

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE
NÚCLEO DE GESTÃO INTEGRADA DO ICMBIO CARAJÁS



**Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica do Instituto Chico
Mendes de Conservação da Biodiversidade- PIBIC/ICMBio**

Relatório de Final
Ciclo 2023-2024

**Desenvolvimento de fotocatalisadores a base de óxidos metálicos
obtidos a partir de rejeitos da mineração para aplicação no tratamento
de efluentes através de processos oxidativos avançados.**

Nome do Estudante: João Manuel de Araújo Solidade

Orientador(a): André Luís Macedo Vieira

Coorientador: Suélen Maria de Amorim

**Instituição do coorientador: Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
(UNIFESSPA)**

**Marabá
Setembro/2024**

RESUMO

A atividade mineradora no estado do Pará gera um impacto ambiental significativo devido à produção em larga escala de rejeitos. Diante disso, este estudo teve como objetivo a síntese de fotocatalisadores magnéticos utilizando Fe_3O_4 , obtido a partir dos rejeitos da mineração de cobre, e TiO_2 comercial. A magnetita (Fe_3O_4) foi submetida a processos de lavagem (ML) e tratamentos ácido (MA) e básico (MB), sendo empregada como matéria-prima para a produção de seis catalisadores, em especial a magnetita ácida (MA), caracterizados por FTIR. A fotoatividade desses catalisadores foi analisada por meio da degradação do azul de metileno sob luz UVA. O TiO_2 -MA ($k = 0,0219 \text{ min}^{-1}$) apresentou uma atividade fotocatalítica cerca de 4% inferior ao TiO_2 puro, enquanto TiO_2 -MB ($k = 0,0202 \text{ min}^{-1}$), TiO_2 -ML ($k = 0,0162 \text{ min}^{-1}$) exibiram atividades fotocatalíticas 12% e 29% menores, respectivamente, em comparação ao TiO_2 puro ($k = 0,0228 \text{ min}^{-1}$). Variando ainda a concentração de magnetita no compósito, observou-se que os fotocatalisadores TiO_2 -30% ($k = 0,0283 \text{ min}^{-1}$) e TiO_2 -45% ($k = 0,026 \text{ min}^{-1}$) apresentaram atividade fotocatalítica maiores na ordem de 24% e 14%, respectivamente, quando comparados com o TiO_2 puro. Ainda, foi observado um potencial promissor com a adição de peróxido de hidrogênio aos ensaios cinéticos, o fotocatalisador TiO_2 -MA- H_2O_2 ($k = 0,0293 \text{ min}^{-1}$) demonstrou maior velocidade de reação que os demais.

Palavras-chaves: Fotocatalisadores, Magnetita, Mineração.

ABSTRACT

Mining activity in the state of Pará has a significant environmental impact due to the large-scale production of waste. In light of this, this study aimed to synthesize magnetic photocatalysts using Fe_3O_4 , obtained from copper mining waste, and commercial TiO_2 . Magnetite (Fe_3O_4) underwent washing (ML) and acid (MA) and basic (MB) treatments and was used as a raw material for the production of six catalysts, especially acid-treated magnetite (MA), characterized by FTIR. The photoactivity of these catalysts was analyzed through the degradation of methylene blue under UVA light. TiO_2 -MA ($k = 0.0219 \text{ min}^{-1}$) showed approximately 4% lower photocatalytic activity compared to pure TiO_2 , while TiO_2 -MB ($k = 0.0202 \text{ min}^{-1}$) and TiO_2 -ML ($k = 0.0162 \text{ min}^{-1}$) exhibited 12% and 29% lower photocatalytic activities, respectively, compared to pure TiO_2 ($k = 0.0228 \text{ min}^{-1}$). Varying the magnetite concentration in the composite, it was observed that the photocatalysts TiO_2 -30% ($k = 0.0283 \text{ min}^{-1}$) and TiO_2 -45% ($k = 0.026 \text{ min}^{-1}$) showed higher photocatalytic activities by 24% and 14%, respectively, when compared to pure TiO_2 . Additionally, a promising potential was observed with the addition of hydrogen peroxide to the kinetic tests, where the photocatalyst TiO_2 -MA- H_2O_2 ($k = 0.0293 \text{ min}^{-1}$) demonstrated a faster reaction rate than the others.

