocamento da banda de absorção desses semicondutores para regiões de menor energia (região do visível) (GUERRA, 2017).

Raros trabalhos foram encontrados na literatura que utilizam o sistema combinado fotocatalise + bioprocessos, além da maioria destes empregarem um único corante, ou mistura de 2 ou 3 corantes, o que não representa a complexidade de um efluente têxtil real. Outra questão a se destacar é que esses estudos geralmente utilizam a radiação ultravioleta para a ativação do semicondutor, sendo que, poucos apresentam uma alternativa na fotocatalise com a ativação do fotocatalisador por luz visível e/ou solar.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Analisar o tratamento combinado utilizando a fotocatalise heterogênea com Fe/TiO₂ sob irradiação visível seguida por bioprocesso aeróbio com a finalidade de aumentar a eficiência do tratamento para efluentes têxteis industriais.

1.2 Objetivos Específicos

- Preparar o catalisador de Fe/TiO₂ a partir da impregnação do TiO₂ P25 comercial com sais de nitrato férrico e avaliar o seu desempenho na degradação de efluentes reais oriundos de indústrias têxteis.
- Definir as melhores condições experimentais a serem aplicadas na fotocatalise heterogênea a partir do planejamento de experimentos empregando-se um delineamento composto central rotacional 2³ (DCCR).
- Avaliar a toxicidade do efluente bruto, assim como, do efluente após o tratamento fotocatalítico e após o tratamento biológico pelo teste de germinação utilizando sementes de *Lactuca sativa*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Indústria Têxtil

A indústria têxtil existe há aproximadamente 200 anos no Brasil e ao longo desse tempo se consolidou com uma elevada importância na economia nacional, cujo faturamento no ano de 2017 foi de US\$ 45 bilhões (ABIT, 2017). O número de empresas têxteis em todo país chega a 29 mil, com uma produção média de 1,7 milhões de toneladas de peças. O setor têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação no Brasil, perdendo somente para o setor de alimentos e bebidas (ABIT, 2017).

A indústria têxtil brasileira também se destaca no panorama internacional, sendo o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e o quinto maior produtor têxtil do mundo. Além disso, a moda brasileira realiza uma das cinco maiores semanas de moda do mundo, a São Paulo Fashion Week (ABIT, 2017).

Mundialmente, o continente asiático lidera a produção têxtil, participando com cerca de 2/3 do total fabricado. Dados de 2013 indicam que a China foi responsável por 50,2% da produção de têxteis (Tabela 1), além de representar o maior mercado consumidor desses produtos no mundo (BEZERRA, 2014). Destacam-se também, no continente asiático, Índia, Paquistão, Indonésia, Taiwan, Coreia do Sul e Tailândia, que estão entre os dez primeiros colocados como maiores produtores têxteis (Tabela 1).

Tabela 1- Produção de têxteis de fibras e filamentos

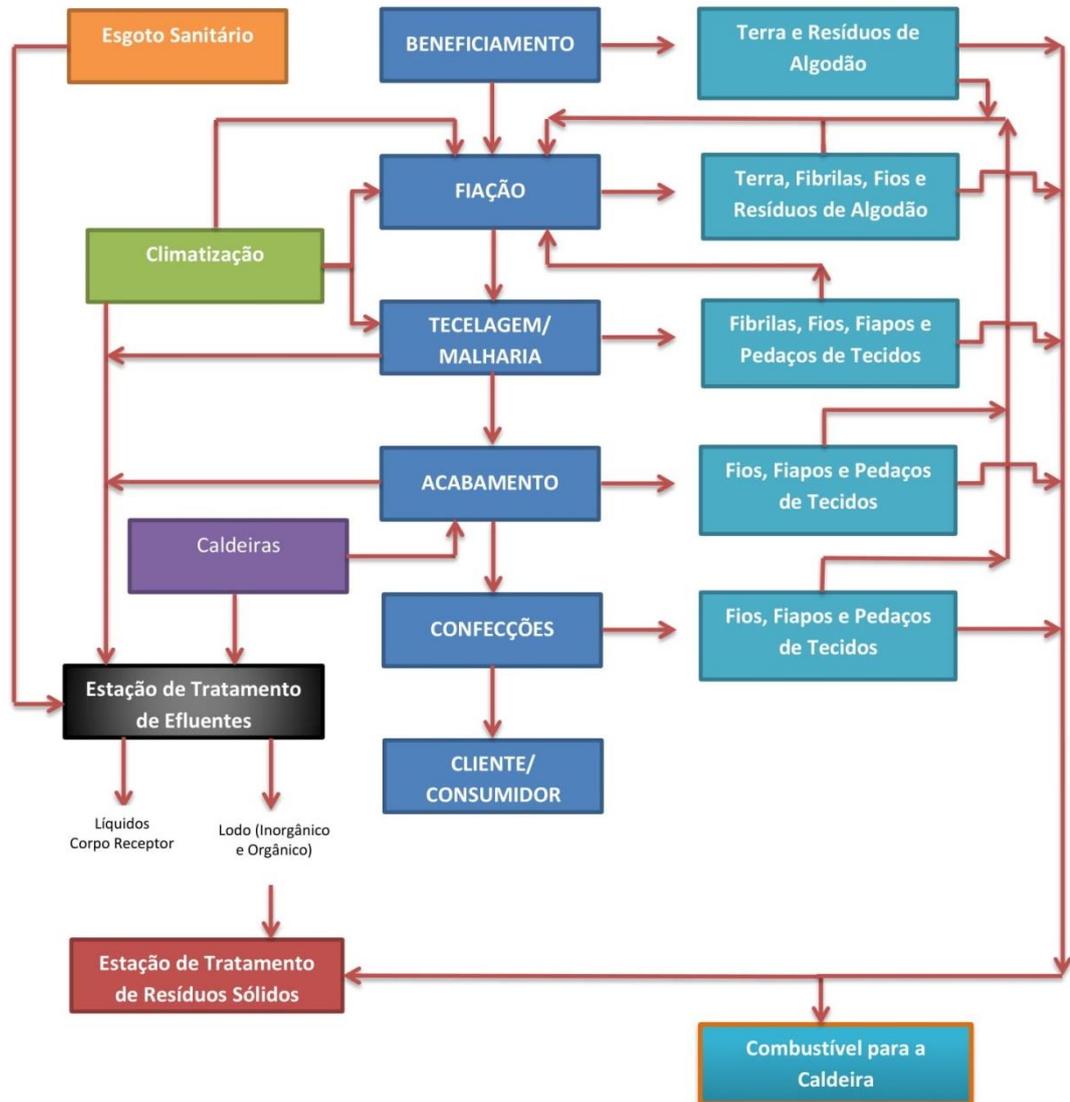
PRODUÇÃO DE TÊXTEIS		
Países	Quantidade Produzida (1.000 t)	%
China	41.461	50,2
Índia	5.669	6,9
Estados Unidos	4.403	5,3
Paquistão	2.996	3,6
Brasil	2.011	2,4
Indonésia	1.952	2,4
Taiwan	1.874	2,3
Turquia	1.545	1,9
Coreia do Sul	1.483	1,8
Tailândia	933	1,1
México	759	0,9
Bangladesh	663	0,8
Itália	636	0,8
Rússia	562	0,7
Alemanha	448	0,5
Outros	15.152	18,4
Total	82.546	100

Fonte: Fiber Organon, disponibilizado por IEMI, 2013.

A cadeia produtiva é estruturada pela confecção e distribuição têxtil, envolvendo desde a produção das fibras têxteis até o produto acabado e confeccionado, incluindo também a distribuição e a comercialização (BEZERRA, 2014).

A indústria têxtil constitui uma etapa dessa cadeia e, apesar de apresentar diversos sistemas produtivos, é possível caracterizar o processo têxtil como um sistema básico de operações, que são caracterizadas por cinco etapas distintas, como mostra a Figura 1: beneficiamento (preparação das fibras), fiação (produção do fio), tecelagem e malharia (produção do tecido), acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção da roupa). A indústria têxtil é suprida pelas matérias-primas têxteis, compostas de fibras naturais, como o algodão, e de filamentos sintéticos e artificiais (BEZERRA, 2014; CARVALHO, 1991).

Figura 1- Fluxograma fabril-têxtil básico de fibra de algodão e os resíduos sólidos gerados



Fonte: Adaptado de CARREIRA, 2006.

Na Figura 1 são identificadas diversas etapas produtivas onde há geração de resíduos líquidos e sólidos. Os resíduos líquidos necessitam de tratamento adequado antes da reutilização ou disposição final no corpo receptor. Da mesma forma, os resíduos sólidos necessitam ser encaminhados a tratamentos como incineração, ou direcionados a aterros industriais de modo a minimizar seu impacto no meio ambiente.

2.1.1. Efluentes gerados na indústria têxtil

A importância da indústria têxtil na sociedade é incontestável, mas por representar um segmento grandioso também representa grandes riscos ambientais. A cor em seus diversificados tons, estampas e fluorescência é tradicionalmente o atrativo principal de qualquer tecido e, em sua evolução produtiva, o uso de corantes sintéticos forneceu uma gama ainda maior de cores. Mesmo os corantes naturais raramente são de baixo impacto devido a certas substâncias, como o cromo, usado para “fixar” a cor no tecido. Eles podem ser muito tóxicos e podem ter um alto impacto na qualidade das águas residuais. Em virtude desses e outros fatores, a indústria têxtil se mantém como uma grande fonte poluidora, tornando-se uma grande preocupação aos ambientalistas. Além dos corantes, devido à presença de inúmeros produtos químicos, o efluente têxtil gerado produz um efeito nocivo a todas as formas de vida do planeta (ARCANJO, 2017). A Tabela 2 apresenta algumas das diversas substâncias químicas que podem ser geradas em cada etapa produtiva da indústria têxtil com várias fibras diferentes.

Além da enorme quantidade de poluentes que podem existir nos efluentes têxteis, a indústria têxtil também utiliza grandes volumes de água em seu processamento, conseqüentemente, são gerados grandes volumes de efluentes com alta carga poluidora. O consumo diário de água de uma fábrica têxtil de médio porte com uma produção de cerca de 8000 kg de tecido por dia é de cerca de 1,6 milhões de litros (KANT, 2012). Só a seção de tingimento contribui para 15% a 20% do fluxo total de águas residuais, sendo o consumo global de água do tingimento de fios é de cerca de 60 litros por kg de fio (KANT, 2012).

A coloração do efluente têxtil deve-se à presença de corantes que não se fixaram na fibra durante a etapa de tingimento e, durante a lavagem, a coloração é transferida para o efluente. Os corantes devem ser estáveis à luz, exibir uma distribuição uniforme, proporcionar um alto grau de fixação e serem resistentes ao processo de lavagem (CARREIRA, 2006). A estrutura da molécula do corante utilizado para o tingimento da fibra têxtil pode ser dividida, principalmente, em:

- um grupo cromóforo que é responsável pela cor, sendo, geralmente, anéis aromáticos e grupo azo, apresentando sistema conjugado de ligações simples e duplas alternadas como: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ e $-N=N-$; e

- os auxocromos que são responsáveis pela sua fixação às fibras do tecido, exibindo grupos doadores e receptores de elétrons. Os auxocromos típicos são: CO , NO_2 , OCH_3 e NCH_3 (SILVA, L., 2016; SILVA, 2012; GUERRA, 2009).

Tabela 2 - Poluentes da Indústria têxtil

Processo / fibra	Substâncias	
	Inorgânica	Orgânica (biodegradabilidade)
Desengomagem		
- Algodão - Linho - Viscose	Na^+ Ca^{++} SO_4^{-} NH_4^+ Cl^-	Carboximetil celulose (VB); Enzimas (A) e Gorduras (VB); Hemicelulose (A); Amidos modificados (B); Surf. não-iônicos (A); Óleos (VB); Amidos (B) Ceras (VB)
- Acetato - Sintético	NH_4^+ Na^+ CO_3^{-2} PO_4^{-3}	Carboximetil celulose (VB); Enzimas (A) e Gorduras (VB); Gelatina (A); Óleos (VB); Gomas poliméricas (NB); Álcool polivinílico (A); Amido (B) e Cera (VB)
Purga		
- Algodão	Na^+	CO_3^{-2} PO_4^{-3}
- Viscose - Acetato	Na^+	CO_3^{-2} PO_4^{-3}
- Sintéticos	Na^+	CO_3^{-2} PO_4^{-3}
- Lã (Fios e Tecidos)	Na^+ NH_4^+	CO_3^{-2} PO_4^{-3}
Alvejamento		
- Algodão	ClO^- e Na^+	Formiato (B).
- Linho	NH_4^+ ; Cl^- - SiO_3^{-2}	
- Juta	O_2^{-2}	
- Sintéticos	SiO_3^{-2}	
- Acetato	PO_4^{-3}	
- Lã	Na^+	O_2^{-2}
		Oxalato (B)
Mercerização		
- Algodão	Na^+	CO_3^{-2}
Tingimento		
- Algodão	Na^+ ; Cr^{+++} ; K^+ Cu^{++} ; Sb^{+++}	Naftol (A); Acetato (B); Amidas de ácidos naftólico (B); Agente dispersantes aniônicos (A); surfactantes aniônicos (A); Agentes de fixação catiônicos (NB); Cloroaminas (VB); Formaldeído (A); Nitroaminas (VB); Corantes residuais (NB); Sabões (A); Óleos solúveis (VB); Óleos sulfatados (A); Ácidos tânico (A); Tartarato (B) e Uréia (B).
- Viscose	NH_4^+ ; Cl^- ; F^- ; O_2^{-2} SO_3^{-2} ; S^{-2} PO_4^{-3}	
- Linho	NO_2^{-} ; SO_4^{-2} $S_2O_3^{-2}$	
- Poliamida	Na^+	Cl^- e CO_3^{-2}
- Poliéster	Na^+ ; NH_4^+ ; Cl^- SO_3^{-2} ; NO_3^- ; S^{-2} e ClO^-	Acetato (B); Formiato (B); Corantes residuais (NB) e Óleos sulfatados (A).
		Acetato (B); Surfactantes aniônicos (A); Agentes antiestáticos (NB); Dispersantes (A); EDTA (NB); Óleos minerais (VB); Surfactantes não-iônicos (A); Corantes residuais (NB); Sabões (A) e Solventes (A).

Obs: (A) biodegradável após aclimatação; (B) biodegradável; (VB) vagarosamente biodegradável e (NB) não biodegradável.

Fonte: SCHÖNBERGER, 2000 (p.06).

A Tabela 3 apresenta algumas classes de corantes e suas principais características. Dentre as classes de corantes que podem apresentar baixos percentuais de fixação estão os corantes reativos e sulforosos, cujos valores, em muitos casos, são de apenas 60% de fixação na fibra. Esses tipos de corantes são muito usados em fibras naturais, como o algodão e as fibras celulósicas (ABIT, 2013).

Não existe um padrão de cor determinado pela legislação brasileira para o despejo de efluentes têxteis. Entretanto, fica estabelecido, claramente, que os despejos não devem causar modificações no corpo receptor, como alterar a coloração das águas e o tratamento para abastecimento público, assim como dificultar as atividades fotossintéticas. A resolução CONAMA nº 357 de 2005 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes no corpo hídrico receptor. Para corpos d'água de classe 2^(a), a legislação proíbe a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais; e estabelece limites de cor verdadeira^(b) de até 75 mg Pt/L^(c) e de turbidez de até 100 UNT. Fica também estabelecido, no seu Art. 3º, que os efluentes oriundos de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados diretamente nos corpos d'água receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução.

(a) Classe 2 = águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; irrigação de hortaliças e frutíferas; à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

(b) Cor verdadeira = cor em amostras sem turbidez

(c) 1 Unidade de Cor = 1 unidade Hazen (uH) = 1 mg Pt/L

Tabela 3 - Classes de corantes

Classe de Corantes	Descrição	Tipo de Fibras	Fixação Típica (%)	Poluentes associados
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e Poliamida	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Catiônicos ou Básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico e alguns tipos de poliéster	97-98	Fixação quase que total na fibra. Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
Diretos	Solúveis em água, compostos aniônicos. Podem ser aplicados diretamente na celulose sem mordente (ou metais como cromo e cobre).	Algodão, Raion e demais fibras celulósicas	70-95	Cor, sal, corantes não fixados, fixadores; agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc.
Dispersos	Insolúveis em água, compostos não-iônicos.	Poliéster, Acetato e outras fibras sintéticas	80-90	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.
Reativos	Solúveis em água, compostos aniônicos, classe mais importante de corantes.	Algodão, Lã e outras fibras celulósicas	60-90	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antirreduzores orgânicos, antiespumantes, etc.
Sulfurosos (Enxofre)	Mercapto corantes. Compostos orgânicos contendo enxofre e polissulfetos em sua formulação.	Algodão e outras fibras celulósicas	60-70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados, etc.
Cuba ou Tina	Corantes tipo Redox, insolúveis em água. A "mais nobre" classe de corantes.	Algodão e outras fibras celulósicas	80-95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.

Fonte: SINDITÊXTIL – SP, 2009.

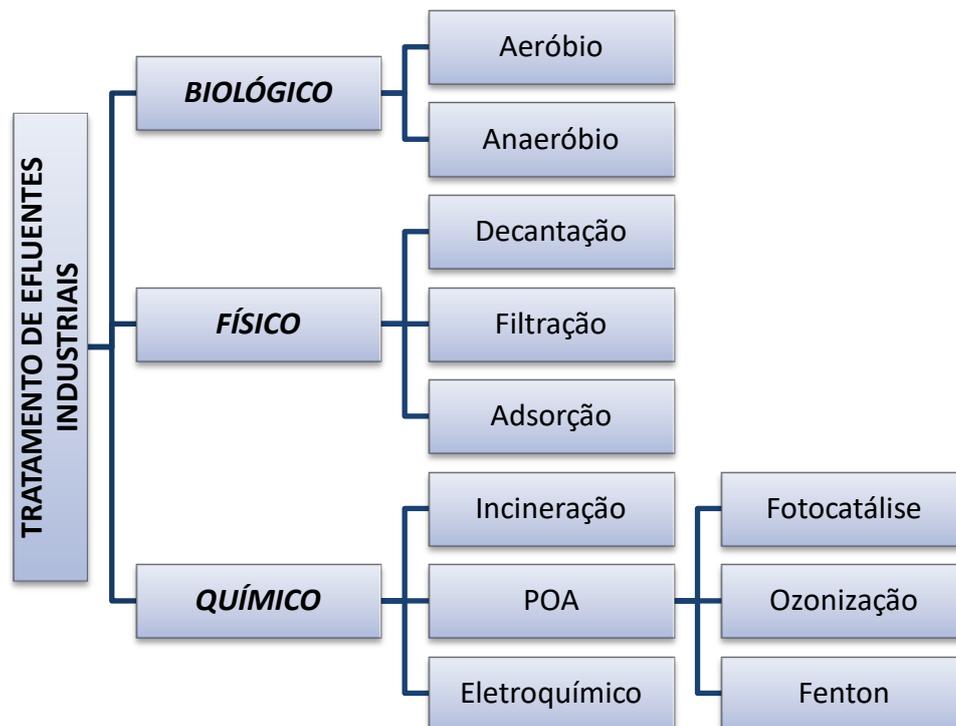
2.2 Tratamento de Efluentes Industriais

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos orgânicos que podem ser encontrados nos mesmos, as indústrias enfrentam um

enorme desafio quanto ao tratamento desses efluentes antes do despejo em corpos receptores ou da reutilização dos mesmos. Aliado a isso, cresce demasiadamente a cobrança política sobre tais indústrias para que parâmetros e padrões sejam respeitados quanto à toxicidade e concentrações de poluentes nocivos ao meio ambiente.