Keywords: Photocatalysts, Magnetite, Mining.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESPECTROS DE FTIR DA MAGNETITA LAVADA (ML) E DOS FOTOCATALISADORES TiO ₂ -ML, TiO ₂ -MA E TiO ₂ -MB.....	13
FIGURA 2 - DRX DO FOTOCATALISADOR ÁCIDO (TiO ₂ -MA). FASES CRISTALINAS: A=ANATASE; R=RUTILIO; M=MAGNETITA; Q=QUARTZO.....	14
FIGURA 3 - DRX DO REJEITO SECO. FASES CRISTALINAS: 1=FERRO-ACTINOLITA; 2=CLINOCOLORO; 3=ALBITA; 4=BIOTITA; 5=FELDSPATO; 6=MAGNETITA; 7=HEMATITA; 8=ALMADINA; 9=ANDESINA; 10=COVELINA; 11=QUARTZ; 12=MAGHMEITA.	15
FIGURA 4 - ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UMA SOLUÇÃO CONTENDO 12 MG L ⁻¹ DE AM COM OS FOTOCATALISADORES EM SUSPENSÃO AQUOSA ([CATALISADOR 0,5 G L ⁻¹ ; T=25 °C; PH=6]).	15
FIGURA 5 - AJUSTE DO MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (LINHAS) AOS DADOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS).	16
FIGURA 6 - DEMONSTRAÇÃO DA PROPRIEDADE MAGNÉTICA DO FOTOCATALISADOR.....	18

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS.	11
TABELA 2 - CONSTANTES DE VELOCIDADE DA REAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AM UTILIZANDO AS AMOSTRAS EM SUSPENSÃO AQUOSA.....	16

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
COD	Crystallography Open Database
DRX	Difração de raios X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy / Espectropia de Infravermelhos por Transformada de Fourier
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
POAs	Processos Oxidativos Avançados
MA	Magnetita Ácida
MB	Magnetita Básica
ML	Magnetita Lavada
TiO ₂ -MA	Fotocatalisador compósito de dióxido de titânio e magnetita submetida ao tratamento ácido
TiO ₂ -MB	Fotocatalisador compósito de dióxido de titânio e magnetita submetida ao tratamento básico
TiO ₂ -ML	Fotocatalisador compósito de dióxido de titânio e magnetita submetida a lavagem
TiO ₂ -5%	Fotocatalisador compósito de dióxido de titânio e magnetita submetida ao tratamento ácido na proporção de 5% de magnetita
TiO ₂ -30%	Fotocatalisador ácido compósito de dióxido de titânio e magnetita submetida ao tratamento ácido na proporção de 30% de magnetita
TiO ₂ -45%	Fotocatalisador ácido compósito de dióxido de titânio e magnetita submetida ao tratamento ácido na proporção de 45% de magnetita

SUMÁRIO

RESUMO	2
ABSTRACT	3
LISTA DE FIGURAS	4
LISTA DE TABELAS	5
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	6
SUMÁRIO.....	7
1. Introdução.....	8
2. Objetivo	9
3. Materiais e Métodos	10
3.1. Experimental.....	10
3.2. Limpeza da magnetita do rejeito	10
3.3. Síntese dos fotocatalisadores	11
3.4. Atividade fotocatalítica.....	11
4. Resultados.....	12
5. Discussão e Conclusões.....	16
6. Recomendações para manejo.....	18
7. Agradecimentos	18
REFERÊNCIAS	20

1. Introdução

Em paralelo aos avanços científicos e tecnológicos, especialmente nas diversas indústrias, surgem discussões relevantes sobre as questões ambientais que permeiam nossa sociedade desde a metade do século XX (Pádua e Tabanez, 1997). É importante ressaltar que qualquer atividade industrial gera a produção de resíduos (Cremasco, 2015). Assim, enquanto os progressos industriais são evidentes, há um retrocesso ambiental associado, pois, muitas vezes, não se encontra uma destinação apropriada para os rejeitos industriais, tornando necessário o desenvolvimento de soluções eficazes para a remediação desses resíduos contaminados.

Um exemplo disso é o setor de mineração, considerado uma das principais atividades que contribuem para a economia brasileira, englobando a extração, processamento e beneficiamento de diferentes tipos de minerais. O estado do Pará se destaca no panorama internacional da mineração como um dos principais responsáveis pela extração e beneficiamento de minérios de ferro, manganês e cobre. Em 2020, o Pará liderou a produção de cobre no país, correspondendo a 72% da produção total e beneficiando 1,3 milhões de toneladas (AMN, 2021).

Apesar da relevância significativa dessa atividade para o estado do Pará, é imprescindível evidenciar os impactos ambientais decorrentes dela. Entre os diversos fatores, a etapa de beneficiamento dos minerais extraídos é uma das principais responsáveis pela grande quantidade de rejeitos gerados (Bonfim, 2017). A exemplo disso a mineração na região de Carajás resulta na produção de grandes quantidades de resíduos, que constituem um problema ambiental relevante. A presença de áreas de conservação, como a Floresta Nacional de Carajás (Flona de Carajás), é essencial para atenuar os impactos ambientais. Essas reservas contribuem para a preservação da fauna e flora locais, atuando como barreiras contra a destruição total.