O efluente têxtil é um dos agentes de maior degradação ambiental. Todos os materiais orgânicos presentes nas águas residuais de uma indústria têxtil são de grande preocupação no tratamento da água porque reage com muitos desinfetantes (KANT, 2012). A matéria coloidal presente junto com as cores e a espuma oleosa aumenta a turbidez e dá à água uma má aparência evitando a penetração da luz solar necessária para o processo de fotossíntese. Isso interfere no mecanismo de transferência de oxigênio na interface de água, uma vez que o oxigênio dissolvido é essencial para a vida marinha (KANT, 2012). Além disso, os efluentes têxteis possuem altas concentrações de sólidos em suspensão, gerando elevadas vazões de efluentes que precisam de tratamento adequado. A **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** apresenta as classes de tratamentos utilizados para efluentes industriais.

Figura 2 - Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais



No caso da indústria têxtil, pela complexidade do efluente, o processo de tratamento é desenvolvido em etapas.

2.2.1 Tratamentos convencionais da indústria têxtil

Dentre os diversos tipos de tratamentos para efluentes têxteis, o mais convencional se divide nos processos de tratamento primário, secundário e terciário, que serão descritos a seguir.

2.2.1.1 Tratamento primário

O tratamento primário tem como objetivo a remoção de materiais grosseiros, remoção de sólidos em suspensão e/ou flutuantes, e também ajustes do pH e posterior tratamento da água residuária (DEZOTTI et al., 2008).

Por se tratar de uma remoção de sólidos somente, ao final do procedimento ainda permanecerá uma quantidade significativa de matéria orgânica dissolvida. Os tratamentos primários mais utilizados nas indústrias têxteis são: gradeamento/ peneiramento, equalização, neutralização (correção de pH), coagulação/floculação, flotação e sedimentação (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006; BELTRAME, 2000). A Tabela 4 apresenta as principais características dos tratamentos primários mais utilizados.

Tabela 4 - Tratamentos primários mais utilizados na indústria têxtil

GRADEAMENTO/ PENEIRAMENTO	Retém materiais grosseiros, em suspensão, com dimensões maiores que o espaçamento entre as barras, como fiapos, fios e pedrinhas. Outra finalidade é proteger os equipamentos de transporte dos efluentes nas etapas subsequentes (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006).
EQUALIZAÇÃO	Reduz ou controla variações nas características do efluente, como o fluxo e a concentração, favorece o tratamento biológico através da estabilização das cargas e cria melhores condições para as etapas de tratamento seguintes (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006).
NEUTRALIZAÇÃO	Corrige o pH para minimizar a carga alcalina presente nos efluentes têxteis devido às etapas de tingimento e acabamento geralmente presentes no processo de mercerização. A necessidade de se ajustar o pH vem principalmente das etapas subsequentes de tratamento, como o processo físico-químico e o tratamento biológico, onde o pH afeta diretamente a eficiência do tratamento (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006).
COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO	Aglomera as partículas que se encontram em estado coloidal ou dissolvidas para a remoção dos corantes do efluente têxtil. Sequencialmente, essas partículas são removidas por sedimentação (decantação) ou flotação (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006).
FLOTAÇÃO	Remove e separa as partículas líquidas ou sólidas em função da diferença de densidade. Geralmente a flotação segue as seguintes etapas: geração de bolhas de tamanho adequado, seguido da ligação dessas bolhas ao material a ser flotado, exercendo uma força ascendente que provoca a separação (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006; METCALF e EDDY, 1991).

Fonte: O autor, 2018 a partir das referências: METCALF e EDDY, 1991; CARREIRA, 2006; DEZOTTI et al., 2008.

2.2.1.2 Tratamento secundário

O tratamento secundário, também conhecido como tratamento biológico, tem como finalidade a remoção de matéria orgânica por processos biológicos, através da ação de microrganismos aeróbios ou anaeróbios que oxidam compostos biodegradáveis dissolvidos ou em suspensão (DEZOTTI et al., 2008; CARREIRA, 2006).

Para efluentes têxteis, os principais tratamentos secundários utilizados são os aeróbios como: lodos ativados, lagoas aeróbias, filtros biológicos, reatores batelada sequencial, etc (BELTRAME, 2000).

O tratamento secundário é bastante utilizado pelas indústrias têxteis e, embora apresente uma boa eficiência para tratamento de efluentes, existe uma gama de corantes altamente recalcitrantes à biodegradação, tornando esse tipo de tratamento pouco eficiente na remoção de cor de tais efluentes (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

2.2.1.3 Tratamento terciário

O tratamento terciário visa à remoção de partículas poluentes residuais dos efluentes industriais. Para efluentes têxteis, o tratamento terciário torna-se necessário quando é preciso remover, de forma mais efetiva, os corantes presentes nos efluentes com o objetivo de reutilizar a água para diminuir custos operacionais, ou quando é necessário respeitar limites impostos pela legislação ambiental obtendo-se efluentes mais clarificados para despejo no corpo receptor (CARREIRA, 2006).

Dentre os processos de tratamento terciário, podem-se citar: filtração, cloração, ozonização, processos de adsorção química para remoção de cor, etc. A variedade de processos terciários se deve à necessidade de atendimento a cada indústria e efluente a ser tratado (DEZOTTI et al., 2008).

No descarte de efluentes têxteis, os tratamentos primário e secundário existentes atendem consideravelmente às exigências dos órgãos de controle ambiental. Com o passar dos anos e a expansão da conscientização da sociedade no despejo de seus resíduos e no cuidado com o meio ambiente, além da crescente importância no reuso da água utilizada no processo produtivo, torna-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento mais eficientes e mais limpas. Essas técnicas têm como objetivo tratar efluentes altamente tóxicos e de difícil degradação. A necessidade de contínua melhoria, aliado a estudos que possibilitem tratamentos economicamente viáveis e com elevado poder de degradação de poluentes, tem feito surgir tratamentos como os processos oxidativos avançados que têm sido alvos de muitos estudos e têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes altamente recalcitrantes (SILVA L., 2016; DEZOTTI et al., 2008).

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados são baseados na geração de radicais hidroxilas. Esses radicais, por possuírem alto poder oxidante ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), são capazes de promover a degradação de uma ampla faixa de compostos orgânicos poluentes. Essa degradação acontece porque o radical hidroxila é extremamente reativo e pouco seletivo. Ele reage rapidamente, resultando na formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que pode resultar em espécies, como CO_2 e H_2O (MANENTI et al., 2015; SILVA, 2007; SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação (Tabela 5) (SOUZA, 2010). Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Tabela 5 - Sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /UV	Fotocatálise
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Heterogênea
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO.	
	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /catalisador
	Reativo de Fenton	

Fonte: SOUZA, 2010.

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam inúmeras vantagens, e dentre elas pode-se citar:

- Versatilidade devido à inespecificidade na degradação de diversas substâncias de natureza química, com destaque principalmente na degradação de contaminantes recalcitrantes e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por meio da oxidação avançada parcial (GOGATE e PANDIT, 2004; CARDONA, 2001; SCOTT & OLLIS, 1995; KIWI et al., 1994);

- Podem gerar modificações químicas no substrato, podendo até levar à sua completa mineralização (SARRIA et al., 2002; TABRIZI e MEHRVAR, 2004);

- Podem ser empregados em condições operacionais de temperatura e pressão ambientes (DEZOTTI, 2008).

Por outro lado, os POAs também apresentam algumas desvantagens, dentre as quais estão:

- Nem todos os POAs tem disponibilidade de uso em grande escala, além de haver também a possibilidade de formação de subprodutos de reação que, em alguns casos, são tóxicos (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014);

- Os processos foton-Fenton, necessitam de controle e ajuste de pH, o que pode aumentar os custos operacionais relacionados à aplicação desse tratamento (KHAKI et al., 2017);

- Outra limitação econômica está associada ao uso de fonte de radiação UV nos processos com irradiação, originando um custo adicional com energia elétrica e manutenção, além do custo com o agente oxidante (DEZOTTI, 2008).

Tais impactos econômicos, neste caso, podem ser solucionados com o uso de energia solar e/ou visível, catalisadores de baixo custo e o uso combinado com outros processos de tratamento mais acessíveis economicamente.

2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea vem ganhando destaque dentre os POAs. Originada na década de 1970, sua primeira aplicação no âmbito de descontaminação foi estudada por Pruden e Ollis (1983) que em seus trabalhos demonstraram a mineralização total de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos e CO_2 pela iluminação de suspensão de TiO_2 . A partir de então, a fotocatalise heterogênea passou a ser amplamente investigada por pesquisadores objetivando a degradação de poluentes.

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pela ativação de um semicondutor por uma luz artificial ou solar. Esse fotocatalisador configura-se por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) que devido a sua estrutura eletrônica atua como semicondutor. Ao ser irradiado, o semicondutor é capaz de promover um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência (Reação (1)). Esse efeito ocorre quando a energia recebida pelo fotocatalisador é igual ou superior à energia “band gap”, que é definida como a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência. A Figura 3 representa, esquematicamente, a partícula de um semicondutor, que quando exposta a uma energia suficiente promove um e^- para a BC gerando uma lacuna (h^+) na BV. Tais lacunas geradas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH (KHAKI et al., 2017; SILVA L., 2016; BRITO, 2009; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Com esses potenciais altamente positivos, são gerados radicais hidroxilas (HO^\bullet) a partir de moléculas de

água ou íons hidroxila absorvidos na superfície do semicondutor (Reações (2)-(3)) e esses radicais, sequencialmente, podem oxidar os contaminantes orgânicos. No entanto, a eficiência da fotocatalise heterogênea está relacionada à competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor (Reação (1), desejada) e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (Reação (4), indesejada), o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

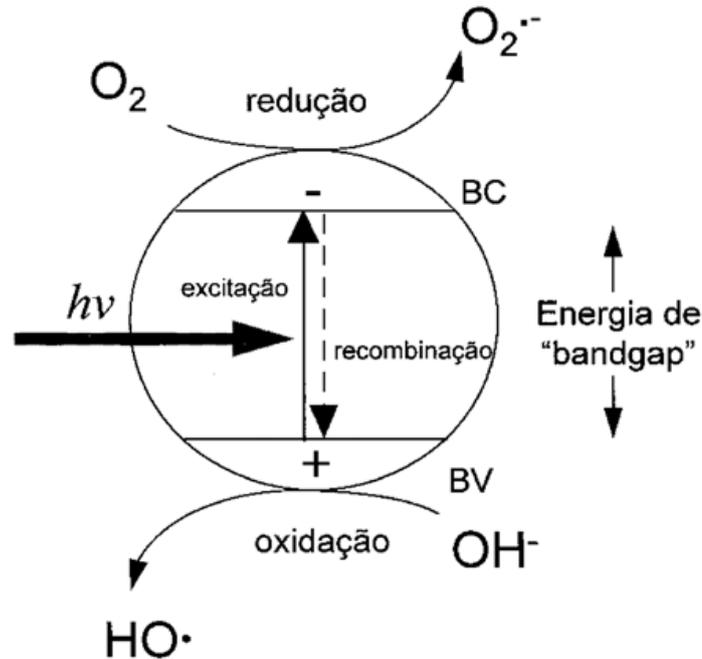


No mecanismo da fotocatalise heterogênea, os elétrons foto gerados também formam espécies radiculares derivadas do oxigênio (Reações (5)-(6)) como ânion-radical superóxido, que apesar de não apresentar um potencial oxidativo tão alto quanto o radical hidroxila, é capaz de degradar uma alta gama de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).



Diversos semicondutores podem ser utilizados no processo da fotocatalise heterogênea, sendo os óxidos (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , etc.) e os sulfetos (CdS , ZnS , etc.), os mais conhecidos. O dióxido de titânio destaca-se como o semicondutor mais amplamente investigado pela eficiência na degradação de diversos compostos e efluentes, dentre eles os efluentes têxteis (SILVA Elson, 2016; ABREU, 2008; CARREIRA, 2006; BELTRAME, 2000).

Figura 3 - Esquema representativo da partícula do semiconductor



Onde: BV – banda de valência; BC – banda de condução; $\bullet\text{OH}$ – radical hidroxila; $\text{O}_2^{\bullet-}$ – ânion-radical superóxido.

Fonte: NOGUEIRA e JARDIM, 1998.

2.3.2 Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio pode apresentar três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite, sendo geralmente utilizada uma mistura das formas anatase e rutilo na proporção aproximada de 70:30 para uma melhor fotoatividade (BRITO e SILVA, 2012; ZIOLLI e JARDIM, 1998). Por apresentar uma baixa energia *band gap* ($E_{bg} = 3,2 \text{ eV}$), o TiO₂ é capaz de gerar o radical hidroxila com facilidade, favorecendo a degradação dos compostos orgânicos. Dentre outras vantagens, o TiO₂ apresenta elevada fotoatividade, baixo custo, fotoestabilidade, possibilidade de uso em ampla faixa de pH, além de ser atóxico e insolúvel na maioria das condições operacionais (SILVA Elson, 2016; KUMAR e DEVI, 2011). Entretanto, uma das principais desvantagens relacionada ao TiO₂ está no fato dele apresentar absorção de radiação na região UV (até 385 nm) correspondendo somente a aproximadamente 5% da radiação solar

(MIRANDA et al., 2014; KUMAR e DEVI, 2011). Esta desvantagem limita o uso do dióxido de titânio basicamente à radiação ultravioleta na reação fotocatalítica, para uma melhor eficiência. Além disso, o TiO_2 apresenta alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna, o que causa a redução da formação dos radicais livres tornando o processo menos efetivo (YU et al. 2010).

Com o intuito de solucionar a limitação do dióxido de titânio como fotocatalisador, uma das vertentes atuais da fotocatalise heterogênea está na possibilidade da ativação do semicondutor por luz visível e/ou solar, o que torna o processo economicamente mais viável. Outra tendência tem sido estudos para inibir a recombinação elétron/lacuna e aumentar a atividade fotocatalítica, além também de visar à diminuição da *band gap* do fotocatalisador. Neste caso, estudos têm sugerido a dopagem de semicondutores com metais e/ou não metais, que vem se destacando na literatura com resultados promissores (KHAKI et al., 2017; MORADI et al., 2016; MATTLE e THAMPI, 2013).

2.3.3 Dopagem de semicondutores

A dopagem de semicondutores define-se pela adição, ao cristal intrínseco, de pequenas quantidades de impurezas, com propriedades adequadas, com o objetivo de afetar o comportamento eletrônico do semicondutor da maneira desejada (MOHAMED e SALAM, 2014; LENZI et al., 2011). Sua finalidade, em geral, é reduzir a energia de *band gap* e, conseqüentemente, beneficiar a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução. Deste modo, possibilita que o catalisador absorva fótons com maior comprimento de onda, abrangendo aproximadamente 45% de luz visível, permitindo que os semicondutores sejam utilizados no espectro do visível com aproveitamento da radiação solar (ARCANJO, 2017). Em fotocatalise, o termo dopagem também é usado para designar qualquer elemento adicionado em pequenas quantidades a um fotocatalisador.

A dopagem de semicondutores também tem emergido como uma alternativa para inibir a taxa de recombinação no processo fotocatalítico, facilitando a separação dos pares

elétron/lacuna e aumentando a eficiência da produção de radicais hidroxilas. É importante considerar que existe uma quantidade limite que deve ser inserida no semicondutor e que acima de certa concentração, essas reações redox poderiam competir com a transferência de elétrons/lacunas para a superfície e, portanto, com as reações na superfície do catalisador (LARUMBE; MONGE; GÓMEZ-POLO, 2015).

A dopagem de semicondutores pode ser feita com metais nobre, de transição, lantanídeos, alcalinos e também com ametais como nitrogênio, enxofre, carbono etc., que podem substituir sítios na estrutura cristalina do fotocatalisador (ASAHI et al., 2001). Na dopagem com metais nobres, dois artigos publicados por Khanna e Shetty (2013, 2014) relataram uma maior eficiência na descoloração, sob luz solar, dos corantes amarelo ácido 17 e vermelho reativo 220 utilizando a prata dopada no TiO_2 em comparação com o TiO_2 puro. No caso de ametais, o nitrogênio e o carbono são os mais utilizados na dopagem do TiO_2 e têm apresentado bons resultados. Mattle e Thampi (2013) obtiveram eficiência de 100% na descoloração do corante Remazol azul brilhante sob luz visível tanto para TiO_2 puro como para o TiO_2 dopado com carbono. Entretanto, na remoção do carbono orgânico total (COT) a eficiência de remoção para o C- TiO_2 foi de 70% comparado a 20% para o TiO_2 puro. Para metais de transição, inicialmente, o TiO_2 dopado com íons metálicos foi estudado para aumentar a atividade fotocatalítica sob irradiação UV. Choi et al. (1994) reportaram que a dopagem com íons Fe^{3+} , Ru^{3+} , V^{4+} , Mo^{5+} , Os^{3+} , Re^{5+} , e Rh^{3+} aumentaram a atividade fotocatalítica para a degradação de CHCl_3 sob irradiação UV, enquanto que a dopagem com Co^{3+} e Al^{3+} diminuiu a fotoatividade.

Ainda existe muita divergência nos resultados das pesquisas relatadas sobre dopagem de semicondutores e seus efeitos no aspecto da atividade fotocatalítica sob luz visível e solar. Isto pode ser devido aos métodos específicos de preparação, às condições experimentais utilizadas para quantificar a atividade e a gama de reações químicas usadas para verificar a fotoatividade em uma ampla faixa de comprimentos de onda > 400 nm (CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, 2009).

2.3.4. Dopagem do TiO₂ com Fe

Vários autores dirigiram seus estudos utilizando o ferro na dopagem do dióxido de titânio. Um dos fatores para que o ferro seja empregado é devido à semelhança entre os raios iônicos do Ti⁴⁺ (0,604 Å) e do Fe³⁺ (0,645 Å) (RODRIGUES-SILVA et al., 2014). Durante o processo de dopagem, íons de ferro podem ser incorporados na estrutura do TiO₂, em posição intersticial ou em dopagem por substituição, ou seja, ocupando sítios do titânio na rede (RODRIGUES-SILVA et al., 2014). A dopagem de TiO₂ com ferro pode aumentar o espectro de absorção e melhorar a estrutura e a morfologia do catalisador, diminuindo a probabilidade de recombinação de cargas (SUN et al., 2012).

É importante ressaltar que resultados indicam que, quanto maior a quantidade de dopante inserida no fotocatalisador, maior será o deslocamento dos espectros de absorção para a região do visível. Entretanto, há um limite de dopante que pode ser incorporado, pois se este limite for ultrapassado pode ocorrer à segregação de outra fase cristalina (SANTOS, 2011).