No entanto, mesmo com a existência dessas áreas protegidas, a mineração ainda acontece dentro de algumas delas. Assim, a atividade mineradora, mesmo sob regulamentação e especialmente a atividade ilegal, continua a gerar elevados volumes de resíduos, ressaltando a necessidade urgente de práticas mais sustentáveis e responsáveis na exploração mineral. De modo geral, os rejeitos da mineração de cobre são ricos em óxidos metálicos, necessitando de uma destinação correta para prevenir impactos ambientais adversos (Falagán et al., 2017). A composição dos rejeitos de cobre inclui

principalmente SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 (Zhang et al., 2019). Observando a presença de óxidos metálicos como o ferro e a sílica nos resíduos da etapa de beneficiamento de cobre, destaca-se seu potencial como matéria-prima para a produção de catalisadores aplicados em processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise heterogênea.

No contexto da fotocatalise heterogênea, o TiO_2 é o semiconductor mais investigado e utilizado, especialmente na forma de nanopartículas, devido à sua fotoestabilidade, estabilidade química e alta área superficial (Oliveira e Silveira, 2011; Teixeira e Jardim, 2004; DOMÈNEC *et al.*, 2001). Para intensificar sua atividade fotocatalítica, especialmente sob luz visível, foram realizadas dopagens com cátions como V, Mo, Fe, Cr, entre outros (Kulak e Kokorin, 2023). Os óxidos de ferro também mostraram atividade promissora em processos fotocatalíticos (Ruales-Lonfat et al., 2014), podendo representar uma alternativa para a utilização de resíduos e a consequente produção de semicondutores mais acessíveis.

Entretanto, apesar da eficácia do TiO_2 nanométrico na fotocatalise heterogênea, esse semiconductor enfrenta alguns desafios técnicos para aplicação em larga escala, resultantes da dificuldade de coleta em suspensão em meio aquoso e da complexidade de reutilização devido às suas dimensões nanométricas (Colmenares et al., 2010; Ziolli E Jardim, 1997). Assim, uma estratégia benéfica para a recuperação e reutilização do fotocatalisador, através de ciclos repetidos de tratamento, é sua combinação com partículas magnéticas de óxido de ferro, como Fe_3O_4 .

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar uma solução eficaz para a utilização e valorização dos rejeitos da atividade mineradora no Pará. O principal propósito consiste em desenvolver fotocatalisadores utilizando TiO_2 comercial (P25) e óxidos metálicos derivados de um resíduo proveniente da extração de cobre, além de avaliar sua eficiência fotocatalítica na decomposição de um poluente modelo.

2. Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade dos resíduos gerados pela indústria de mineração de cobre no Pará como uma fonte para a produção de catalisadores empregados em Processos Oxidativos Avançados (POAs), com ênfase na fotocatalise heterogênea. A pesquisa pretende examinar a composição desses resíduos e sua capacidade de serem utilizados na fabricação de catalisadores, além de avaliar a

eficiência destes na degradação de poluentes presentes em efluentes contaminados. Assim, busca-se não apenas valorizar os resíduos, mas também minimizar os impactos ambientais decorrentes da atividade mineradora.

3. Materiais e Métodos

3.1. Experimental

Um resíduo originado da extração de cobre na mina da empresa Celesta, localizada em Curionópolis - PA, foi inicialmente desidratado a uma temperatura de 105 °C por um período de 24 horas. Em seguida, os compostos de ferro presentes em sua constituição foram recuperados através da técnica de separação magnética a seco.

No que se refere aos processos de síntese, foi utilizado um reagente comercial de pureza analítica, especificamente o óxido de titânio (TiO₂, P25, Evonik). A avaliação da eficácia dos fotocatalisadores sintetizados foi realizada por meio da degradação do corante azul de metileno (AM, C₁₆H₁₈ClN₃S·xH₂O, Neon), um composto padrão estabelecido pela norma ISO 10678:2010 (ISO, 2010).

3.2. Limpeza da magnetita do rejeito

Após a separação a seco da magnetita contida no resíduo, esta foi submetida a um processo de maceração utilizando um pistilo e almofariz, seguido de imersão em um banho de ultrassom Glasslab Q335D por um período de 30 minutos. Após essa etapa, a solução foi deixada em repouso por um dia. Subsequentemente, o sobrenadante foi removido e o sólido obtido foi denominado de magnetita lavada (ML).

Em seguida, dois tratamentos foram realizados na ML, um ácido e um básico. No tratamento ácido uma solução de HCl (0,1 M) foi adicionada a magnetita lavada e mantida sob agitação durante 40 minutos. Do mesmo modo, foi realizado o tratamento básico utilizando uma solução de NaOH (0,1 M). As amostras foram secas em estufa à 105 °C. A magnetita obtida por tratamento ácido foi denominada MA e a obtida por tratamento básico MB.

3.3. Síntese dos fotocatalisadores

Fotocatalisadores compostos por dióxido de titânio (TiO_2) e magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizados de acordo com uma metodologia adaptada de Castro-Sánchez et al. Para tal, foi preparada uma mistura seguindo as relações mássicas descritas na Tabela 1, essas misturas foram adicionados de aproximadamente 90 mL de uma solução-tampão com pH 6, composta por ácido acético e acetato de sódio.