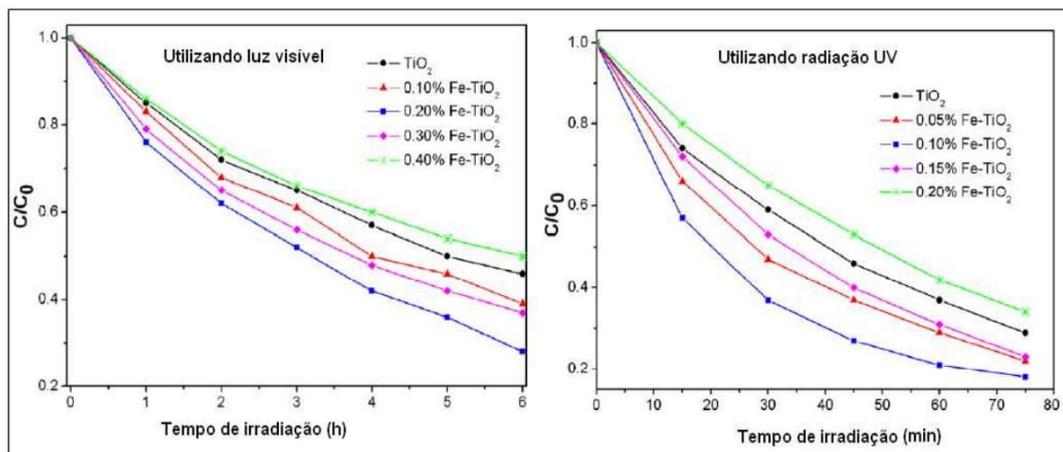
Estudos realizados por Navío et al. (1998) mostraram a influência do TiO₂ dopado com Fe através do método de impregnação e constataram que a utilização do fotocatalisador contendo 0,5% Fe, obtido a partir do acetilacetato de Fe(III), permitiu uma melhoria na oxidação fotocatalítica do nitrito de sódio a nitrato em relação ao TiO₂ puro. Eles relataram também um melhor desempenho catalítico com teor de ferro até 5% na degradação de ácido oxálico sob radiação visível.

Zhu et al. (2004) estudaram a fotodegradação de corantes em meio aquoso e observaram que a degradação do corante ativo amarelo XRG sob radiação visível apresenta um desempenho catalítico superior para o TiO₂ dopado com ferro (0,06%) pelo método de preparação hidrotérmico.

Tong et al. (2008) estudaram a eficiência fotocatalítica de microesferas porosas de TiO₂ dopadas em diferentes percentagens de Fe³⁺ na degradação do corante alaranjado de metila (MO), utilizando radiações ultravioleta e luz visível. Os experimentos realizados revelaram que a adição de íons ferro melhorou a atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂ puro. A Figura 4 mostra que os melhores resultados foram obtidos com 0,1% de ferro para

radiação ultravioleta (~80% de degradação) e 0,2% de ferro para luz visível (~70% de degradação).

Figura 4 - Fotodegradação do corante MO com TiO_2 puro e dopado, utilizando luz visível (esquerda) e radiação UV (direita)

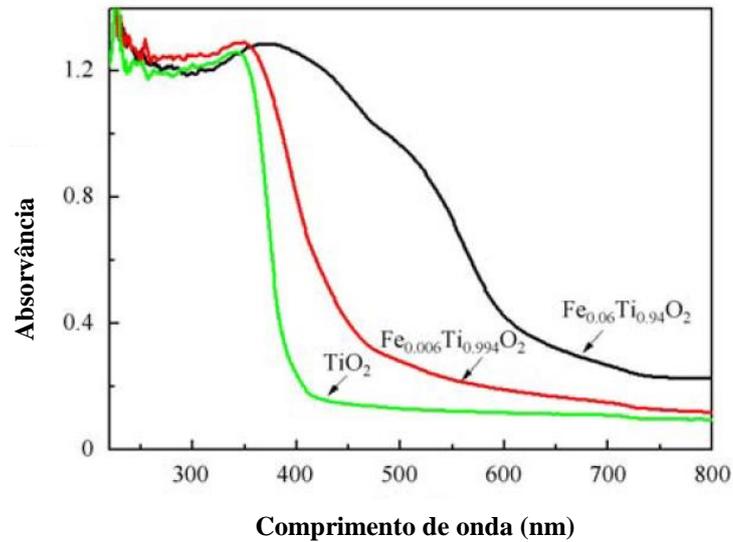


Fonte: TONG et al., 2008.

Yalçın et al. (2010) publicaram estudos realizados utilizando o método de impregnação na dopagem do ferro com TiO_2 para a degradação do poluente 4-nitrofenol sob luz visível. Os teores de ferro utilizados foram 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0% (massa/massa) de Fe^{3+} em TiO_2 e os resultados relatados mostraram a redução dos valores da energia de *band gap* (E_g) em relação ao TiO_2 puro, principalmente para concentrações baixas de ferro. Nos ensaios de degradação, o melhor resultado obtido foi de 80,05% de degradação de 4-nitrofenol com 0,25% de Fe, em 2 horas.

Zhao et al. (2015) investigaram a característica de absorção óptica de nanopartículas de TiO_2 dopadas com Fe no espectro de absorção UV-Vis. Conforme mostrado na Figura 5, para as amostras contendo 0,6% e 6,0% de ferro, as bordas de absorção são de 490 nm e 613 nm respectivamente, o que demonstra uma notável mudança da absorção para a região do vermelho no espectro visível com o aumento do teor de Fe.

Figura 5 - Espectro de absorção UV-vis de nanopartículas de $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ para $x = 0; 0,06$ e $0,006$

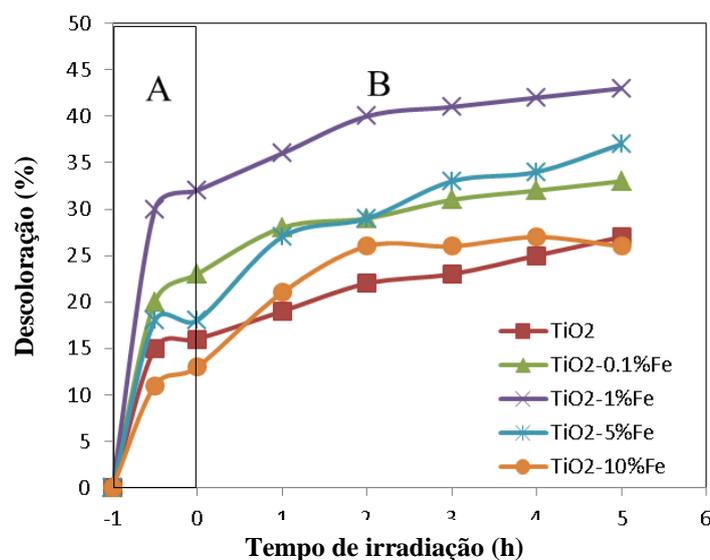


*termos modificados: absorbance para absorvância; wavelength para comprimento de onda em nm.

Fonte: ZHAO et al., 2015.

O estudo de Moradi et al. (2016) demonstra um maior desempenho fotocatalítico do TiO_2 dopado com Fe sob irradiação de luz visível em relação ao TiO_2 puro (Figura 6). Na parte B da Figura 6, observa-se uma maior eficiência na descoloração do corante vermelho reativo 198 com teores de 0,1; 1; 5; 10% Fe/ TiO_2 comparado a TiO_2 puro. O melhor resultado foi para 1% de Fe/ TiO_2 , sendo considerado o teor ideal de dopagem.

Figura 6 - Descoloração do corante vermelho reativo 198 utilizando TiO_2 puro ou dopado com diferentes teores de ferro



*termos modificados: Descolorization para descoloração; Irradiation time para tempo de irradiação (h).

Fonte: MORADI et al., 2016.

Por outro lado, existem também relatos na literatura onde a adição de ferro aponta para uma diminuição da eficiência catalítica na degradação de compostos orgânicos. De acordo com Navío et al. (1999), TiO_2 dopado com ferro utilizando a impregnação como método de preparo apresentou um menor desempenho fotocatalítico na oxidação do EDTA, devido à formação de centros de recombinação do par elétron (e^-)/lacuna (h^+) na superfície do Fe/TiO_2 que afetam a foto-oxidação do composto. Estes resultados controversos podem ser atribuídos ao fato do desempenho fotocatalítico para a oxidação de compostos orgânicos em amostras de Fe/TiO_2 dependerem fortemente do teor de dopante inserido e do método de síntese utilizado para o preparo do fotocatalisador.

2.4. Tratamento Biológico

Os efluentes têxteis são variáveis em sua composição e se diferenciam de planta para planta dependendo dos processos e corantes utilizados pela indústria. O tratamento biológico atua destruindo os poluentes biodegradáveis presentes no efluente através da ação de microrganismos capazes de metabolizar os poluentes orgânicos (PUNZI, 2015; SILVA Leandro, 2016). Um dos destaques do tratamento biológico para efluentes têxteis está no fato dele apresentar baixo custo comparado a outros tipos de tratamentos. Isso se deve à facilidade de adequá-lo para tratamento de efluentes em grande escala, não consumir muita energia, além de utilizar poucos insumos (PUNZI, 2015; KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Para efluentes têxteis, o tratamento biológico também auxilia na remoção parcial de cor dos efluentes. Inicialmente, o processo de remoção de cor causa modificações de ordem estrutural na molécula do corante, que podem alterar a toxicidade de maneira que o grau de toxidez muitas vezes é reduzido a limites que não prejudicam o meio ambiente. Sequencialmente, o processo biológico se evidencia pela estabilização final da matéria orgânica, com a geração de dióxido de carbono e água (mineralização) (BALAN, 1999; RIVA et al. 2001). O sistema de lodos ativados é um dos tratamentos biológicos mais empregados na indústria têxtil devido a sua boa eficiência aliado ao custo relativamente baixo. O mecanismo de ação do processo de lodos ativados fundamenta-se na oxidação da matéria orgânica presente em efluentes dispostos em tanques com suprimento de oxigênio proveniente de aeração mecanizada ou ar difuso. A biomassa microbiana em suspensão é colocada em contato com o material orgânico presente no efluente através de recirculação contínua. Os microrganismos utilizam os poluentes presentes no efluente como fonte energética e para reprodução de outras células (BELTRAME, 2000; DEZOTTI et al., 2008).

Estudos realizados por Tunussi e Sobrinho (2003) demonstraram que o sistema de lodos ativados não apresentou boa eficiência na remoção de cor para corantes com características azo. Provavelmente, devido ao fato da eficiência no tratamento de azocorantes estar vinculada à presença de microrganismos com enzimas como azoredutases e oxidases (PUNZI, 2015). Os corantes reativos também apresentam dificuldades quanto ao tratamento por processos aeróbios convencionais, pois não são imediatamente adsorvidos na biomassa dos lodos ativados, o que dificulta a degradação (CARREIRA, 2006). Além da dificuldade no

tratamento de determinadas classes de corantes, o sistema de lodos ativados também necessita de grandes áreas para a sua instalação, gera elevados custos com energia elétrica devido a uso de compressores de ar e produz grandes volumes de lodo (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Apesar de amplamente utilizado pelas indústrias têxteis, a eficiência do tratamento biológico se mostra limitada na presença de corantes de difícil degradação. Por exemplo, os corantes ácidos e reativos não são facilmente absorvidos por lamas ativas e muitas vezes escapam do tratamento (KANT, 2012). Pode-se concluir, que uma solução aplicável é a combinação de diferentes técnicas de tratamento, a fim de conceber uma opção viável e eficaz para o tratamento desses efluentes.

2.5 Tratamento Combinado

O tratamento exclusivo por métodos físicos, químicos ou biológicos provou ser insuficiente e limitado na remoção de cor das águas residuais da indústria têxtil. Por esses e outros motivos, a combinação de vários métodos de tratamento de efluentes tem se destacado na literatura, podendo remover mais de 85% de matéria indesejada (KANT, 2012).

A aplicação dos Processos Oxidativos Avançados combinado com processos biológicos ainda não tem sido extensivamente investigada na literatura e, normalmente, os processos são aplicados separadamente.

A Tabela 6 exhibe os estudos encontrados na literatura utilizando os POAs integrado ao tratamento biológico. A análise da tabela mostra que, em sua maioria, os tratamentos foram avaliados em termos da remoção de cor, DQO, DBO e COT.

Tabela 6 - Estudo do tratamento combinado empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Processos biológicos em efluentes industriais, corantes e poluentes orgânicos.

Poluente/ Caracterização	Processos empregados	Objetivo	Resultados	Referências
<p>Corante Procion Red H-E7B λ_{max}: 543,5 nm 44,96 mg/L COT dissolvido, 115 mg/L DQO)</p>	<p>- POA: Foto-Fenton</p> <p>- Tratamento biológico: RBS aeróbio (lodo oriundo de estação de tratamento de efluentes municipal).</p>	<p>Degradação do corante Procion Red H-E7B por acoplamento do sistema de tratamento foto-Fenton com um reator em batelada sequencial.</p>	<p>- POA: Fe(II) = 10 mg/L; H₂O₂ = 125 mg/L; t = 60 min; pH 2,8-3: descoloração completa, 39% remoção de COT</p> <p>- Biotratamento: 24 h; 52,7% remoção de COT.</p> <p>- Somente o tratamento biológico não promoveu a remoção do corante em 28 dias.</p> <p>- Tratamento Combinado: foto-Fenton seguido do biológico; 70,57% remoção de COT.</p>	<p>GARCÍA-MONTAÑO et al. (2006)</p>
<p>a-metil fenilglicina (430 mg/L COT)</p>	<p>- POA: Foto-Fenton (luz solar).</p> <p>- Tratamento biológico: Reator de biomassa aeróbio (Lodo ativado).</p>	<p>Mineralização do composto a-metil fenilglicina por tratamento combinado.</p>	<p>- POA: pH 2,8-2,9; t = 3,5 h; Fe(II) = 2 e 20 mg/L; H₂O₂ = 200-500 mg/L; 76% remoção de COT.</p> <p>- Biotratamento (composto oriundo do POA): pH 6,5 - 7,5; t = 72 h: alcançou mineralização completa do composto a-metil fenilglicina.</p> <p>- Tratamento combinado: Eficiência global de 95% de mineralização.</p>	<p>OLLER et al. (2007)</p>

Tabela 6 - Estudo do tratamento combinado empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Processos biológicos em efluentes industriais, corantes e poluentes orgânicos (cont.).

Poluente/ Caracterização	Processos empregados	Objetivo/Análises	Resultados	Referências
Acid Orange 10; (λ_{max}: 480 nm) Acid Orange 12; (λ_{max}: 486 nm) Reactive Black 5; (λ_{max}: 595 nm) Reactive Orange KGL; (λ_{max}: 398 nm) Reactive Violet K2LR; (λ_{max}: 549 nm) Reactive Blue K2LR; (λ_{max}: 614 nm) Reactive Blue KBL; (λ_{max}: 591 nm) Reactive Green K5BL; (λ_{max}: 658 nm)	- POA: Fotocatálise heterogênea com TiO_2 (Radiação ultravioleta) - Tratamento biológico: Reator de biomassa anaeróbio.	Utilização da fotocatalise TiO_2/UV como pré ou pós tratamento integrado com o tratamento biológico na degradação de azocorantes.	- POA: todos os corantes apresentaram percentuais de remoção de cor acima de 90%; todos os corantes apresentaram remoção parcial na análise de DQO - Reactive Green K5BL: maior percentual de remoção de matéria orgânica com 68%. - Reactive Black 5: menor percentual de remoção de matéria orgânica com 28%. - Biotratamento (Corantes oriundos do POA): pH 7,3; nenhum aumento significativo na remoção de cor foi observado.	HARRELKAS et al. (2008)
Efluente industrial contendo os seguintes pesticidas: Vydate, Metomur, Couraze, Ditimur-40 e Scala. (500 mg/L DQO dissolvido)	- POA: Foto-Fenton (luz solar) - Tratamento biológico: Reator de biomassa aeróbio (lodo ativado)	Avaliar a viabilidade técnica do processo de foto-Fenton solar combinado em larga escala com o biológico aeróbico no tratamento de um efluente industrial com pesticidas.	→ Para DQO inicial = 200 mg/L: - POA: pH 2,7-2,9; Fe(II) = 20 mg/L; 54% remoção DQO; - Tratamento combinado: foto- Fenton seguido do biológico; 89% remoção de DQO. → Para DQO inicial = 480 mg/L: - POA: pH 2,7-2,9; Fe(II) = 20 mg/L; 37,5% remoção de DQO. - Tratamento combinado: 84% remoção de DQO.	ZAPATA et al. (2010)

Tabela 6 - Estudo do tratamento combinado empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Processos biológicos em efluentes industriais, corantes e poluentes orgânicos (cont.).

Poluente/ Caracterização	Processos empregados	Objetivo/Análises	Resultados	Referências
Águas residuais têxteis (465 mg/L COT, 2100 mg/L DQO; <i>Escherichia coli</i> = 80,000 UFC mL ⁻¹)	- POA: Foto-Fenton (luz negra) - Tratamento biológico: Reator de batelada sequencial (RBS)	Tratamento de águas residuais têxteis por processo foto-Fenton acoplado com biológico para reutilização da água.	- POA: pH 3; redução de 64% do COT, remoção de aproximadamente 99% da bactéria <i>Escherichia coli</i> . - Tratamento combinado: (foto-Fenton pH 3; biotratamento RBS t= 24h); redução 92% do COT, remoção de ~ 99% da bactéria <i>Escherichia coli</i> .	BLANCO et al., (2012)
Efluente têxtil industrial (1132,6 mg/L DQO, 1731,6 mg/L sólidos em suspensão, 188,6 NTU turbidez)	- POA: Foto-Fenton (luz negra) - Tratamento biológico: Reator anaeróbio de loop interno	Investigar a eficiência de descoloração e mineralização por processo anaeróbio comparado com processo foto-Fenton no tratamento de águas residuais têxteis.	- POA: pH 3; 63,5% de remoção de cor (solução contendo 75% de efluente) , 92,5% de remoção de cor (efluente sem diluição); Remoção DQO: Pouco eficiente (faixa de 21,2-33%). - Biotratamento: 82% remoção máxima de cor (25% de efluente têxtil); 19% remoção mínima de cor (efluente sem diluição). - Tratamento combinado: → Não realizado	HAYAT et al. (2015)
Efluente têxtil industrial (714 mg/L DQO, 208,20 mg/L, 40 mg/L sólidos voláteis em suspensão)	- POA: Fotocatálise heterogênea com TiO ₂ e ZnO (Radiação ultravioleta) - Tratamento biológico aeróbio: Sistemas de lodos ativados	Avaliação do processo combinado fotocatalítico e biológico para descoloração e remoção de matéria orgânica de efluentes têxteis	- POA: O tratamento utilizando ZnO/UV não se mostrou eficiente em 120 min de incidência da radiação; TiO ₂ /UV (120 min) promoveu 38% de remoção de cor e 28% de remoção de COT. Tratamento combinado: 96,8% de remoção cor e 63,2% de remoção do COT.	SILVA L., (2016)

Tabela 6 - Estudo do tratamento combinado empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Processos biológicos em efluentes industriais, corantes e poluentes orgânicos (conclusão).