A solução resultante foi submetida a um banho de ultrassom Glasslab Q335D por uma hora e, em seguida, deixou-se em repouso por um dia. Após esse período, o sobrenadante foi removido e a amostra foi desidratada em estufa a 105 °C por 2 horas. Após o resfriamento, as amostras foram trituradas utilizando um pistilo e almofariz. O TiO_2 utilizado como referência passou pelo mesmo processo, sem a adição de outros compostos. As condições de síntese estão detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Fotocatalisadores sintetizados.

Amostra	Porcentagem mássica (%)	
	TiO_2	Magnetita
TiO_2	100	
$\text{TiO}_2\text{-MA}$	80	20
$\text{TiO}_2\text{-MB}$	80	20
$\text{TiO}_2\text{-ML}$	80	20
$\text{TiO}_2\text{-5%}^*$	95	5
$\text{TiO}_2\text{-30%}^*$	70	30
$\text{TiO}_2\text{-45%}^*$	55	45

*Amostras de dióxido de titânio compósito com magnetita ácida (MA)

Fonte: Dos autores, 2024.

3.4. Atividade fotocatalítica

Em cada experimento, acrescentou-se 0,1 g de fotocatalisador (TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{-MA}$; $\text{TiO}_2\text{-MB}$; $\text{TiO}_2\text{-ML}$) a 200 mL de uma solução de azul de metileno (12 mg L^{-1}), mantendo a suspensão agitada em ambiente escuro por 60 minutos. Após esse período, a

lâmpada UV-A (6 W) foi ativada e posicionada acima do recipiente, a uma distância de 20 cm da superfície do meio reacional.

Durante as reações, foram coletadas alíquotas que foram filtradas utilizando uma membrana de PVDF (0,22 μm) e a absorvância foi medida com um espectrofotômetro IL-226-NM-BI (Even) no comprimento de onda de 664 nm. Todos os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata. O modelo de pseudo-primeira ordem, representado pela Equação (1), foi ajustado aos dados experimentais, onde (C_0) representa a concentração de azul de metileno no tempo inicial, (C) a concentração de azul de metileno no tempo (t) e (k) a constante de velocidade da reação.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração de AM no tempo inicial, C a concentração de AM no tempo t e k a constante de velocidade da reação.

3.5. Caracterização

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram avaliados por meio de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho Spectrum 100 da Perkin Elmer, usando um cristal de ZnSe (45°) e um detector de sulfato de triglicina. As amostras foram analisadas diretamente por reflexão total atenuada (ATR), com média de 8 varreduras na faixa de 4000–500 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

A composição cristalina das amostras foi determinada por meio de difratometria de raios-X (DRX) em um difratômetro Rigaku TTRAX de ânodo rotatório, utilizando radiação de Cu Ka.

4. Resultados

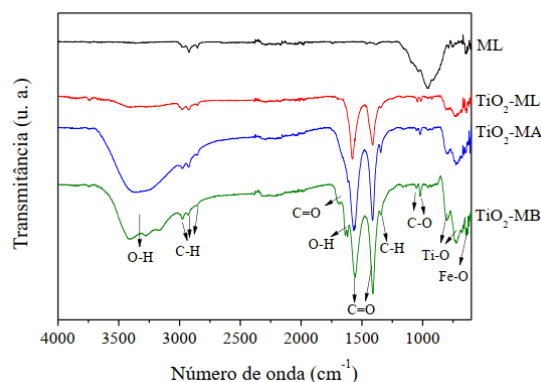
Os espectros de FTIR obtidos para a magnetita lavada e os fotocatalisadores sintetizados são ilustrados na Figura 1. A ampla banda na faixa de de 3450-3000 cm^{-1} e outra banda em 1640 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações O–H, indicando a presença de água fisicamente adsorvida à superfície das amostras, além de possivelmente estarem associadas aos grupos OH presentes no ácido acético. Adicionalmente, os picos que aparecem em 794 e 721 cm^{-1} , observados exclusivamente nos espectros dos

fotocatalisadores, podem ser relacionados aos modos de vibração da ligação Ti–O. Uma banda característica da ligação entre ferro e oxigênio está evidenciada no espectro da amostra ML, aparecendo também nos espectros dos fotocatalisadores em 634 cm^{-1} . (Ghasemi-Piranloo et al., 2022; Kalan et al., 2016)

As bandas de absorção intensas em 1565 e 1407 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico de C=O, características de compostos carboxilatos, COO⁻, como o acetato de sódio empregado na síntese dos fotocatalisadores. Já a banda identificada em 1687 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de C=O do grupo –COOH, presente no ácido acético da solução tampão utilizada nas sínteses. Além disso, são observadas bandas em menor intensidade em 1020 e 1055 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento de C-O do grupo –COOH. (Pavia et al., 2010)

As diversas bandas observadas na região situada entre 3028 e 2850 cm^{-1} são decorrentes de vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de C–H, provenientes dos grupos metila (CH₃). Ainda em 1349 cm^{-1} ocorre uma absorção de dobramento associada aos grupos metila presentes tanto no acetato de sódio quanto no ácido acético usados durante a síntese dos fotocatalisadores.

Figura 1 - Espectros de FTIR da magnetita lavada (ML) e dos fotocatalisadores TiO₂-ML, TiO₂-MA e TiO₂-MB.

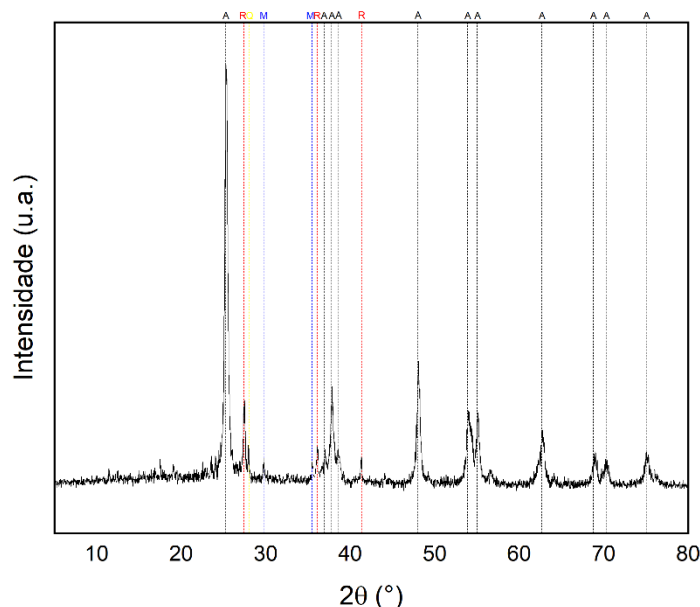


Fonte: Dos autores, 2024.

A estrutura cristalina do fotocatalisador ácido (TiO₂-MA) foi avaliada por meio de DRX e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 2. No difratograma foram identificados picos característicos de magnetita (Fe₃O₄) em $30,1$ e $35,5^\circ$ (COD 96-900-2674). Outra fase cristalina observada foi o quartzo (SiO₂) com pico em $28,0^\circ$ (COD 01-082-1572). Como o TiO₂ é o semicondutor utilizado nessa pesquisa, tem-se em sua

estrutura as fases anatase caracterizada por picos em 25,3; 36,9; 37,8; 38,5; 48,0; 53,9; 55,0; 62,6; 68,7; 70,2 e 75,0° (COD 96-710-3590) e rutilo em 27,4; 36,0 e 41,2° (COD 96-900-9084).

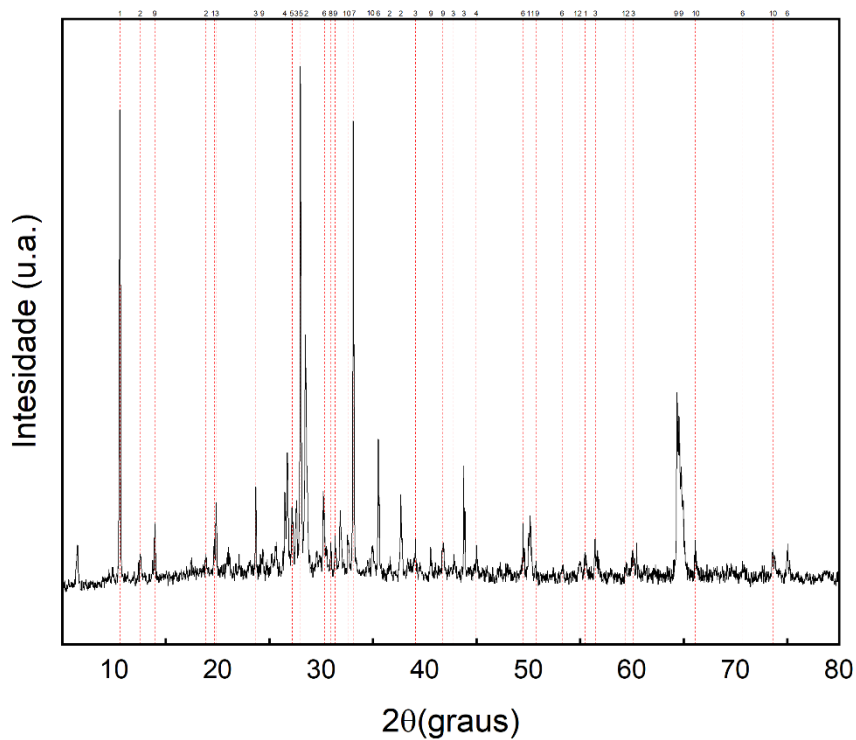
Figura 2 - DRX do fotocatalisador ácido (TiO₂-MA). Fases cristalinas: A=anatase; R=rutilo; M=magnetita; Q=quartzo.