Poluente/ Caracterização	Processos empregados	Objetivo/Análises	Resultados	Referências
Efluente têxtil industrial (800 mg/L DQO solúvel 35 mg/L sólidos em suspensão; 35 mg/L, violeta escuro)	- POA: Fotocatálise heterogênea com TiO ₂ e ZnO (Radiação ultravioleta, reator de membrana) - Tratamento biológico: Bioreator aeróbio com membrana - <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Tratamento integrado envolvendo biodegradação fúngica e fotodegradação por radiação ultravioleta para obter alta remoção de cor e DQO no efluente têxtil.	- O TiO ₂ foi mais eficiente que o ZnO na degradação do efluente têxtil. - POA: TiO ₂ =1 g/L; t= 2 h; remoção cor: UV _{436nm} = 81%; UV _{525nm} = 83% e UV _{620nm} = 88%. 53 % remoção de DQO. - Tratamento biológico: t=120 h; remoção cor: UV _{436nm} = 57%; UV _{525nm} = 63% e UV _{620nm} = 62%. 53% remoção de DQO. - Tratamento combinado: biológico seguido do fotocatalítico; 99% remoção de cor, 93% remoção de DQO.	DEVECI et al. (2016)
Efluente farmacêutico industrial (12425 mg/L DQO, 1727 mg/L DBO, 3180 mg/L sólidos em suspensão)	- POA: Fotocatálise heterogênea TiO ₂ (Radiação ultravioleta) - Tratamento biológico: Reator biológico rotativo de contato (RBC)	Estudo do tratamento de efluentes farmacêuticos reais utilizando fotocatalise heterogênea seguida por processo biológico.	- Os parâmetros de pH, concentração de catalisador e tempo de reação foram otimizados: TiO ₂ = 0,6 g/L; pH = 3,20; t = 455 min POA: 67% remoção DQO, ensaio de toxicidade: o efluente foi considerado não-tóxico depois do tratamento fotocatalítico. Tratamento combinado: fotocatalítico seguido do biológico; remoção DQO: 96,5% (67% POA e 30% biológico).	TALWAR; SANGAL; VERMA, (2018)

Fonte: O autor, 2018.

Dentre os estudos apresentados na Tabela 6, empregando ambos tratamentos, o Processo Oxidativo Avançado mais utilizado é o foto-Fenton. Outro fator que se destaca é que alguns estudos não são empregados em efluentes reais, os quais apresentam uma composição muito mais complexa que os corantes individuais e quando esses estudos são dirigidos a efluentes industriais, a eficiência do processo tende a decair. Tais fatos indicam a necessidade de uma maior análise no âmbito do tratamento combinado para esses efluentes.

Outro aspecto observado é que, em todos os trabalhos divulgados na Tabela 6, uma melhor eficiência no tratamento dos efluentes, corantes e compostos químicos foi alcançada para o processo aplicado em conjunto, comparado com os processos isolados. No trabalho divulgado por Device et al. (2016), a remoção de cor e DQO do tratamento combinado ficou acima de 90% para um efluente têxtil industrial. Da mesma forma, o trabalho divulgado por Silva, L., (2016) indicou uma remoção de cor de 96,8% para um efluente têxtil real e 63% de remoção do COT. Tais resultados corroboram a importância do presente trabalho, indicando um caminho com perspectivas favoráveis no tratamento do efluente têxtil.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo do catalisador

No presente trabalho, o catalisador utilizado foi preparado a partir do suporte comercial de dióxido de titânio (Aeroxide® TiO₂ P25), cedido pela Evonik Industries possuindo pureza superior a 99,5%. O catalisador Fe/TiO₂ foi preparado a partir do método de impregnação úmida do TiO₂, utilizando o nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O da marca Panreac como sal precursor. Tal metodologia foi escolhida por ser uma técnica simples e de fácil controle comparado a outros métodos de preparo. Para se obter um catalisador com 0,5% em massa de Fe em TiO₂, foram dissolvidos 0,1849 g do sal Fe(NO₃)₃.9H₂O em água destilada (Vsolução = 10 Vporos) para impregnação de 5 g do suporte TiO₂ comercial. Promoveu-se a mistura, até a completa homogeneização da amostra que posteriormente foi seca por 24 h, a 100°C, em estufa.

3.2 Caracterização do catalisador

Para a caracterização do suporte e do catalisador foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de N₂ (BET), espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS/UV-Vis) e espectroscopia por absorção atômica (AA).

3.2.1 Análise estrutural

Para avaliação do efeito da incorporação de Fe^{3+} sobre a estrutura do catalisador foi utilizada a difração de raios-X na forma de pó espalhado sobre uma lâmina de vidro vazada. Os difratogramas do TiO_2 comercial e do catalisador Fe/TiO_2 foram obtidos em um difratômetro D8 Advance (Marca Bruker) usando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre filtrada por um monocromador a 40 kVA e 1,5418 Å, com velocidade de aproximadamente 0,02° por 0,5 segundos e uma varredura de ângulo (2Θ) na faixa de 10-90°.

A abundância relativa da fase rutilo em relação à fase anatase nas amostras foi calculada pela Equação 1 (DU et al. 2008):

$$Fr = \frac{1,26 I_r}{I_a + 1,26 I_r} \quad (1)$$

onde,

Fr é a fração rutilo;

I_r e I_a são as maiores intensidades das fases rutilo (plano 110) e anatase (plano 101), respectivamente.

3.2.2 Análise textural

A área específica BET e o diâmetro médio dos poros foram calculados a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a temperatura de -196°C , utilizando-se o aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. A distribuição do tamanho dos poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção, empregando o modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH). Preliminarmente, todas as amostras foram submetidas a um pré-

tratamento na temperatura de 300°C, com vácuo por 12 horas, para remoção de água fisissorvida.

3.2.3 Espectroscopia por refletância difusa na região UV-VIS (DRS/UV-Vis)

Para avaliar a possível mudança ótica em direção à região do visível devido à incorporação de íon ferro ao dióxido de titânio, foi realizada a espectroscopia por refletância difusa na região UV-Vis. Os espectros por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS/UV-Vis) foram coletados do espectrofotômetro UV-2600, da marca Shimadzu, na região espectral compreendida entre 200 e 800 nm, com velocidade de 600 nm min⁻¹. As medidas de referência (branco) foram realizadas com o sulfato de bário puro (Sigma-Aldrich; ReagentPlus, 99%). O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Química da UFRJ. De forma a separar a contribuição do suporte, a refletância da amostra foi subtraída da refletância do suporte puro e, então, calculou-se a função Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$.

Na técnica de DRS, a amostra e a referência são comparadas em relação à intensidade de luz dispersada, em função do comprimento de onda. Na teoria de Kubelka-Munk, o fluxo de iluminação difusa monocromático e o fluxo de luz difusivamente dispersado pela amostra são aproximados por dois fluxos contrários e perpendiculares à superfície da camada de espessura infinita do catalisador. A função Kubelka-Munk foi obtida através da Equação 2:

Na qual: $R_\infty = 10^{-\text{Absorvância (resultante)}}$

Absorvância (resultante) = Absorvância (amostra) – Absorvância (referência)

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2)$$

3.2.4 Espectroscopia por absorção atômica (AA)

O equipamento utilizado foi da Perkin Elmer modelo AA-300, com o objetivo de determinar a percentagem elementar de ferro (%Fe) presente na amostra de Fe/TiO₂. Para a quantificação do ferro presente na amostra sólida, fez-se necessária a abertura da amostra, de forma a disponibilizar o elemento em solução. Foram pesados cerca de 0,05 g da amostra de Fe/TiO₂ em um tubo falcon de teflon e, posteriormente, foram adicionados à mesma e à amostra correspondente ao branco, 4 mL de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico) e 5 mL de ácido fluorídrico. Posteriormente, o tubo falcon contendo a amostra foi inserido em um bécher com água aquecida em chapa de aquecimento a 100°C, até que a mesma ficasse límpida. O aquecimento foi mantido para eliminar todo o ácido fluorídrico sem que a amostra ficasse totalmente seca.

3.3 **Efluentes têxteis**

Neste estudo foram utilizados dois tipos de efluentes reais oriundos de indústrias têxteis diferentes.

O primeiro efluente testado foi fornecido por uma indústria têxtil localizada em Santa Catarina que atua no ramo de vestuários masculino e feminino. O segundo efluente foi fornecido por uma indústria têxtil localizada no Rio de Janeiro que atua no ramo de vestuário feminino. Ambos efluentes foram coletados da etapa de tingimento, possuindo, ambos, forte coloração e foram caracterizados por espectrofotometria UV-vis, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e determinação de sólidos, por apresentarem material em suspensão. Estas técnicas serão detalhadas no item 3.7. O efluente têxtil proveniente da indústria situada em Santa Catarina será identificado como efluente (A) e o efluente têxtil proveniente da indústria situada no Rio de Janeiro será identificado como efluente (B).

3.4 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados à temperatura ambiente, em uma unidade reacional conforme apresentada na Figura 7, empregando o dióxido de titânio dopado com ferro (Fe/TiO_2). Acoplado ao reator, cuja capacidade é de 150 mL, há um fluxo de ar oriundo de uma bomba. O sistema reacional também apresenta um agitador magnético para manter o catalisador em suspensão, além do suporte para a lâmpada visível 250 W Philips. A vazão de ar, a concentração de catalisador e o tempo de reação variaram segundo o planejamento de experimentos a ser apresentado no item 3.5.

Figura 7 - Unidade reacional fotocatalítica



Fonte: O autor, 2018.

3.5 Planejamento de experimentos

Foi realizado um planejamento de experimentos com o intuito de definir as melhores condições reacionais para a realização da fotocatalise heterogênea. No planejamento de experimentos efetuam-se modificações propositais nas variáveis de entrada de um processo ou

sistema com o intuito de avaliar as possíveis alterações sofridas pela variável resposta, como também as razões de sua alteração. O objetivo do planejamento de experimentos no estudo proposto é a otimização das condições operacionais e redução do tempo de processo.

O estudo do tratamento fotocatalítico foi conduzido empregando-se um delineamento composto central rotacional 2^3 (DCCR). As variáveis analisadas nos ensaios fotocatalíticos foram o tempo, a concentração de catalisador e a vazão de ar. Para cada condição testada, a remoção de cor (%) e a remoção de COT (%) foram as variáveis de resposta. Segue a Tabela 7 do planejamento de experimentos para três variáveis independentes.

Tabela 7 - Planejamento de experimentos para 3 variáveis independentes

	-1,68	-1	0	1	1,68	Unidades
Vazão	100	181	300	418	500	mL/min
Tempo	60	96	150	204	240	min
Concentração de catalisador	0,6	0,72	0,9	1,08	1,2	g/L

Fonte: O autor, 2018.

3.5.1 Ensaio fotocatalítico com planejamento de experimentos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados adicionando-se 50 mL de solução de efluente têxtil (A) com o Fe/TiO₂ em suspensão sob irradiação de luz visível. A concentração de catalisador, a vazão de ar e o tempo de reação foram modificados de acordo com os parâmetros definidos pelo planejamento de experimentos. Ao todo, dezessete ensaios fotocatalíticos foram conduzidos e suas condições definidas de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 - Ensaios fotocatalíticos com planejamento de experimentos

ENSAIOS	VAZÃO	TEMPO	CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR
1	-1 (181)	-1 (96)	-1 (0,72)
2	+1 (418)	-1 (96)	-1 (0,72)
3	-1 (181)	+1 (204)	-1 (0,72)
4	+1 (418)	+1 (204)	-1 (0,72)
5	-1 (181)	-1 (96)	+1 (1,08)
6	+1 (418)	-1 (96)	+1 (1,08)
7	-1 (181)	+1 (204)	+1 (1,08)
8	+1 (418)	+1 (204)	+1 (1,08)
9	-1,68 (100)	0 (150)	0 (0,9)
10	+1,68 (500)	0 (150)	0 (0,9)
11	0 (300)	-1,68 (60)	0 (0,9)
12	0 (300)	+1,68 (240)	0 (0,9)
13	0 (300)	0 (150)	-1,68 (0,6)
14	0 (300)	0 (150)	+1,68 (1,2)
15	0 (300)	0 (150)	0 (0,9)
16	0 (300)	0 (150)	0 (0,9)
17	0 (300)	0 (150)	0 (0,9)

Obs: Os valores entre parênteses representam as condições nas variáveis independentes para cada ensaio.

Fonte: O autor, 2018.

Por meio da análise estatística dos experimentos realizados, foram selecionadas as variáveis que afetaram significativamente a remoção de cor e a remoção de COT, segundo planejamento experimental.

Após as definições das condições ideais definidas pelo planejamento de experimentos para o tratamento fotocatalítico, os testes passaram a ser conduzidos no efluente (B) oriundo da indústria têxtil situada no Rio de Janeiro. Esta alteração ocorreu devido a pouca quantidade de efluente disponível após o planejamento de experimentos e à dificuldade de se conseguir outro efluente proveniente da mesma indústria (efluente A) em um curto tempo. A reação fotocatalítica foi replicada no efluente (B) respeitando as condições ideais de tempo de reação, concentração de catalisador e vazão de ar definidas anteriormente pelo planejamento de experimentos.

3.6 Ensaios de biodegradação

Os ensaios foram conduzidos em regime de batelada, no biorreator Biostat APlus de 3L da Sartorius para o efluente (B) (Figura 8), utilizando o lodo biológico aeróbio, oriundo do tanque de aeração da estação de tratamento da própria indústria têxtil que cedeu o efluente (B). Dessa forma, os microrganismos do lodo utilizado já estavam aclimatados aos corantes e demais aditivos presentes nos efluentes têxteis.

Em um biorreator, foram adicionados 900 mL do efluente (B) em estudo, onde, 700 mL foram adicionados diretamente ao reator e 200 mL foram anteriormente misturados ao lodo biológico centrifugado com concentração de biomassa de 3000 mg SSV L⁻¹. O lodo foi nutrido com amido (fonte de carbono), ureia (fonte de nitrogênio) e ácido fosfórico (fonte de fósforo) para manter a proporção inicial C/N/P em 100/5/1. O reator operou com agitação de 100 rpm e vazão de ar 2 L/min em temperatura ambiente e temperatura entre 27°C e 29°C.

Para o efluente (B) estudado, foram realizados dois testes de biodegradação: no primeiro teste, foi realizado o tratamento biológico no efluente anteriormente tratado pelo processo fotocatalítico. Foram coletadas amostras nos seguintes tempos de biodegradação: 10, 24, 48 e 72 h. No segundo teste, o efluente (B) foi tratado unicamente pelo tratamento biológico. Foram coletadas amostras nos seguintes tempos de biodegradação: 24 e 48 h. O lodo da 1ª coleta foi utilizado no ensaio biológico do efluente (B) previamente tratado pelo processo fotocatalítico. Já o lodo proveniente da 2ª coleta foi usado no tratamento biológico do efluente (B) bruto.

Figura 8 - Sistema reacional dos ensaios de biodegradação



Fonte: O autor, 2018.

Após os tempos decorridos, foram retiradas alíquotas de 50 mL de solução, onde a biomassa foi separada por centrifugação e o sobrenadante filtrado em membrana de éster celulose com 0,45 μm de diâmetro de poro. A fase líquida, isto é, o efluente após o tratamento de biodegradação foi analisado através de espectrofotometria UV-VIS, COT, DQO e a parte sólida foi analisada por sólidos totais.

3.7 Metodologias analíticas

A seguir, são descritas as metodologias analíticas utilizadas para a caracterização dos efluentes brutos e após os tratamentos.

3.7.1 Espectrofotometria UV-VIS

Para a obtenção do espectro UV-Vis, as amostras foram filtradas com membrana de vidro e/ou membrana em éster celulose para retirar todo material em suspensão. Fundamentado no fato dos corantes conferirem cor e absorverem luz na região do visível, utilizou-se um espectrofotômetro modelo Hach DR 5000 para realizar varredura entre 400 e 700 nm (região do visível).

Os efluentes reais apresentam perfil espectrofotométrico bem complexo, não apresentando picos bem definidos como os corantes individuais. Portanto, para avaliar a descoloração de tais efluentes, foram determinadas as áreas sob as curvas espectrométricas obtidas pela varredura entre 400 e 700 nm. A descoloração foi então avaliada utilizando a Equação 3:

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{[\text{Área}_0 - \text{Área}_t]}{\text{Área}_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde: Área_0 é a área sob a curva espectrofotométrica do efluente antes do tratamento em análise e Área_t é a área após o tratamento.

3.7.2 Carbono orgânico total

O tratamento em estudo tem como objetivo, além da descoloração, a remoção/redução de matéria orgânica presente no efluente têxtil. A análise da matéria orgânica foi feita através da determinação do carbono orgânico total presente na solução antes e depois do tratamento. As amostras foram analisadas em um Analisador de Carbono da marca Shimadzu Corp

(modelo TOC-L CSN) para avaliar a concentração de matéria orgânica. Inicialmente, uma alíquota da amostra analisada é enviada para um forno de combustão catalítica, onde todo o carbono presente, orgânico ou inorgânico é convertido em CO₂ e, então, pode ser detectado e quantificado por infravermelho não dispersivo. O Carbono Total (CT) é obtido como resultado. Sequencialmente, uma nova alíquota é retirada e acidificada com ácido clorídrico 2 mol L⁻¹. Tal acidificação provoca a conversão do carbono presente na forma inorgânica em CO₂ e, então, pode ser detectado e quantificado por infravermelho não dispersivo. O Carbono Inorgânico (CI) é obtido como resultado. Obtemos então o Carbono Orgânico Total (COT) por meio da Equação 4:

$$COT = CT - CI \quad (4)$$

A remoção de COT foi avaliada de acordo com a Equação 5:

$$\text{Remoção de COT}(\%) = \frac{[COT_0 - COT_t]}{COT_0} \times 100 \quad (5)$$

Onde: COT₀ é o carbono orgânico total antes do tratamento em análise e COT_t é o carbono orgânico total após o tratamento.

3.7.3 Demanda química de oxigênio

Utilizada extensivamente em análises de água e efluentes líquidos, a demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro que indica a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra. Neste trabalho, utilizou-se o método colorimétrico descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA - AWWA - WEF, 2005). Este método utiliza o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇)

como agente oxidante em meio ácido, que promove a oxidação da matéria orgânica presente na amostra. São adicionados, em um tubo de vidro com tampa rosqueável, a amostra, a solução digestora (contendo o dicromato) e uma solução ácida de Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado. Este tubo é apropriado para a digestão e leitura de absorvância. Os tubos são colocados no aparelho de digestão da *Hach*, previamente aquecido a uma temperatura de 150°C , onde permanecem por duas horas. Após esfriar, o valor da DQO, expresso em $\text{mg O}_2/\text{L}$, é determinado através da curva de calibração da solução padrão de ftalato ácido de potássio previamente obtida relacionando a absorvância em 600 nm e a DQO expressa em $\text{mg O}_2/\text{L}$.

A remoção de DQO é expressa de acordo com a Equação 6:

$$\text{Remoção de DQO}(\%) = \frac{(DQO_0 - DQO_t)}{DQO_0} \times 100 \quad (6)$$

Onde: DQO_0 é a demanda química de oxigênio antes do tratamento em análise e DQO_t é o demanda após o tratamento.

3.7.4 Análise de sólidos

A análise de sólidos foi baseada na metodologia descrita na seção 2540 do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA - AWWA - WEF, 2005), onde, a separação dos sólidos foi realizada por centrifugação a 4000 rpm por 15 minutos.

A quantidade de sólidos totais (ST), nomenclatura dada aos sólidos inorgânicos e orgânicos presentes na amostra, foi calculada de acordo com a seção A da metodologia anteriormente citada (2540 A).

Para análise de sólidos totais, uma amostra é adicionada a um cadinho previamente seco em estufa (103-105°C) e pesado após esfriar em dessecador. O recipiente contendo a amostra é, então, colocado em estufa (103-105°C) até que haja evaporação completa e secagem dos sólidos. Após isso, o cadinho é resfriado em dessecador e pesado. O ciclo secagem, resfriamento e pesagem são repetidos até que se atinja massa constante.

A concentração de sólidos totais (ST) é obtida de acordo com a Equação 13:

$$mgST/L = \frac{(M_2 - M_1)}{V_a} \times 100 \quad (13)$$

Onde: M_2 é a massa do cadinho mais o sólido seco (massa constante) em mg, M_1 é massa do cadinho em mg e V_a é o volume da amostra utilizada em mL.

A avaliação dos sólidos em suspensão segue a seção D do Standard Methods (2540 D). Os sólidos fixos são os de natureza inorgânica, enquanto os voláteis referem-se à matéria orgânica, a qual volatiliza quando submetida a uma temperatura de 550°C.

Procedeu-se à análise de sólidos em suspensão, onde, uma amostra de volume bem definido é coletada, centrifugada, sendo separados o decantado e o sobrenadante. O decantado é transferido para um cadinho previamente seco em estufa (103-105°C) e pesado. Este cadinho, contendo o decantado, é seco em estufa (103-105°C), resfriado em dessecador e pesado. Esse ciclo é repetido até se alcançar massa constante. Posteriormente, o recipiente é levado ao forno mufla (550°C) por 30 min, onde a fração volátil é queimada a CO_2 , permanecendo a fração fixa dos sólidos. O cadinho, contendo os sólidos fixos, é resfriado em dessecador e posteriormente pesado. Os sólidos em suspensão totais (SST), sólidos em suspensão voláteis (SSV) e sólidos em suspensão fixos (SSF) são calculados de acordo com as Equações 8, 9 e 10, respectivamente.

$$mgSST/L = \frac{(M_2 - M_1)}{V_a} \times 100 \quad (8)$$

$$mgSSV/L = \frac{(M_2 - M_3)}{V_a} \times 100 \quad (9)$$

$$mgSSF/L = \frac{(M3-M1)}{Va} \times 100 \quad (10)$$

Onde: M1 é a massa do cadinho em mg, M2 é a massa do cadinho mais o decantado seco em mg, M3 é a massa do cadinho mais o sólido que permanece após a mufla em mg e Va é o volume da amostra centrifugada em mL.

3.7.4.1 Características dos lodos coletados

Os lodos biológicos empregados neste estudo foram obtidos de duas coletas realizadas em períodos diferentes e caracterizados pela análise de sólidos (item 3.5.4). A Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização. Os lodos foram cedidos pela indústria têxtil situada no Rio de Janeiro e foram coletados do sistema de reciclo.

Tabela 9 - Sólidos em suspensão do lodo biológico

Sólidos em Suspensão	1ª coleta	2ª coleta
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
Sólidos Totais (SST)	10600	5696
Sólidos Voláteis (SSV)	7494	4044
Sólidos Fixos (SSF)	3106	1652

Fonte: O autor, 2018.

Observa-se, da análise da Tabela 9, que as concentrações de SSV apresentam diferenças significativas entre uma coleta e outra, devido ao fato destas coletas terem sido realizadas em períodos diferentes, levando assim a concentrações distintas. Para lodos biológicos, a faixa de concentração de SSV dentro do reator varia entre 1500-3500 mg L⁻¹ em lodos convencionais, sendo limitada geralmente a 4500 (DEZZOTTI et al. 2008; VON

SPERLING, 1997). Cabe ressaltar que nos ensaios biológicos empregados no presente trabalho foram mantidas concentrações de SSV na faixa convencional.

3.8 Fitotoxicidade (teste de germinação)

A toxicidade da solução do efluente (B) foi avaliada por uso de sementes de alface (*Lactuca sativa*). Para o experimento, foram utilizadas 3 amostras do efluente: o efluente bruto (antes do tratamento), o efluente após tratamento fotocatalítico e o efluente após tratamento combinado (FOTO + BIO). Foram utilizadas placas de Petri de 10 cm como suporte. As dosagens para o grupo de teste foram: 4 mL da solução do efluente (B) de cada uma das 3 amostras, em cada placa. Já para o controle negativo (CN) foram utilizados 4 mL de água destilada. Em seguida, foram adicionadas 10 sementes de alface que foram colocadas sobre o papel germitest com um par de pinças e espaçadas o suficiente para permitir o crescimento das raízes. As placas foram colocadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade e incubadas durante 5 dias (120 horas), a $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Cada ensaio foi feito em triplicata. A taxa de germinação (%G) foi calculada pela contagem do número de sementes germinadas na amostra e o número de sementes germinadas no controle.

$$\text{Taxa de Germinação} = \frac{S_g}{S_n} \times 100 \quad (11)$$

Onde: S_g é número total de sementes germinadas e S_n é o número total de sementes germinadas no controle.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Catalisadores

Os resultados obtidos na caracterização do dióxido de titânio (TiO_2) P25 e do catalisador dopado com ferro preparado a partir da impregnação da titânia pura com nitrato férrico serão apresentados a seguir.

4.1.1. Análises estrutural, textural e química

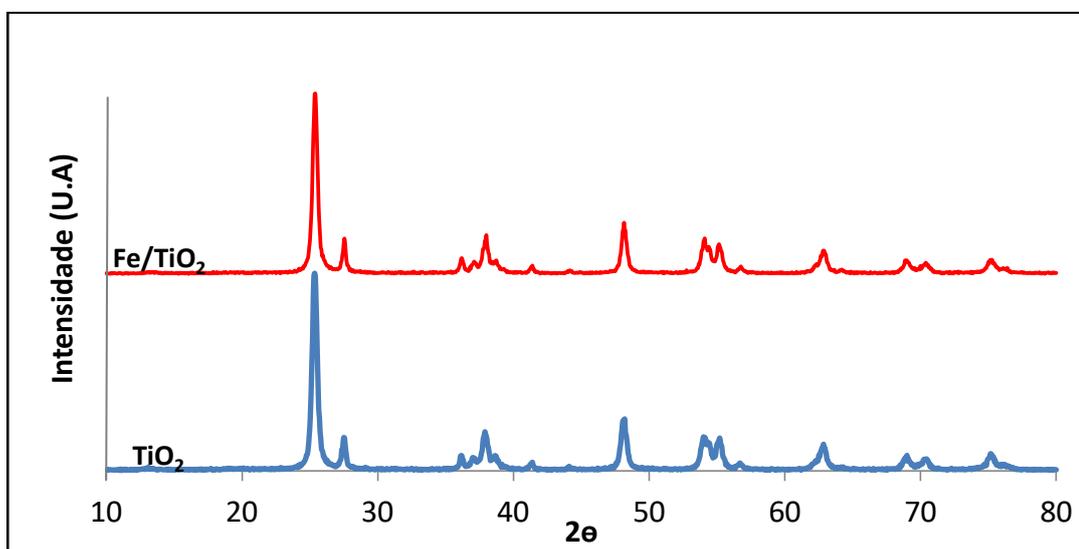
A Figura 9 apresenta os difratogramas do TiO_2 puro e do TiO_2 impregnado com ferro. Observa-se que o difratograma evidenciou os picos característicos do TiO_2 , associados às fases anatásio (JCPDS-21-1272) e rutilo (JCPDS-21-1276). Os planos e ângulos relacionados à fase anatásio (A) são: (101) $25,3^\circ$, (004) $37,9^\circ$, (200) $48,0^\circ$, (105) $53,9^\circ$, (211) $55,1^\circ$, (204) $62,7^\circ$. Enquanto que os picos característicos da fase rutilo (R) são: (110) $27,4^\circ$ e (301) $68,8^\circ$.

Observa-se, na Figura 9, que o difratograma do Fe/TiO_2 comparado com o TiO_2 puro apresenta as mesmas intensidades de pico e posições interplanares. Tal comportamento indica que a impregnação com ferro não provocou mudanças significativas na estrutura do TiO_2 . Uma justificativa plausível pode ser devido ao baixo teor de Fe na amostra, podendo também indicar a formação de espécies amorfas ou espécies altamente dispersas de Fe^{3+} sobre o dióxido de titânio.

A Tabela 10 exhibe os resultados complementares de DRX, com a fração anatásio nas 2 amostras. Para o TiO_2 , os resultados obtidos confirmaram que a fase anatásio é a dominante e a fração obtida está de acordo com dados do fabricante (mistura de 80% anatásio e 20%

rutilo). Os resultados demonstram que a percentagem da fase anatásio praticamente não se altera com a introdução do Fe à titânia, confirmando, como esperado, que o ferro não causou modificação a nível estrutural.

Figura 9: Difratomogramas do TiO_2 e do Fe/TiO_2



Fonte: O autor, 2018

A Tabela 10 também apresenta os resultados obtidos por análise de espectroscopia por absorção atômica com o valor de percentagem em massa de Fe no catalisador Fe/TiO_2 . A concentração pretendida de Fe na amostra era de aproximadamente 0,5% de ferro, mas o valor obtido na absorção atômica indica um teor um pouco acima do esperado (0,7% de Fe). Apesar da concentração de Fe estar acima da pretendida, pelo menos essa diferença não se mostra tão acentuada em relação à concentração desejada.

Tabela 10- Resumo das propriedades do TiO_2 puro e impregnado com ferro

Catalisador	Concentração de Fe (%) ^a	Fração de anatásio (%) ^b	Energia de band gap (eV) ^c
TiO_2	---	82	3,30
Fe/TiO_2	0,7	79	3,10

Notas: ^a Determinado por absorção atômica.

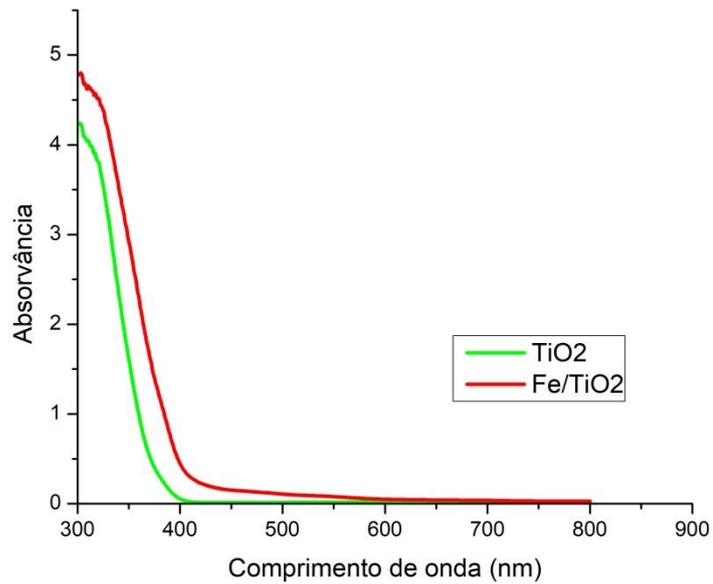
^b Determinado a partir da DRX.

^c Determinado por DRS.

Fonte: O autor, 2018

Os espectros de reflectância difusa na região UV-Visível das amostras TiO_2 e Fe/TiO_2 estão representados na Figura 10 e na Figura 11.

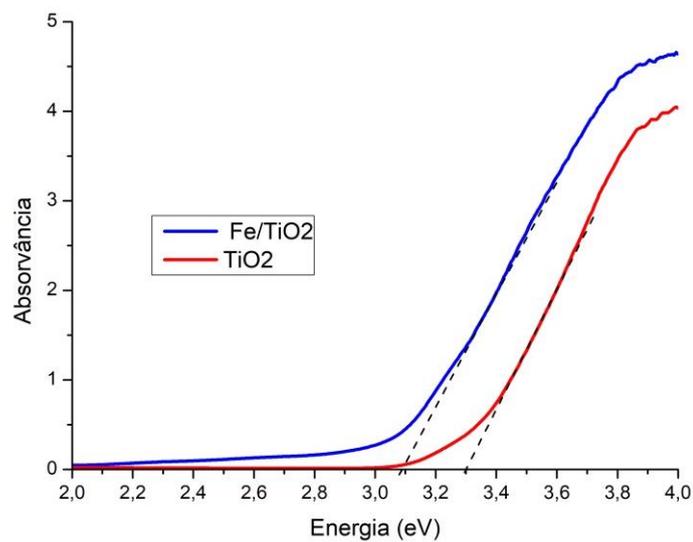
Figura 10 - Espectro DRS-UV/vis para TiO_2 e Fe/TiO_2



Fonte: O autor, 2018.

Figura 11 - Resultado DRS-UV/vis para TiO_2 e Fe/TiO_2 :

energia de band gap



Fonte: O autor, 2018.

Analisando o espectro de DRS da Figura 10, observa-se que a amostra TiO_2 praticamente não apresenta capacidade de absorção na região do visível ($> 400 \text{ nm}$). Por outro lado, a impregnação do TiO_2 com Fe contribuiu para o surgimento de absorção na região de comprimento de onda entre 400 a 550 nm, aproximadamente. Portanto, a técnica de impregnação utilizada no presente estudo foi adequada para promover a absorção do catalisador para a faixa visível do espectro, importante para viabilizar o seu uso no processo fotocatalítico que será realizado sob luz visível. Tais resultados estão de acordo com a faixa na região do visível encontrada na literatura, como a descrita por Tong et al. (2008) que utilizaram a hidrólise controlada para o preparo do Fe/TiO_2 , onde, a amostra de TiO_2 pura não apresentou absorção na região do visível, e a incorporação de 0,4% de Fe na titânia promoveu um deslocamento significativo de absorção de luz na região do comprimento de onda entre 400-600 nm (faixa do espectro visível). Outros autores, como Surolia et al. (2007) e Nahar et al. (2006), também utilizaram a técnica de impregnação na dopagem do TiO_2 com o Fe, onde, verificaram um aumento de absorção na região do visível em relação ao óxido puro.

Pelos valores do gráfico de absorvância versus comprimento de onda (λ), foi possível converter os valores de λ para energia ($E=12400/\lambda$), obtendo-se um gráfico de absorvância versus energia (Figura 11). O valor da energia de *band gap* (E_g) é obtido por meio da extrapolação da parte linear da curva de absorvância. Quanto menor a E_g , maior a facilidade de promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução e, provavelmente, maior o seu potencial fotocatalítico. Na Tabela 10, encontram-se os valores das E_g para os fotocatalisadores. Para o TiO_2 , a energia *band gap* encontrada foi de 3,3 eV, tal resultado está de acordo com o trabalho divulgado por Castro-López; Centeno e Giraldo (2010), no qual a amostra de titânia P25 apresentou E_g de 3,29 eV. Nota-se que na dopagem do TiO_2 com o Fe, a energia da *band gap* cai para 3,1 eV e esta diferença, embora pequena, já é suficiente para indicar uma maior facilidade de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução para a amostra Fe/TiO_2 . A diminuição da *band gap* do semiconductor mostra-se coerente com o comportamento observado no gráfico (Figura 10) indicando uma absorção do Fe/TiO_2 na região do visível.

Os resultados da caracterização textural das amostras estão indicados na Tabela 11. A área específica do fotocatalisador é um fator que influencia no processo de fotocatalise heterogênea, pois um fotocatalisador com uma maior área superficial tende a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica.

Tabela 11 - Resultado da caracterização textural

Catalisador	Área superficial (m ² g ⁻¹) ^a	Diâmetro médio de poro por dessorção (Å) ^b
TiO ₂	55	158
Fe/TiO ₂	43	256

Notas: ^a Determinada pelo método BET.

^b Determinado pelo método BJH.

Fonte: O autor, 2018

Para o TiO₂, a área encontrada foi de 55 m² g⁻¹; deste total, 44 m² g⁻¹ (80%) correspondem à área externa e 11 m² g⁻¹ (20%) à área interna (poros). Os valores obtidos para a amostra pura estão compatíveis com aqueles verificados na literatura para o Aeroxide®TiO₂ P25, como o estudo publicado por Melcher, Feroz e Bahnemann (2017), no qual a área específica foi de 50 m² g⁻¹. A dopagem do TiO₂ através da impregnação com íons ferro provocou a redução dos valores de área específica para 43 m² g⁻¹, onde a área externa corresponde a 37 m² g⁻¹ e a área interna a 6 m² g⁻¹ (poros). Esta redução pode ser devido ao bloqueio parcial de poros provocado pela introdução do Fe no suporte, já que se percebe uma diminuição de 45% da área interna e de 16% da área externa em comparação com o TiO₂ puro. A Tabela 11 também apresenta o diâmetro médio de poros obtido pela curva BJH de dessorção para a amostra pura e a dopada com Fe. Os resultados revelam um aumento no valor do diâmetro médio de poro do Fe/TiO₂ em relação ao óxido puro, o que sugere que os poros menores foram os mais afetados pela introdução do Fe. Os valores de diâmetro de poro estão dentro da faixa classificada pela IUPAC como mesoporos (20 -500 Å).

4.2. Tratamento do efluente têxtil por fotocatalise heterogênea

Como mencionado anteriormente, a fotocatalise heterogênea tem sido investigada na literatura para degradação de efluentes industriais. Entretanto, os estudos realizados apresentam uma variedade nos parâmetros pelos quais são conduzidos, como o semicondutor

utilizado, tipo de radiação, concentração de catalisador, pH, entre outros. Visando encontrar as melhores condições para o tratamento do efluente têxtil por fotocatalise heterogênea, o planejamento de experimentos foi utilizado no presente trabalho, onde, foram feitos estudos com o efluente (A), empregando-se um delineamento composto central rotacional 2^3 (DCCR) e, em seguida, foram consideradas as variáveis que foram estatisticamente significativas para o processo.

4.2.1. Planejamento de Experimentos

O delineamento composto central rotacional 2^3 (DCCR), com triplicata no ponto central, foi utilizado para identificar os parâmetros reacionais que tinham efeito significativo sobre a degradação do efluente têxtil. Neste estudo, três variáveis independentes foram analisadas: o tempo de reação fotocatalítica, a concentração do catalisador e a vazão de ar, sendo que as faixas de valores destas variáveis foram escolhidas tendo-se, como referência, trabalhos anteriores realizados na mesma unidade reacional. As variáveis dependentes analisadas foram a remoção de cor (%) e a remoção de COT (%). A Tabela 12 apresenta os valores reais e codificados, e os resultados da remoção de cor (%) e remoção de carbono orgânico total (COT) (%) de cada ensaio realizado.