Fonte: Dos autores, 2024.

Ademais, caracterizou-se também a estrutura cristalina do rejeito de cobre utilizado para extração da magnetita, como demonstrado na Figura 3. No difratograma foram identificados picos característicos de ferro-actinolita em 10,55; 10,69 e 55,48° (JCPDS 00-045-1342), clinocloro em 12,53; 18,88; 23,49; 36,64 e 37,7° (JCPDS 00-029-0701), albita em 19,68; 23,68; 27,64; 39,12; 42,8; 43,78; 56,46 e 60,08° (JCPDS 00-071-1153), biota em 26,5 e 45° (JCPDS 00-042-1437), feldspato em 27,18 e 27,98° (COD 96-900-1785), magnetita (Fe₃O₄) em 30,2; 35,52; 49,5; 53,36; 70,68 e 75,04° (JCPDS 01-076-1849 e COD 96-900-2674). Outras fases cristalinas observadas foram hematita (Fe₂O₃) com pico em 33,1° (), almadina em 30,92 (JCPDS 01-085-2499), andesina em 13,94; 23,38; 31,36; 40,56; 41,8; 50,76; 64,36 e 64,76° (JCPDS 01-083-1939), covelina 34,54; 34,96; 66,12 e 73,6 (JCPDS 01-085-0620), quartz 50,18° (JCPDS 01-078-1252) e maghemita em 55 e 59,44° (COD 00-039-1346).

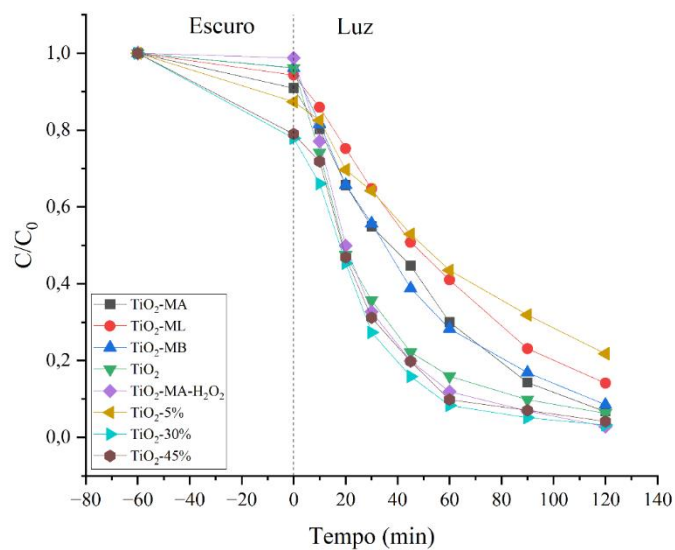
Figura 3 - DRX do rejeito seco. Fases cristalinas: 1=Ferro-Actinolita; 2=Clinocloro; 3=Albita; 4=Biotita; 5=Feldspato; 6=Magnetita; 7=Hematita; 8=Almadina; 9=Andesina; 10=Covelina; 11=Quartz; 12=Maghmeita.



Fonte: Dos autores, 2024.

As atividades fotocatalíticas dos compósitos sintetizados foram determinadas através da degradação do AM e comparadas com o TiO_2 (Figura 4).

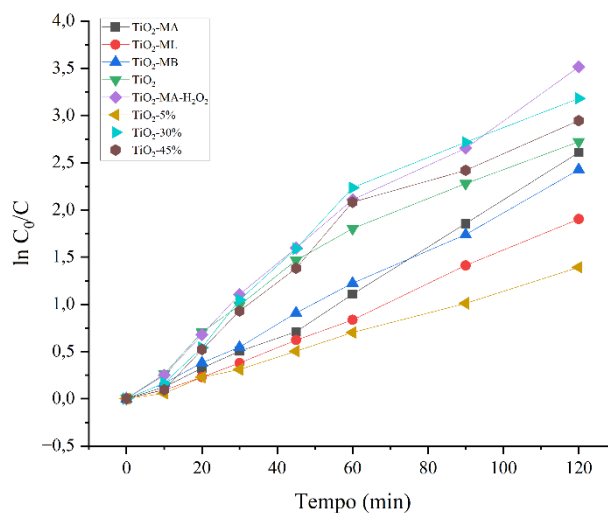
Figura 4 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 12 mg L^{-1} de AM com os fotocatalisadores em suspensão aquosa ([catalisador $0,5 \text{ g L}^{-1}$; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6$).



Fonte: Dos autores, 2024.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, representado pela Equação (1) foi ajustado aos dados experimentais (Figura 4) e as constantes de velocidade da reação (k) bem como o coeficiente de determinação (R^2) são mostradas na Tabela 2.