Tabela 12 - Matriz do DCCR 2³ com seus níveis codificados e reais e com as respostas de % de remoção de cor e % de remoção de COT

ENSAIOS	VAZÃO	TEMPO	[CATALISADOR]	% REMOÇÃO DE COR	% REMOÇÃO DE COT
1	-1 (181)	-1 (96)	-1 (0,72)	0	13,9
2	+1 (418)	-1 (96)	-1 (0,72)	0	9,6
3	-1 (181)	+1 (204)	-1 (0,72)	24,5	18,5
4	+1 (418)	+1 (204)	-1 (0,72)	19,3	18,3
5	-1 (181)	-1 (96)	+1 (1,08)	0	1,0
6	+1 (418)	-1 (96)	+1 (1,08)	0	2,9
7	-1 (181)	+1 (204)	+1 (1,08)	36,4	35,3
8	+1 (418)	+1 (204)	+1 (1,08)	36,2	19,3
9	-1,68 (100)	0 (150)	0 (0,9)	10,9	21,5
10	+1,68 (500)	0 (150)	0 (0,9)	19,2	43,2
11	0 (300)	-1,68 (60)	0 (0,9)	0	0
12	0 (300)	+1,68 (240)	0 (0,9)	13,5	21,4
13	0 (300)	0 (150)	-1,68 (0,6)	11,3	7,4
14	0 (300)	0 (150)	+1,68 (1,2)	10,6	16,4
15	0 (300)	0 (150)	0 (0,9)	31,7	35,0
16	0 (300)	0 (150)	0 (0,9)	36,8	31,7
17	0 (300)	0 (150)	0 (0,9)	32,7	36,8

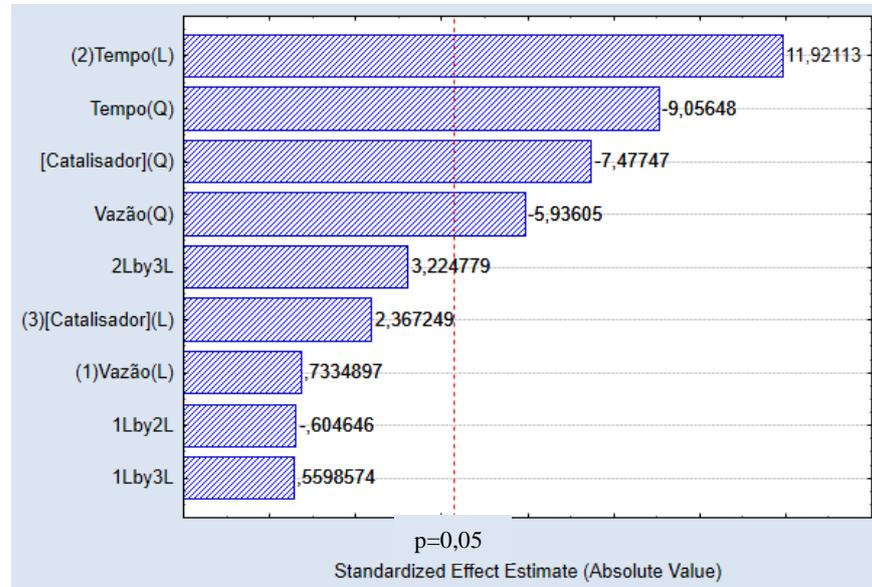
Fonte: O autor, 2018

A partir da análise de todos os ensaios realizados pelo planejamento de experimentos, os melhores resultados observados, simultaneamente, para as respostas de % de remoção de cor e % de remoção de COT foram os obtidos no ensaio 7 e nos ensaios 15, 16 e 17 (triplicata – ponto central). A percentagem de remoção de cor e de COT, nestes ensaios, variou de 32 a 37%. Para o ensaio 7, as condições experimentais foram; vazão de ar de 181 mL/min, [Fe/TiO₂] de 1,08 g/L e 204 min de reação, já para os ensaios realizados em triplicata as condições foram: vazão de 300 mL/min, [Fe/TiO₂] de 0,9 g/L e 150 min de reação. Considerando o erro associado, pode-se dizer que as remoções de cor e de COT obtidas no ensaio 7 foram muito semelhantes as dos ensaios realizados em triplicata (ensaios 15, 16 e 17). Avaliando-se as condições experimentais empregadas nos ensaios em triplicata (menor tempo de reação e menor concentração de catalisador), conclui-se que os ensaios realizados no ponto central apresentaram as melhores condições dentro do estudo de planejamento proposto.

A partir dos dados obtidos nos ensaios, com auxílio do programa Statistica 7.0, foi elaborado o diagrama de Pareto com nível de confiança de 95% (p<0,05). A Figura 12 exibe o

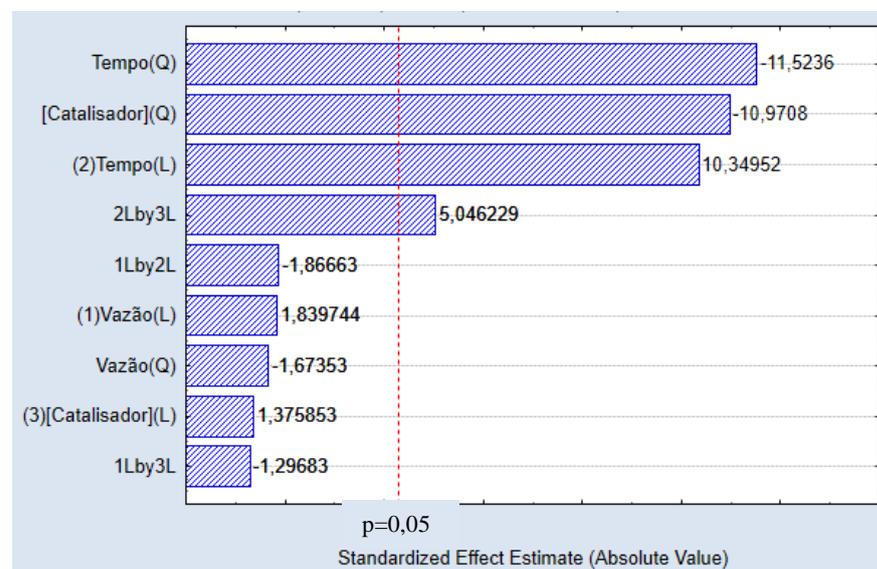
diagrama de Pareto para a remoção de cor e a Figura 13 exibe o diagrama para a remoção de COT.

Figura 12 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes na % de remoção de cor



Onde: (L) - linear; (Q) - quadrática; 2Lby3L - Interação entre vazão e tempo; 1Lby2L - Interação entre [catalisador] e tempo; 1Lby3L - Interação entre [catalisador] e vazão.
Fonte: O autor, 2018.

Figura 13 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes na % de remoção de COT



Onde: (L) - linear; (Q) - quadrática; 2Lby3L - Interação entre vazão e tempo; 1Lby2L - Interação entre [catalisador] e tempo; 1Lby3L - Interação entre [catalisador] e vazão.
Fonte: O autor, 2018

Pode-se observar que apenas o tempo foi a variável que teve significância estatística linear para a remoção de cor e remoção de COT nas faixas avaliadas. Tal resultado está de acordo com o comportamento observado na literatura que indica que para um maior tempo de reação, maior a remoção de cor e matéria orgânica dos corantes e efluentes têxteis. Tong et. al (2008) relataram a degradação do metil orange para diferentes porcentagens de Fe/TiO₂ e verificaram que quanto maior o tempo de irradiação sob luz visível, maior a degradação alcançada pelo corante. Porém, o excesso de tempo possibilita a formação de subprodutos na reação fotocatalítica, que por vezes podem ser mais recalcitrantes e tóxicos, além de, depois de certo limite, não causar mais efeitos significativos na remoção de cor e matéria orgânica do efluente. Tal efeito está de acordo com o comportamento observado pelo gráfico de Pareto, onde o excesso de tempo (tempo(Q)) não contribui para a remoção de cor e remoção de COT na faixa estudada.

O gráfico de Pareto também evidencia que o excesso de catalisador não contribuiu para aumentar a eficiência fotocatalítica. Souza et al. (2016) estudaram a influência da concentração do catalisador TiO₂ na degradação de um efluente têxtil. Os autores observaram que o aumento na concentração do catalisador não promoveu um aumento proporcional na taxa de degradação (análise pela DQO) e a adição excessiva do TiO₂ causou um efeito negativo sobre a degradação. Tal efeito pode ser devido à concentração de partículas sólidas em suspensão aumentarem o efeito de turbidez na solução, dificultando a penetração da radiação e podendo causar efeitos de dispersão de luz que pode inibir o mecanismo da fotocatalise (HAN et al., 2012; RODRIGUES, et. al; 2008).

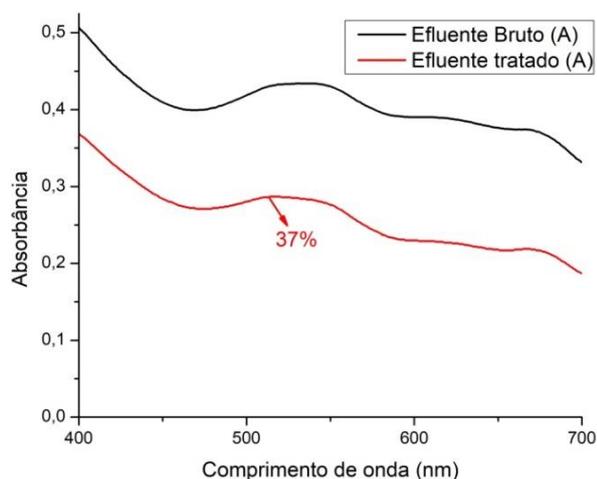
Os ensaios 3 e 4 do planejamento de experimentos (Tabela 12) apresentam valores próximos de remoção de cor e remoção de COT, sendo que nestes ensaios, a única variável independente alterada foi a vazão de ar. Desse modo, os resultados estão de acordo com o comportamento demonstrado pelo gráfico de Pareto, que indica que a vazão nessa faixa de estudo não apresentou efeito significativo sobre a remoção de cor e de COT.

Comparando os ensaios 5 e 6 que empregaram menor tempo de reação (96 min), as remoções de cor e de COT foram desprezíveis (0 a 3%). Já nos ensaios 7 e 8 (maior tempo - 204 min), a remoção de cor e matéria orgânica torna-se significativa, ficando evidente que a mineralização praticamente independe da vazão de ar e da concentração do Fe/TiO₂ na faixa estudada, confirmando assim, o tempo como variável controladora do processo.

Em seguida, os resultados obtidos após DCCR foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) que indicou que o modelo polinomial não foi significativo e adequado para representar a relação real entre as respostas (% remoção de cor e % remoção de COT) e a variável significativa (tempo), com coeficientes de determinação insatisfatórios ($R^2 = 0,83$ e $R^2 = 0,86$), respectivamente. O R^2 é uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido e para um bom modelo estatístico, quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 , mais ajustado o modelo é considerado, indicando uma melhor correlação entre os valores observados e estimados. Apesar de existirem divergências, usualmente o R^2 é considerado satisfatório quando apresenta valor igual ou acima de 0,95. Os valores de R^2 (0,83 e 0,86) obtidos no experimento indicam uma limitação do modelo, sugerindo que apenas aproximadamente 80% da variabilidade na variável dependente (% de remoção de cor e COT) pode ser explicada pela equação do modelo.

A Figura 14 apresenta a remoção de cor alcançada pelo efluente têxtil (A) no ensaio 16, em que se atingiu remoção de 37% para 150 min de reação sob luz visível.

Figura 14 - Perfil espectrofotométrico do efluente (A)
antes e após o teste fotocatalítico



Tempo (Luz visível): 150 min
Concentração de catalisador: 0,9 g/L
Vazão ar: 300 mL/min
Fonte: O autor, 2018

Definidas, então, as condições ideais da fotocatalise heterogênea, essas condições foram aplicadas na etapa fotocatalítica do tratamento combinado com o outro efluente têxtil (B).

4.3. Tratamento combinado: Fotocatálise heterogênea seguida de tratamento biológico

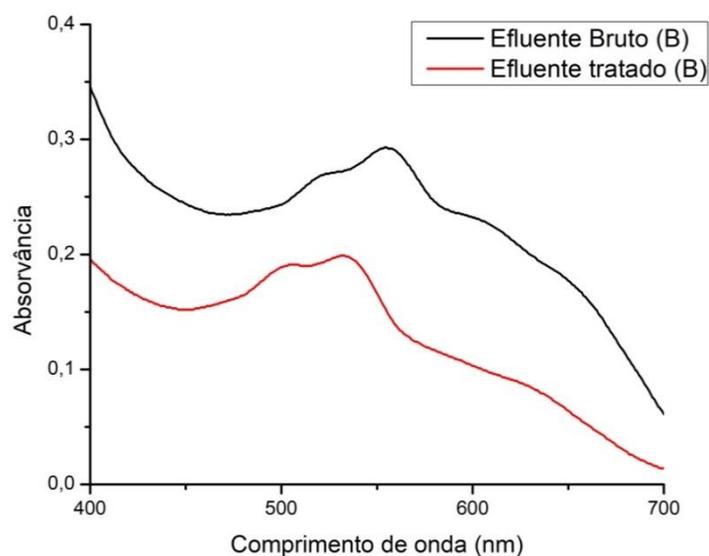
Para o tratamento combinado, 1 L de amostra do efluente (B), previamente caracterizado, foi utilizado. Inicialmente, o efluente foi tratado por fotocatalise heterogênea nas condições ideais definidas pelo planejamento de experimentos (tempo = 150 min; [catalisador] = 0,9 g/L e vazão de ar = 300 mL/min). O método utilizado para a separação do catalisador do meio reacional foi a filtração por membrana de éster de celulose. Sequencialmente, o efluente (B) foi tratado pelo processo biológico como descreve a metodologia apresentada no item 3.6.

4.3.1. Primeira etapa - Fotocatálise heterogênea

A Figura 15 exibe os perfis de absorção do efluente (B) antes e após a aplicação da fotocatalise com Fe/TiO₂ sob luz visível. É possível observar que a curva após o tratamento apresenta um perfil bem inferior ao da curva do efluente bruto, indicando que o processo fotocatalítico foi capaz de promover uma descoloração parcial no efluente. Para a avaliação de remoção de cor foi realizado o cálculo das áreas sob as duas curvas espectrofotométricas, segundo o procedimento descrito no item 3.7.1 e este valor é exibido na Tabela 13, em que a descoloração alcançada por fotocatalise com o sistema Fe/TiO₂/Luz visível foi de 45%. Comparando os resultados obtidos com o efluente (B) e o efluente (A) (Figura 14), pode-se observar que, para as mesmas condições experimentais, a eficiência do processo foi superior para o efluente (B), reforçando, assim, que os efluentes têxteis apresentam composições

diferentes dependendo da indústria têxtil onde é gerado e, portanto, podem exibir variações nos resultados após seu tratamento.

Figura 15 - Perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após a fotocatalise (150 min)



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 13 - Quantificação da remoção de cor do teste fotocatalítico com os efluentes têxteis

Análise	Área	Remoção de cor (%)
Efluente Bruto (A)	124	-
Efluente (A) + fotocatalise	78	37
Efluente Bruto (B)	69	-
Efluente (B) + fotocatalise	38	45

Fonte: O autor, 2018.

Apesar da fotocatalise heterogênea com Fe/TiO₂ ter apresentado apenas uma descoloração parcial do efluente têxtil (45%), tal resultado se mostrou satisfatório, levando-se em conta o uso de luz visível e não radiação UV como é amplamente utilizado em vários estudos divulgados na literatura (HARRELKAS et al., 2008; SILVA, L., 2016; DEVECI et al., 2016; TALWAR, SANGAL, VERMA, 2018). Além disso, diversas pesquisas são conduzidas com corantes individuais que não caracterizam um efluente têxtil real pelo fato deste apresentar diferentes espécies químicas (amido, sais, surfactantes, agentes dispersantes e igualizantes, etc), além da diversidade de corantes. Melo et al. (2016) reportaram a aplicação da fotocatalise heterogênea na remoção do corante azul de metileno utilizando o TiO₂ com luz solar. As melhores condições de pH, concentração de catalisador e tempo de reação foram definidas pelo planejamento de experimentos, onde, foi verificado que para todas as condições experimentais a remoção de cor do azul de metileno foi superior a 90%. Na segunda etapa do trabalho, as condições ideais foram replicadas em um efluente têxtil real e nenhuma remoção de cor significativa foi observada e a remoção de carga orgânica (DQO) ficou na ordem de 16%. Tal efeito corrobora com a identificação da complexidade de um efluente têxtil frente a um corante individual, e conseqüentemente, uma maior dificuldade no seu tratamento.

A Tabela 14 indica a remoção de matéria orgânica obtida no efluente (B). Foram avaliadas a remoção de COT e a remoção de DQO. Observa-se que o tratamento fotocatalítico com Fe/TiO₂/Luz visível alcançou uma remoção de 24% de COT e 25% de DQO. Kulkarni (2015) mencionou o estudo realizado com efluente têxtil industrial, em que a remoção de matéria orgânica foi mensurada pela análise de DQO e COT. Após 5 horas de reação com TiO₂/UV foi verificada uma remoção de aproximadamente 27% de COT. Comparando com os resultados do presente estudo, este se mostrou mais eficaz, pois alcançou a mesma faixa de eficiência num menor período de tempo e com o uso de luz visível.

Tabela 14 - Dados de remoção de matéria orgânica do efluente (B)

Análise	COT (mg L⁻¹)	Remoção COT	DQO (mg O₂ L⁻¹)	Remoção DQO
Efluente (B)	298	-	1079	-
Efluente (B) + fotocatalise	225	24	806	25

Fonte: O autor, 2018.

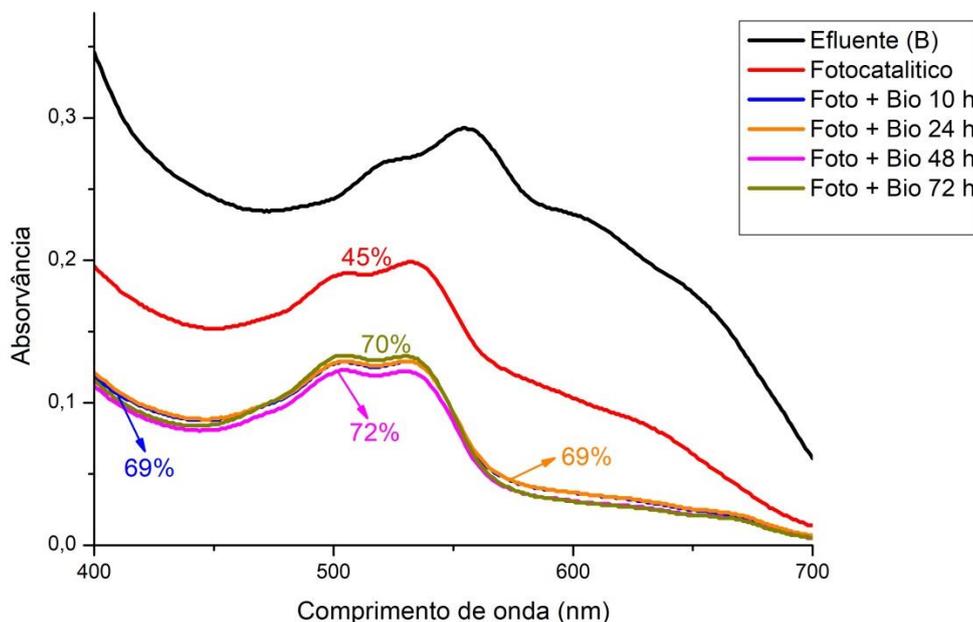
4.3.2. Segunda etapa – Tratamento Biológico

Conforme descrito na metodologia (item 3.6), foram realizados 2 ensaios de tratamento biológico. No primeiro, foi utilizado o efluente oriundo do tratamento fotocatalítico e no segundo o efluente bruto para fins comparativos.