Figura 5 - Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem (linhas) aos dados experimentais (símbolos).



Fonte: Dos autores, 2024.

Tabela 2 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando as amostras em suspensão aquosa.

Amostra	k (10^{-3}min^{-1})	R^2
TiO₂	22,8	0,963
TiO₂-MA	21,9	0,990
TiO₂-MB	20,2	0,998
TiO₂-ML	16,2	0,985
TiO₂-MA-H₂O₂	29,3	0,985
TiO₂-5%	11,7	0,9979
TiO₂-30%	28,3	0,9576
TiO₂-45%	26	0,9581

Fonte: Dos autores, 2024.

5. Discussão e Conclusões

A combinação de nanopartículas de TiO₂ com óxido de ferro (Fe₃O₄) conferiu propriedades magnéticas a todos os fotocatalisadores sintetizados, alinhando-se com

estudos recentes na literatura (Lendzion-Bieluń et al., 2020; Chu et al., 2021; Shi et al., 2020).

Na remoção fotocatalítica, o $\text{TiO}_2\text{-MA-H}_2\text{O}_2$ apresentou desempenho superior em comparação ao TiO_2 puro, seguido pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-30\%}$, $\text{TiO}_2\text{-45\%}$, $\text{TiO}_2\text{-MA}$, $\text{TiO}_2\text{-MB}$, $\text{TiO}_2\text{-ML}$. A adição de magnetita reduziu a atividade do TiO_2 puro, uma causa plausível para isso é que a diminuição da área superficial específica dos fotocatalisadores devido ao recobrimento por magnetita em sua estrutura reduz a disponibilidade de cargas gratuitas para o fotocatalisador, o que reduz sua atividade fotocatalítica (ALAMO-NOLE *et al.*, 2013).

O melhor desempenho do $\text{TiO}_2\text{-MA-H}_2\text{O}_2$ pode ser atribuído à presença do peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante (Araújo et al., 2016; Ruas, 2008). No caso do $\text{TiO}_2\text{-MA}$, observou-se uma redução de aproximadamente 4% na atividade em relação ao TiO_2 puro, enquanto nos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-30\%}$ e $\text{TiO}_2\text{-45\%}$ houve um incremento de 24% e 14%, respectivamente, na atividade fotocatalítica.

Como destacado na Tabela 2, os coeficientes de determinação (R^2) indicaram bons ajustes lineares para o modelo de pseudo-primeira ordem. Evidencia-se ainda que com a adição de 20% de magnetita ao $\text{TiO}_2\text{-MB}$ resultou-se em uma redução de 12% na fotoatividade, enquanto o compósito $\text{TiO}_2\text{-ML}$ apresentou uma redução significativa de cerca de 29%.

A magnetita proveniente do rejeito da mineração contém grandes quantidades de óxidos indesejáveis como o SiO_2 e o processo de lavagem em banho de ultrassom auxiliou na remoção desses óxidos, mas não foi suficiente isoladamente. A lixiviação com ácido e base melhorou a atividade dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-MA}$, $\text{TiO}_2\text{-MB}$, $\text{TiO}_2\text{-30\%}$ e $\text{TiO}_2\text{-45\%}$, sendo o tratamento ácido o mais eficaz. Com base nos resultados, conclui-se que o compósito de TiO_2 com magnetita tratada basicamente não evidenciou melhoria nem piora na atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 puro. Por outro lado, o $\text{TiO}_2\text{-MA}$, com tratamento ácido revelou atividade fotocatalítica inferior à do TiO_2 puro, embora tenha apresentado um resultado positivo. Enquanto os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-30\%}$ e $\text{TiO}_2\text{-45\%}$ apresentaram atividade fotocatalítica maior que o TiO_2 puro, o que demonstra que existe um limite útil no que se refere a relação mássica $\text{TiO}_2\text{:Fe}_3\text{O}_4$ para acréscimo da atividade fotocatalítica.

Destaca-se o fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-30\%}$, que demonstrou atividade fotocatalítica maior que o TiO_2 puro, além de apresentar propriedades magnéticas (Figura 6), além do $\text{TiO}_2\text{-MA-H}_2\text{O}_2$, que se destacou em degradação fotocatalítica. A inclusão de partículas

de Fe_3O_4 ao fotocatalisador pode facilitar a remoção das partículas do meio reacional, indicando o potencial de utilização dos rejeitos da mineração, o que não apenas agrega valor ao resíduo, mas também contribui para a sustentabilidade no setor mineral, atendendo às exigências ambientais e reduzindo os custos associados ao tratamento de efluentes.

Figura 6 - Demonstração da propriedade magnética do fotocatalisador.



Fonte: Dos autores, 2024.