4.3.2.1. Ensaio Biológico com efluente do tratamento fotocatalítico

O efluente têxtil, anteriormente tratado por fotocatalise heterogênea foi introduzido no biorreator para a etapa biológica. A Figura 16 apresenta o perfil espectrofotométrico do efluente após tratamento fotocatalítico e biológico, sendo este último conduzido por até 72 h.

Figura 16 - Perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após o tratamento fotocatalítico e após o tratamento combinado fotocatalítico-biológico, incluindo a % de remoção de cor



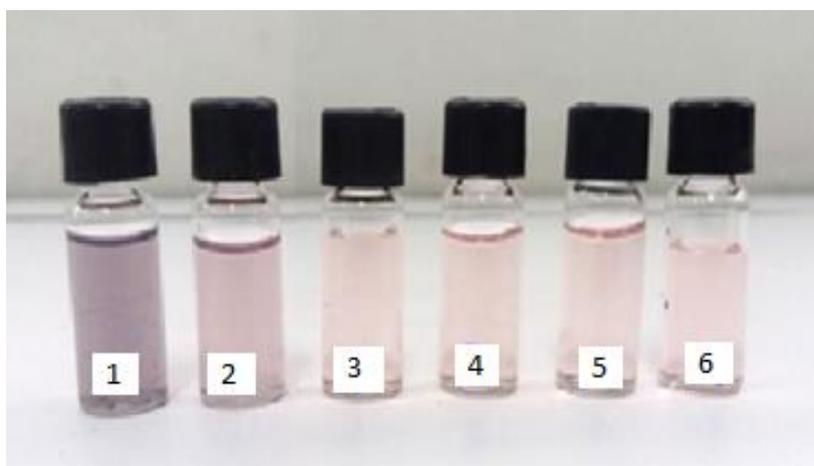
Fonte: O autor, 2018.

Observa-se, na Figura 16, uma redução expressiva na intensidade da absorção após o tratamento combinado, onde, a maior parcela de remoção de cor ocorreu nas primeiras 10 horas do processo biológico. A partir desse momento, a remoção de cor torna-se praticamente inalterada, indicando que a continuidade do tratamento até 72 h foi desnecessária. Os resultados expressam que a maior parcela de descoloração foi alcançada pelo tratamento fotocatalítico, que permitiu que o efluente chegasse ao ensaio biológico com uma menor recalcitrância.

Apesar de o tratamento combinado ter se mostrado eficiente quanto à remoção de cor, ao final das 72 h observou-se uma coloração levemente rosada de difícil remoção (Figura 17), isso pode ser devido à presença do corante Rodamina BN (Rhodamin Telon M-BN) no efluente. Este se caracteriza por ser um corante fluorescente (C.I. Acid Red 52) e muito utilizado pela indústria têxtil na fabricação de peças lingerie. De acordo com informações cedidas pela indústria situada no Rio de Janeiro, o corante Rodamina BN, presente no efluente, apresenta difícil remoção de cor persistindo em uma coloração no final do tratamento físico-químico e biológico por eles utilizados. Entretanto, estudos divulgados por Dias e Rocha (2014) relataram a degradação do corante individual Rodamina B por TiO_2/UV ,

onde, para um tempo de 100 min verificou-se uma descoloração de 93%. A elevada eficiência de descoloração alcançada, pode ser devido ao estudo avaliar a descoloração do corante Rodamina B isoladamente, sem a presença de outros produtos químicos presentes em um efluente têxtil real, além do uso de radiação UV que apresenta alta eficiência para o semiconductor TiO_2 . Comparando os resultados com o presente trabalho, pode-se concluir que para um efluente real empregando o tratamento combinado, sendo que na fotocatalise utilizou-se luz visível, pode-se considerar que a remoção de cor de 72% foi um bom resultado.

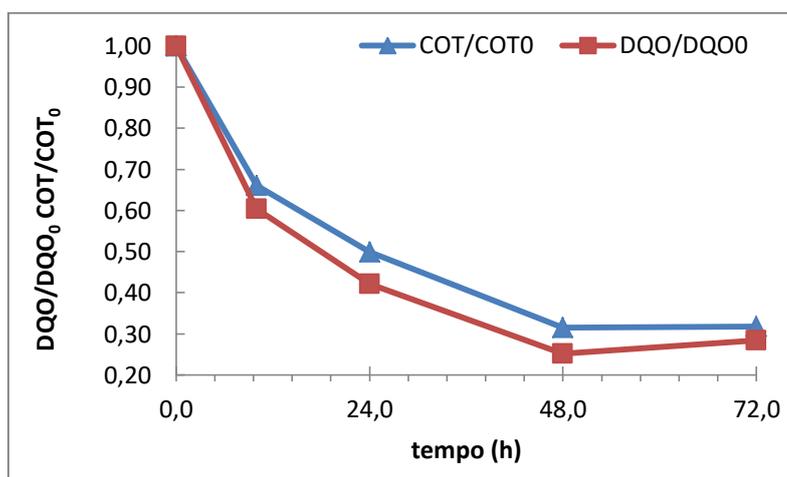
Figura 17 - Efeito do tratamento combinado do efluente (B), onde: (1) Efluente Bruto; (2) Fe/TiO_2 ; (3) Fe/TiO_2 + Bio 10 h; (4) Fe/TiO_2 + Bio 24 h; (5) Fe/TiO_2 + Bio 48 h; (6) Fe/TiO_2 + Bio 72 h.



Fonte: O autor, 2018.

A Figura 18 apresenta o gráfico da concentração normalizada de DQO e COT em relação ao tempo, com os valores das concentrações de DQO e COT obtidas por intermédio do tratamento do efluente (B) divididas por seus respectivos valores iniciais. Nesta figura se observa um comportamento da remoção de DQO e COT semelhante até o tempo de 48 h de biotratamento. A partir desse tempo, a remoção de matéria orgânica permanece constante, o que indica que o período de degradação do efluente se estabilizou em 48 h.

Figura 18 - Remoção de DQO e COT do efluente (B) após tratamento por processo biológico



Fonte: O autor, 2018.

A remoção de matéria orgânica quantificada em termos de COT e DQO após o tratamento combinado, calculados de acordo com o item 3.7.2 e 3.7.3 da metodologia, estão exibidos na Tabela 15. Verifica-se que o processo fotocatalítico foi capaz de promover uma remoção de aproximadamente 25% de COT e DQO, mas o bioprocessamento foi responsável pela maior parcela de remoção (78% de COT e 86% de DQO) em 48 h, indicando que os microrganismos presentes no lodo foram capazes de oxidar uma elevada quantidade de matéria orgânica no efluente. Tal resultado pode ser devido à reação fotocatalítica promover a oxidação parcial de compostos de difícil degradação, facilitando assim, a ação dos microrganismos na etapa subsequente.

Tabela 15 - Remoções de COT e DQO do efluente (B) após os tratamentos fotocatalítico e biológico

Análise	COT (mg/L)	Remoção de COT (%)	DQO (mg O₂/L)	Remoção de DQO (%)
Efluente Bruto	298	-	1079	-
Fotocatálise 2h30min	225	24	806	25
Foto + Bio 10 h	136	54	365	66
Foto + Bio 24 h	103	65	255	76
Foto + Bio 48 h	65	78	152	86
Foto + Bio 72 h	65	78	172	84

Fonte: O autor, 2018.

Silva L., (2016) divulgou em seu estudo o tratamento de um efluente têxtil utilizando TiO_2/UV (2 h) combinado com o tratamento biológico por lodos ativados oriundos de um tanque de aeração de uma indústria têxtil. Os ensaios foram conduzidos por até 48 h em incubadora para frascos erlenmeyers de vidro, onde, 50 mL do efluente em estudo e 2000 mg SSV/L de biomassa foram adicionados nos frascos sob agitação de 120 rpm. A remoção de matéria orgânica foi mensurada por COT, onde, apesar da utilização de radiação ultravioleta na etapa fotocatalítica, o efluente alcançou o percentual máximo de degradação de 63,2% no tratamento combinado. O presente trabalho alcançou maior eficiência quanto à remoção de matéria orgânica (78% de COT) de um efluente têxtil no tratamento foto + bio, isso pode ser devido tanto as diferenças entre os efluentes têxteis quanto a utilização de uma maior concentração de biomassa no presente trabalho. A Tabela 16 apresenta a análise de sólidos totais dentro do biorreator no ensaio biológico.

Tabela 16 - Análise de sólidos totais no tratamento combinado do efluente têxtil

Análise de sólidos	Concentração inicial no biorreator
Sólidos totais (mg SST/L)	3391
Sólidos voláteis (mg SSV/L)	2434
Sólido fixos (mg SSF/L)	957

Fonte: O autor, 2018.

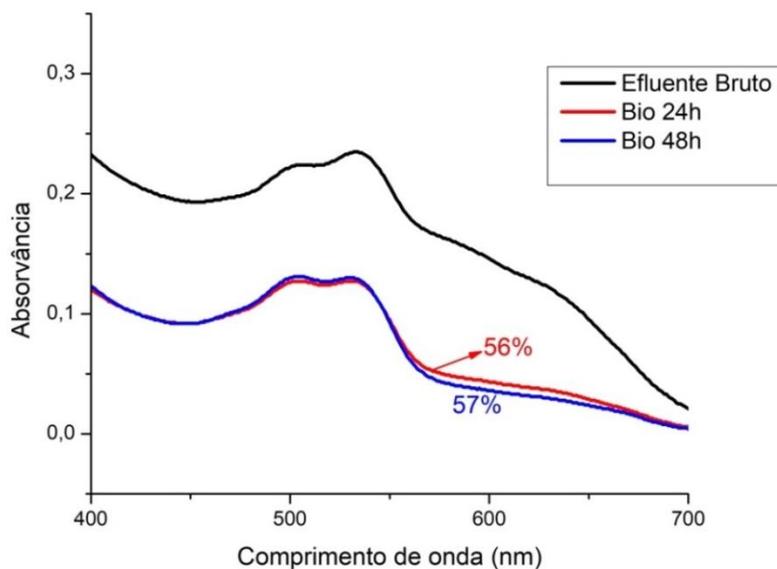
Apesar do lodo utilizado no ensaio de biodegradação ter sido mantido sob aeração e com adição periódica de fonte de carbono, nitrogênio e fósforo nas proporções adequadas até o momento da inoculação no biorreator, no tempo inicial, observa-se que a concentração de sólidos em suspensão presente no meio reacional era de 2434 mg L^{-1} , inferior a pretendida (3000 mg L^{-1}). Provavelmente, devido à dificuldade de manutenção da biomassa ativa em escala laboratorial, e o tempo entre a caracterização do lodo e o início do ensaio de biodegradação. Ribeiro (2011) em seu estudo acompanhou uma estação de tratamento biológico aeróbio de um efluente têxtil industrial por lodos ativados. Através das medições realizadas em pontos de entrada e saída do tanque de aeração e do decantador secundário,

verificou-se que a concentração média de sólidos voláteis em suspensão no sistema era de aproximadamente 2900 mg/L, tal valor está próximo a faixa pretendida para o tratamento biológico no efluente do presente estudo.

4.3.2.2. Ensaio Biológico com efluente bruto

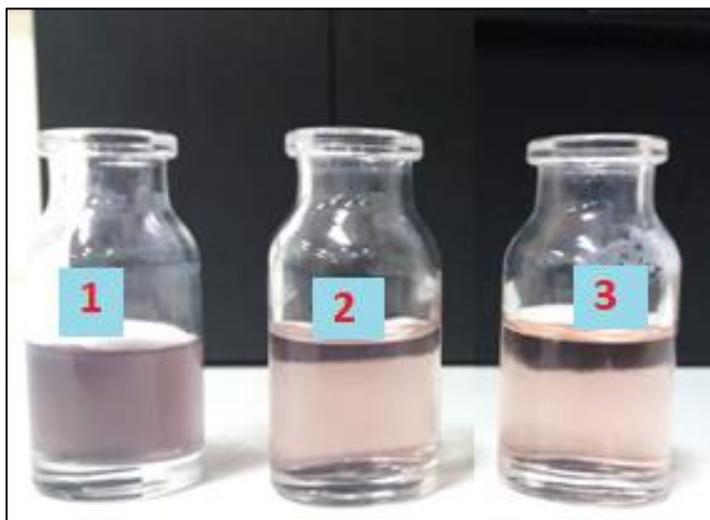
Como descrito no item 3.6, o efluente (B) também foi tratado unicamente por bioprocessamento a fim de comparar a eficiência desse tratamento com o tratamento combinado. O tratamento biológico foi conduzido por até 48 h, pois, como visto anteriormente no tratamento combinado, verificou-se que tanto para remoção de cor quanto para remoção de matéria orgânica o tempo de 72 h foi desnecessário, uma vez que os resultados se mantiveram praticamente inalterados. A Figura 19 exibe os perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após o biotratamento.

Figura 19- Perfis espectrofotométricos do efluente (B) antes e após o tratamento biológico



Observa-se, na Figura 19, que o tratamento biológico foi capaz de remover 56% de cor do efluente têxtil no período de 24 h e, após esse tempo, a remoção de cor permaneceu constante, portanto bem menor que a eficiência alcançada no tratamento combinado (72% de remoção). O efeito do tratamento sobre a cor do efluente (B) está expresso na Figura 20, indicando, ao final de 48 h, a permanência de coloração rosada no efluente em estudo, provavelmente devido à presença do corante Rodamina BN neste efluente.

Figura 20 - Efeito do tratamento biológico no efluente (B), onde: (1) Efluente bruto; (2) Bio 24 h; (3) Bio 48 h



Fonte: O autor, 2018.

O efluente bruto (B) em estudo foi mantido sob refrigeração para sua conservação até o início do ensaio biológico e uma amostra do mesmo foi novamente medida no analisador de COT, onde, o valor encontrado foi 142 mg L^{-1} de COT. Entretanto, verifica-se uma diferença bastante significativa em relação à primeira medição do mesmo efluente (298 mg L^{-1} de COT), tal diferença não se mostrou tão alta em relação à medição de DQO ($1079 - 1^{\text{a}}$ medição e $893 - 2^{\text{a}}$ medição). Isso pode ser devido ao meio de conservação do efluente, ocorrendo uma modificação e degradação no mesmo, e devido à medição do COT ter ocorrido em equipamentos diferentes (primeira medição no equipamento do DTPB/UERJ e segunda medição em equipamento do LTA/EQ/UFRJ), podendo incidir diferenças em relação à calibração dos mesmos e consequentemente, nas medidas avaliadas. Quanto à remoção de matéria orgânica (Tabela 17), verifica-se que o tratamento biológico se mostrou eficaz com

remoção máxima de COT de 65% e DQO de 79%, sendo que o tratamento combinado alcançou valores superiores de remoção de matéria orgânica (COT – 78% e DQO – 86%), para o mesmo período de tempo (48 h) e com concentrações iniciais de 298 mg L⁻¹ de COT e 1079 mg L⁻¹ de DQO.

Tabela 17 - Remoção de COT e DQO do efluente (B) após o tratamento biológico

ANÁLISE	COT (mg L⁻¹)	REMOÇÃO COT (%)	DQO (mg O₂L⁻¹)	REMOÇÃO DQO (%)
Efluente Bruto	142	-	893	-
Bio 24 h	86	39	413	54
Bio 48 h	49	65	190	79

Fonte: O autor, 2018.

A análise de sólidos em suspensão para o tratamento biológico do efluente têxtil está apresentada na Tabela 18. Verifica-se que a concentração de sólidos voláteis inicial foi de 3557 mg L⁻¹, dentro da faixa utilizada para sistemas de lodos convencionais. Neste caso, a concentração de sólidos voláteis foi superior à empregada no tratamento combinado (2434 mg/L), portanto, maior disponibilidade de biomassa capaz de assimilar o substrato no efluente. Tal fato pode explicar a elevada eficiência verificada no tratamento biológico para a remoção de matéria orgânica do efluente bruto.

Tabela 18 - Análise de sólidos totais no tratamento biológico do efluente têxtil

Análise de sólidos	Concentração inicial no biorreator
Sólidos totais (mg SST/L)	4751
Sólidos voláteis (mg SSV/L)	3557
Sólido fixos (mg SSF/L)	1194

Fonte: O autor, 2018.

Comparando os resultados alcançados pelo tratamento combinado e o tratamento biológico do efluente bruto, verifica-se que o tratamento combinado foi mais eficaz na degradação do efluente têxtil. Portanto, pode-se considerar que o tratamento combinado apresenta uma alternativa eficiente para esses efluentes. O presente estudo indica que a fotocatalise heterogênea com o uso de radiação visível mostra resultados promissores para efluentes com elevada complexidade, contribuindo com a maior parcela de remoção de cor no tratamento combinado. Dessa forma, o ajuste de alguns parâmetros como nível de dopagem do metal sobre a titânia, o método de preparo do catalisador, ajuste do pH, entre outros, podem produzir resultados ainda melhores de remoção de cor e matéria orgânica dos resíduos têxteis.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre o tratamento combinado, em sua maioria, empregam outros Processos Oxidativos Avançados como o foto-Fenton. García-Montañó et al. (2006) avaliaram a degradação do corante Procion Red H-E7B por acoplamento do sistema de tratamento foto-Fenton com lodo biológico oriundo de uma estação de tratamento de efluentes. Neste estudo, para a remoção de cor, o tratamento combinado se mostrou bem eficaz com descoloração completa do corante, mas, em relação à degradação da matéria orgânica a remoção obtida (70% de remoção de COT) foi menor que a do presente estudo. Tal resultado não se mostrou tão eficiente comparado ao presente trabalho, pois, foi conduzido com um corante individual que apresenta maior facilidade de degradação comparada a um efluente industrial. Outra desvantagem relacionada ao tratamento combinado utilizando o processo foto-Fenton está na necessidade de controle de pH. Nogueira e Guimarães (2000) também utilizaram o processo foto-Fenton e observaram que somente uma pequena faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporcionou a máxima eficiência de degradação dos compostos orgânicos avaliados (ácido dicloroacético e 2,4 diclorofenol).

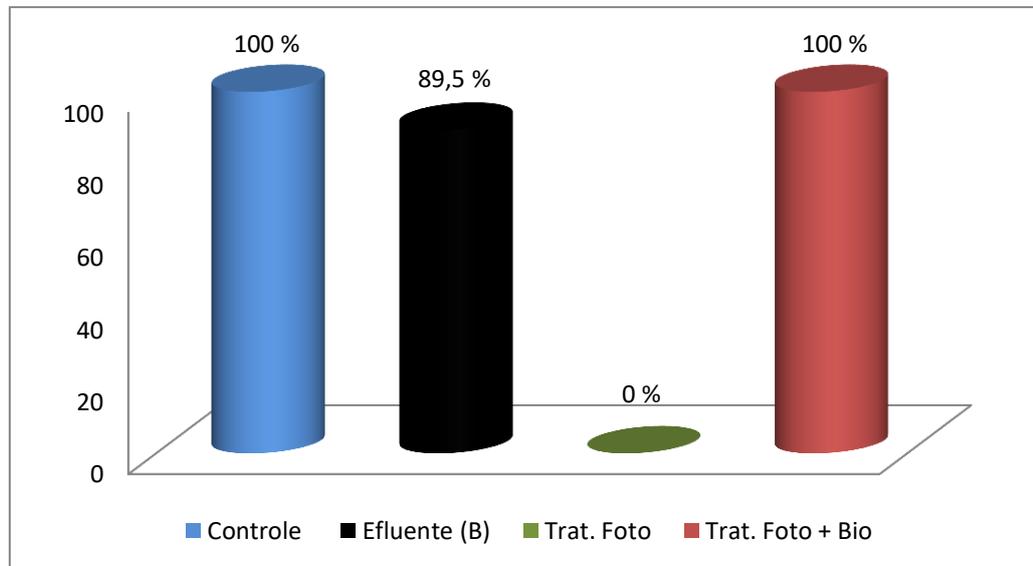
Outro trabalho encontrado na literatura utilizando o tratamento combinado (TiO_2/UV + biológico com biorreator de membrana) empregando o fungo *Phanerochaete chrysosporium* para tratar um efluente têxtil industrial foi o de Device et al. (2016), que relataram uma elevada eficiência de remoção de cor (99% de remoção) e de matéria orgânica (93% de remoção de DQO). Neste caso é provável que esta eficiência tenha sido obtida devido ao uso de radiação ultravioleta para ativação do semicondutor e o maior tempo empregado no tratamento biológico (120 h). Apesar dos estudos encontrados na literatura sobre o tratamento combinado serem mais difundidos com o uso de outros POAs e também da radiação ultravioleta em corantes individuais, fica evidente que a fotocatalise heterogênea com luz

visível aliado ao tratamento biológico apresenta boas perspectivas. Portanto, o emprego desse processo combinado abre rumos para novos estudos a fim de minimizar os impactos gerados por efluentes têxteis e o custo associado ao seu tratamento, visando sempre à preservação do meio ambiente.

4.4. Teste de toxicidade

Adicionalmente, foi avaliado, neste trabalho, o efeito tóxico sobre a germinação e o crescimento da raiz de sementes de alface provocado pela presença de soluções do efluente (B) antes e após o tratamento combinado. Verificou-se, por meio do teste, que o efluente praticamente não apresentou toxicidade e que as sementes de alface apresentaram taxa de germinação de 89,5% (Figura 21). Apesar de muitos efluentes têxteis se mostrarem altamente tóxicos, a toxicidade dos mesmos está relacionada com o uso de diversos tipos de corantes, que podem ser considerados tóxicos ou não, e ao uso de diversas substâncias químicas. Apesar do tratamento fotocatalítico ter apresentado uma boa eficiência na descoloração do efluente real com luz visível, após o tratamento, o efluente se tornou extremamente tóxico, impedindo assim, que as sementes de alface germinassem. Tal toxicidade pode ser devida à formação de compostos intermediários tóxicos durante a decomposição fotocatalítica (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Por outro lado, após o tratamento biológico, o efluente apresentou taxa de germinação de 100%, demonstrando que o tratamento biológico foi capaz de remover totalmente a toxicidade do efluente, ou seja, o biotratamento foi capaz de oxidar os compostos tóxicos formados após o fototratamento. Conclui-se que, quanto à toxicidade, somente o tratamento combinado fotocatalítico + biológico se mostra efetivo.

Figura 21 - Avaliação da taxa de germinação das sementes de *Lactuca sativa* com CN, efluente bruto (B) e efluente (B) após os processos de fotocatalise sob a radiação visível e fotocatalise seguido do biológico.



Fonte: O autor, 2018.

CONCLUSÕES

A análise de DRX revelou que a impregnação da titânia com ferro não acarretou em mudanças expressivas em sua estrutura equiparando com o TiO_2 puro e que a percentagem da fase anatásio praticamente não se altera com a introdução do Fe. O DRX sugere, também, a formação de espécies amorfas ou altamente dispersas de Fe^{3+} sobre o dióxido de titânio.

A análise textural indicou que a dopagem do TiO_2 com íons ferro provocou a redução dos valores de área específica em relação ao TiO_2 puro, provavelmente pelo fato da impregnação ter causado um bloqueio parcial dos poros do suporte.

Os resultados obtidos de DRS/UV-Vis revelaram que a impregnação do TiO_2 com Fe contribuiu para o surgimento de absorção na região de comprimento de onda entre 400 a 550 nm (região do visível). Na análise de DRS/UV-Vis também se observou que a energia de *band gap* do dióxido de titânio foi ligeiramente superior a da amostra contendo íons ferro, indicando assim, que apesar de pequena, essa diferença representa uma maior facilidade de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução no semicondutor TiO_2/Fe .

A técnica de planejamento de experimentos permitiu analisar a influência na fotocatalise heterogênea sob luz visível das variáveis independentes de tempo de reação, concentração de catalisador e vazão de ar sobre a degradação do efluente têxtil. Os resultados expressos nos gráficos de Pareto indicaram que só a variável tempo teve influência significativa direta sobre as repostas na faixa estudada. Através da análise dos resultados obtidos na tabela foram definidas as melhores condições de tempo (2:30 h), vazão de ar (300 mL/min) e concentração de catalisador (0,9 g/L), as quais foram conduzidas no tratamento combinado do efluente têxtil industrial.

No estudo da degradação do efluente têxtil por tratamento combinado, verificou-se que a fotocatalise heterogênea foi capaz de remover a maior parcela de descoloração do efluente em estudo (45%), embora a reação fotocatalítica tenha resultado em um efluente tóxico. Em 10 h de tratamento biológico, a remoção de cor alcançou 69%, sendo que a partir desse momento, permaneceu praticamente inalterada.

Na remoção de matéria orgânica, o processo fotocatalítico contribuiu com aproximadamente 25% de remoção de COT e DQO e o tratamento biológico em 48 h promoveu a maior parcela com 78% de remoção de COT e 86% de DQO. Ao final do tratamento combinado, verificou-se que a etapa biológica foi capaz de remover completamente a toxicidade adquirida pelo efluente industrial após o fototratamento.

O efluente têxtil tratado unicamente por processo biológico apresentou uma remoção de cor de 56% em 24 h de tratamento, indicando uma menor eficiência em relação ao tratamento combinado. Da mesma forma para remoção de matéria orgânica, os valores alcançados no biotratamento foram ligeiramente inferiores (65% COT e 78% DQO) se comparados ao tratamento fotocatalítico seguido do biológico.

Dado o exposto acima, conclui-se que o tratamento combinado proposto, fotocatalítico seguido pelo biológico, apresentou resultados promissores no tratamento de efluentes têxteis.

SUGESTÕES

Com base nos resultados e conclusões obtidos neste estudo, sugere-se como trabalhos futuros:

- Utilização de outros dopantes no semicondutor TiO_2 para avaliar a eficiência na fotocatalise.
- Testar novas combinações de tratamento para o efluente real, utilizando bioprocessos e outros POA.
- Realizar o tratamento biológico antes do tratamento fotocatalítico para comparar os resultados.
- Realizar o planejamento de experimentos considerando outras variáveis independentes, como o pH.

REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira de Indústria têxtil e de confecção. Indústria têxtil e de confecção brasileira. Brasília, 2013. Disponível em >http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf< Acesso em: 13 NOV 2017.

ABIT - Associação brasileira de indústria têxtil e de confecção. Indústria têxtil e de confecção brasileira. Disponível em > <HTTP://WWW.ABIT.ORG.BR/CONT/PERFIL-DO-SETOR>. Acesso em: 20 OUT 2017.

ABREU, C. R. F. *Estudo Das Possibilidades Da Aplicação De Fotocatálise Em Processos De Produção Têxtil Aplicação De TiO₂ Nanoestruturado Dopado Com Metais De Transição*. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade da Beira Interior, Portugal, 2008.

ARCANJO, GEMIMA SANTOS. *Fotocatálise heterogênea com TiO₂ modificado com hidrotalcita e óxido de ferro para a remoção de cor e toxicidade do efluente secundário de uma fábrica têxtil*. 2017. 201f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

ASAHI, R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, v.293, p.269-271, 2001.

BALAN, D. S. L. Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis. *Revista Química Têxtil*, v. 22, n. 54, p. 26 – 31, 1999.

BELTRAME, L.T.C. *Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento*. 2000. 161f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2000.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através de processo fotoeletroquímico. *Revista Química Nova*, v. 25, n. 03, p. 477-482, 2002.

BEZERRA, F. D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil. Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços. Informe Técnico do Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE. Banco do Nordeste., v. 2, n. VIII, 2014.

BLANCO, J. et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 286, p. 394–399, 2012.

BRITO, D. F. DE. *Avaliação da fotocatalise heterogênea na remoção de material orgânico de águas eutrofizadas*. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, 2009.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

CARDONA, S. P. P. Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Lausanne, 2001. 170f. Thesis (Docteurès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2001.

CARREIRA, M.F. *Sistemas de tratamento de efluentes têxteis: análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica*. 2006. 674f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2006.

CARVALHO, M. M. *Um sistema de controle de qualidade para indústria têxtil*. 1991. 256 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.

CASTRO-LÓPEZ, C. A.; CENTENO, A.; GIRALDO, S. A. Fe-modified TiO₂ photocatalysts for the oxidative degradation of recalcitrant water contaminants. *Catalysis Today*, v. 157, n. 1–4, p. 119–124, 2010.

CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. . Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 2, n. 14, p. 783–792, 2009.

CHOI, W.; TEMI, A.; HOFFMANN, M.; The Role of Metal Ion Dopant –Sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p.13669-13679, 1994.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de março 2005. Classificação das águas doces, salobras e salinas – Condições e padrões de lançamento. Diário Oficial da União, Brasília - DF - Brasil: Imprensa Oficial do Governo do Brasil 18/03/2005.

DAS, S. et al. Free radical induced oxidation of the azo dye acid yellow 9. *kinetics and reaction mechanism*, *J. Chem. Soc., Perkins Trans.* v. 2, p. 1219-1224, 1999.

DEVECI, E. Ü. et al. Integrated process of fungal membrane bioreactor and photocatalytic membrane reactor for the treatment of industrial textile wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, v. 105, p. 420–427, 2016.

DEZOTTI, M. et al. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2008.

DIAS, E. C. C.; ROCHA, K. O. Uso de TiO₂ no tratamento de efluentes de indústrias têxteis. 1º Congresso Mineiro de Engenharias e Arquitetura. Novembro, 2014.

DU, P.; BUENO-LÓPEZ, A.; VERBAAS, M.; ALMEIDA, A. R.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; MUL, G. The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P-25-TiO₂ in methylene blue degradation. *Journal of Catalysis*. v.260, p.75-80, 2008.

FIGLIOLA, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão-Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

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

GARCÍA-MONTAÑO, J. et al. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, n. 1–3, p. 220–229, 2006.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. In: Oxidation Technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v.8, n.3-4, p.501-551, 2004.

GUERRA, W.N.A. *Descoloração e mineralização de corantes reativos por processo fotocatalítico utilizando ZnO e radiação UV*. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GUERRA, W. N. A. *Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso*. 2017. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

GUILLARD G. et al. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.158, p. 27-36, 2003.

HAN, J. et al. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 150–162, 2012.

HARRELKAS, F. et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere*, v. 72, n. 11, p. 1816–1822, 2008.

HAYAT, H. et al. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 154, p. 149–153, 2015.

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

KERKEZ-KUYUMCU, Ö. et al. A comparative study for removal of diferente dyes over M/TiO₂ (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 311, p. 176-185, 2015.

KHAKI, M. R. D. et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 198, p. 78–94, 2017.

KHANNA, A.; SHETTY K, V. Solar photocatalysis for treatment of Acid Yellow-17 (AY-17) dye contaminated water using Ag@TiO₂core-shell structured nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 8, p. 5692–5707, 2013.

KHANNA, A.; SHETTY, V. K. Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. *Solar Energy*, v. 99, p. 67–76, 2014.

KIWI, J.; PULGRAIN, C.; PERINGER, P. Effect of Fenton and photo-Fenton reaction on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis. B: Environmental*. v.3, p.335-341, 1994.

KULKARNI, M. Photocatalytic Degradation of Real Textile Industrial effluent using metal oxides nanoparticles. *National Journal of Pharmacy e Pharmaceutical Research*, p. 93–105, 2015.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 46, p. 13211–13241, 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUSVURAN, E. et al. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, n. 3–4, p. 211–216, 2005.

LARUMBE, S.; MONGE, M.; GÓMEZ-POLO, C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 490–497, 2015.

LATHASREE, S. et al. Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.223, 101-105, 2004.

LENZI, G. G. et al. A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. *Desalination*, v.270, p.241-247, 2011.

MANENTI, D. R. et al. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. *Environmental science and pollution research international*, v. 22, n. 2, p. 833–845, 2015.

MATTLE, M. J.; THAMPI, K. R. Photocatalytic degradation of Remazol Brilliant Blue (R) by sol-gel derived carbon-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. p. 140-141, 2013.

METCALF & EDDY, INC. Waste water engineering: Treatment, disposal and reuse 3 ed. New York - NY - USA: McGraw-Hill book Co., 1991. 1024 p. v. 01.

MELCHER, J.; FERROZ, S.; BAHNEMANN, D. Comparing photocatalytic activities of commercially available iron-doped and iron-undoped aerioxide TiO₂ P25 powders. *Journal of Materials Science*, v. 52. 2017.

MELO, M. M. M. et al. Aplicação da fotocatalise solar heterogênea em efluente oriundo de indústrias têxteis. VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. p. 1- 7, 2016.

MIRANDA, S. M. et al. Solar photocatalytic gas-phase degradation of n-decane—a comparative study using cellulose acetate monoliths coated with P25 or sol-gel TiO₂ films. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 2, p. 820–832, 2014.

MOHAMED, R. M.; SALAM, M. A. Photocatalytic reduction of aqueous Mercury (II) using multi-walled carbon nano tubes. Pd- Zn nano composite. *Material Research Bulletin*, v.50, p.85-90, 2014.

MORADI, H. et al. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 32, p. 314–319, 2016.

NAHAR, M. S.; HASEGAWA, K.; KAGAYA, S. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere*, v. 65, n. 11, p. 1976–1982, 2006.

NAVÍO, J. A. et al. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.16, p187-196, 1998.

NAVÍO, J. A.; TESTA, J. J.; DJEDJEIAN, P.; PADRÓN, J. R.; RODRÍGUEZ, D.; LITTER, M. I. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, v.178, p.191-203, 1999.

NAÍVO, J. A. et al. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, n. 2, p. 187–196, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, S. J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research*, v.34, p.895-901, 2000.

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

OLLER, I. et al. A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Catalysis Today*, v. 122, n. 1–2, p. 150–159, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination — a review. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 628–631, 1983.

PUNZI, M. Treatment of textile waste water by combining biological processes and advanced oxidation. 2015. 78f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Lund University, Suécia, 2015.

RIBEIRO, Alexandre José. *Modificação de um processo de lodos ativados para tratamento de efluentes têxteis com ênfase no controle das formas de nitrogênio*. 2011. 50f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville, Joinville 2011.

RIVA, M. C; LOPES-RIVA, D; VALLÈS, B. Biodegradación inherente de efluentes del blanqueo del algodón. In: International Textile Congress, I., 2001, Espanha, p. 738 – 747, 2001.

RODRIGUES, A. C. et al. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 194, n. 1, p. 1–10, 2008.

RODRIGUES-SILVA, C. et al. Aplicação de catalisadores de TiO_2 dopados com ferro na degradação de n-decano na fase gasosa. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. p. 1–8, 2014.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrixalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787 -798, abril 1997.

SANTOS, Reginaldo da Silva. *TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: Efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para a conversão de energia solar*. 2011. 135f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SARRIA, V. et al. Recent developments in the coupling of photo assisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*. v.76, p.301–315, 2002.

SCHONBERGER, H. *Prevenção e redução da poluição na indústria têxtil 1ª ed.* São Paulo / SP -Brasil: SENAI, 2000.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*. v.14, (2), p.88- 103, 1995.

SILVA, Elson Santos da. *Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais*. 2016. 92f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2016.

SILVA, Leandro Santos. *Avaliação do processo combinado fotocatalítico e biológico para descoloração e remoção de matéria orgânica de efluentes têxteis*. 2016. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, Lisiane Perez. *Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea*. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, P.S. *Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos*. 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2012.

SINDITÊXTIL – SP: Sindicato das indústrias têxteis do estado de São Paulo. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil – Série P+L. São Paulo, 2009.

SOUZA, B. M. de. *Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo*. 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, R. P. et al. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 329, p. 9–17, 2016.

STARLING et al. Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic processes under UV and visible light sources. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n.7, p. 6222–6232, 2016.

SUN, S et al. Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and de activation mechanism. *Applied Surface Science*, v.258, 5031–5037, 2012.

SUROLIA, P. K.; TAYADE, R. J.; JASRA, R. V. Effect of anions on the photocatalytic activity of Fe(III) salts impregnated TiO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 19, p. 6196–6203, 2007.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science and Health*, v.39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TALWAR, S.; SANGAL, V. K.; VERMA, A. Feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis and RBC process for the treatment of real pharmaceutical wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 353, p. 263–270, 2018.

TONG, *et al.* Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 572–579, 2008.

TUNÇ, O.; TANACI, H.; AKUSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p.187-198, 2009

TUNUSSI, J. L.; SOBRINHO ALEM, P. Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio Água Latinoamérica, Tucson – Arizona- U.S.A., v. 3, n. 6, p. 1 - 7, 2003.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – lodos ativados, v.4. DESA/UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 1997.

YALÇIN, Y.; KILIÇ, M.; ÇINAR, Z.; Fe⁺³ doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 469-477, 2010.

YU, H. et al. An Efficient Visible-Light-Sensitive Fe(III)-Grafted TiO₂ Photocatalyst. *J. Phys. Chem*, v. 114, p. 16481–16487, 2010.

ZANGENEH, H. et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.26, p. 1-36, 2015.

ZAPATA, A. et al. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 2, p. 447–456, 2010.

ZHAO TIAN-XING, et al. Local structure and optical absorption characteristic investigation on Fe doped TiO₂ nanoparticles. *Chinese Physics C*, v. 39, n. 2, p. 28001, 2015.

ZHU, J. et al. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, *Journal of Molecular Catalysis. A*, v. 216, p. 35-43, 2004.

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