6. Recomendações para manejo

Nesse contexto, recomenda-se a implementação de tecnologias de tratamento avançado como uma medida de manejo ambiental eficaz. A adoção de tecnologias como a fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes contaminados pode contribuir significativamente para a redução da poluição hídrica resultante das operações mineradoras. Além disso, destaca-se a importância do monitoramento ambiental contínuo, com a criação de programas específicos para avaliar os impactos das atividades de mineração, especialmente nas áreas de deposição de rejeitos, garantindo a conformidade com as normas ambientais vigentes. Por fim, sugere-se a adoção de uma gestão integrada de resíduos, com práticas que incentivem a reutilização e a reciclagem de subprodutos da mineração, como os rejeitos, visando minimizar a geração de resíduos e reduzir o impacto ambiental associado às operações.

7. Agradecimentos

A equipe do projeto de pesquisa expressa sua sincera gratidão à Fundação de Tecnologia Florestal e Geoprocessamento (FUNTEC-DF) e ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) pelo fornecimento de recursos essenciais. A colaboração e o apoio oferecidos por essas instituições foram cruciais para o sucesso e progresso de nossa investigação científica.

REFERÊNCIAS

AMN. Anuário Mineral Brasileiro, Principais Substâncias Metálicas, 2022, Ano Base 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>.

ALVES, Gislaine Cristina; FERRARI-LIMA, Ana Maria; MARQUES, Rubiane Ganascim. Avaliação da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio em efluente de celulose e papel. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 9, n. 11, 2013.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente & Água, v. 11, p. 387-401, 2016.

BONFIM, M. R. Avaliação de impactos ambientais da atividade mineraria. Cruz das Almas: UFRB, 2017.

CAVALLI, Luiza; ROBL, Natália Dobbert; MELO, Priscila Zanetti; GODOY, Thaissa de Moraes. OS IMPACTOS AMBIENTAIS DA REVOLUÇÃO INDUSTRIAL: MUDANÇAS ECONÔMICAS E SOCIAIS. Mostra Interativa da Produção Estudantil em Educação Científica e Tecnológica, Unijuí, p. 1-5, 11 set. 2022. Disponível em: <https://publicacoeseventos.unijui.edu.br/index.php/moeducitec/article/view/22652>. Acesso em: 26 fev. 2024.

CHONG, Meng Nan et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water research, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CASTRO-SÁNCHEZ, A.; CAMARGO-AMADO, R.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F. Experimental data on activity catalyst TiO₂/Fe₃O₄ under natural solar radiation conditions. Data in Brief, v. 30, p. 105490, 2020.

CHU A C, SAHU R S, CHOU T H, SHIH Y. Magnetic Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposites to degrade bisphenol A, one emerging contaminant, under visible and long wavelength UV light irradiation. J. Environ. Chem. Eng., v. 9 n. 4, 2021.

COURA, Natacha Nancy Martellet. Avaliação da influência da temperatura de calcinação do TiO₂ na degradação fotocatalítica da Bactéria Escherichia Coli. 2011.

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F.; LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, v. 2016, p. 3-26, 2001.

FALAGÁN C, GRAIL B M, JOHNSON D B. New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. Miner. Eng., v. 106, p. 71–78, 2017.

GHASEMY-PIRANLOO, F.; BAVARSIHA, F.; DADASHIAN, S. Tribological properties of core/shell Fe₃O₄/TiO₂ composites as additives in base oil. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 103, n. 3, p. 908–920, 2022.

KALAN, R. E.; YAPARATNE, S.; AMIRBAHMAN, A.; TRIPP, C. P. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. Appl. Catal. B: Environ., v. 187, p. 249–258, 2016.

LENDZION-BIELUŃ Z, WOJCIECHOWSKA A, GRZECHULSKA-DAMSZEL J, NARKIEWICZ U, ŚNIADECKI Z, IDZIKOWSKI B. Effective processes of phenol degradation on Fe₃O₄–TiO₂ nanostructured magnetic photocatalyst. J. Phys. Chem. Solids, v. 136, p. 109178, 2020.

MACHADO, Ênio Leandro et al. Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing rhodamine B in the agate industry. Water, Air, & Soil Pollution, v. 223, p. 1753-1764, 2012.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C.. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. Estudos Avançados, 31(89), 271–283, 2017.

PAVIA, L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia, Cengage Learning, 4^a ed., 2010.

RUAS, D. B. Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbico em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.

SHI L, WANG X, HU Y, HE Y. Investigação da atividade fotocatalítica através do aquecimento fototérmico possibilitado pelo compósito Fe₃O₄/TiO₂ sob campo magnético. Energia Solar, v. 196, p. 505-512, 2020.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3, p. 83, 2004.

YASMINA, Mokhbi et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. Energy Procedia, v. 50, p. 559-566, 2014.

ZHANG, L.; LI, J.; QIAO, H. Effect of Copper Tailing Content on Corrosion Resistance of Steel Reinforcement in a Salt Lake Environment. Multidisciplinary Digital Publishing Institute: Materials. v. 12, n. 3069, 2019.