

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Decomposição Fotocatalítica de Efluente de Celulose e Papel

Rubiane Ganascim Marques

Mestre em Eng^a. Química, UEM, 2005

Orientadora: Prof^a. Dra. Nádia Regina Camargo
Fernandes-Machado

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Veronice Slusarski-
Santana

Tese de Doutorado submetida à
Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos
requisitos necessários à obtenção
do Grau de doutora em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

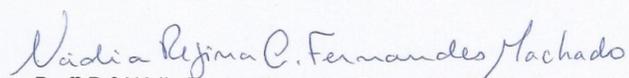
Maringá – PR – Brasil

Agosto de 2014

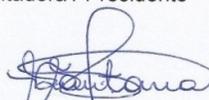
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Rubiane Ganascim Marques perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 08 de agosto de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora / Presidente



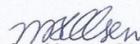
Profª Drª Veronice Slusarski Santana
Coorientadora



Profª Drª Ana Maria Ferrari Lima
Membro



Profª Drª Giane Gonçalves Lenzi
Membro



Profª Drª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro



Dr. Valmir Calsavara
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB,
Telêmaco Borba – PR., Brasil)

Marques, Rubiane Ganascim

M315d Decomposição fotocatalítica de efluente de celulose e
papel/Rubiane Ganascim Marques. -- Maringá, 2014.
131f.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado.

Coorientadora: Prof^a.Dr^a. Veronice Slusarski-Santana.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de
Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1.Dióxido de titânio. 2.Pentóxido de nióbio. 3.Óxido de zinco.4.
Efluente de celulo e papel. 5. FotocatáliseI.
Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, orient. II.
Slusarski-Santana, Veronice, coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento
de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed.628.3

*À minha família que é o motivo
de tudo.*

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por me ajudar a ter forças para superar todos os obstáculos e a minha família que sempre me apoiou e me incentivou a continuar.

Agradeço a todos que contribuíram com a realização deste trabalho, dentre eles:

À Prof^a. Nádia e à Prof^a Veronice, pela orientação, amizade e empenho nos trabalhos desenvolvidos.

À Klabin Monte Alegre pelo fornecimento do efluente; à FATEB pelo apoio ao desenvolvimento da tese. Ao DEQ e ao PEQ da UEM, professores e funcionários;

Ao COMCAP/UEM pelas análises de DRX e MEV; Ao departamento de Física (DFI/UEM), especialmente à Francielle e ao Leandro, pelas análises de Espectroscopia Fotoacústica.

Aos colegas de laboratório, que sempre me ajudaram, me incentivando nas horas em que tudo dava errado e demonstraram-se eternos amigos.

E com carinho, a todos os meus amigos que sempre me acompanharam, quer em pensamento, quer presentes, que Deus os ilumine e os proteja.

DECOMPOSIÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL

AUTOR: RUBIANE GANASCIM MARQUES

ORIENTADORA: PROF^a. Dr^a. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-MACHADO

CO-ORIENTADORA: PROF^a. Dr^a. VERONICE SLUSARSKI-SANTANA

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, 8 de agosto de 2014, 154pp.

RESUMO

A indústria de celulose e papel apresenta um efluente com uma elevada carga orgânica e alta coloração. Os tratamentos convencionais são eficientes para redução de DQO e DBO do efluente, mas mesmo após tratamento biológico, o efluente apresenta uma elevada coloração. Muitas indústrias já estão utilizando técnicas de tratamento terciário de efluentes, como a ultrafiltração. Uma outra alternativa é a fotocatalise. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da degradação fotocatalítica de efluente de uma indústria integrada de produção de celulose e papel após o tratamento biológico. Como catalisadores foram utilizados: TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO calcinados a 500, 700 e 1000°C; TiO_2 sintetizado pela metodologia sol gel, em suspensão e suportado em esferas de vidro ou zeólita NaX, e TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 impregnados com ferro e prata. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, MEV, espectroscopia fotoacústica, DTP/ NH_3 e análise textural. As caracterizações permitiram explicar os resultados do desempenho dos catalisadores. A temperatura de calcinação alterou a área superficial dos catalisadores, e levou à mudança de fase cristalina do dióxido de titânio quando calcinado a 1000°C. A impregnação de Ag_2O e Fe_2O_3 nos catalisadores acarretou num aumento da área superficial em quase todos os óxidos, só não ocorrendo para o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. A dopagem com os óxidos de ferro e prata também levou a uma diminuição da energia de “band gap” dos catalisadores em

relação aos óxidos semicondutores puros. Testes preliminares com objetivo de avaliar a influência da radiação e calcinação no processo foram realizados em reator batelada e a reação foi acompanhada pela redução da concentração de lignina/clorolignina. Verificou-se que a melhor temperatura de calcinação foi de 500 °C e a potência de 250 W com radiação UV. Com as condições de calcinação e potência do sistema reacional otimizadas, foi avaliado o desempenho dos catalisadores com e sem impregnação, sob radiação 250W, visível ou UV. O desempenho dos catalisadores foi acompanhado através da redução de DQO e cor do efluente. Foi observado que o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ apresentou a melhor atividade para redução de DQO sob radiação visível e para a cor, ZnO sob radiação UV foi a melhor condição. Para avaliar a eficiência dos catalisadores sintetizados pelo método sol-gel, TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{vidro}$ e TiO_2/NaX , foi escolhida a radiação UV, 250W, já que esta foi mais efetiva para o dióxido de titânio comercial. Verificou-se que o dióxido de titânio em suspensão teve um melhor desempenho que os suportados. Para a avaliação do efeito da homogeneização do meio reacional, foram realizados testes com o dióxido de titânio, sob irradiação UV e visível, em um reator batelada com 100% de reciclo. Observou-se que a melhoria da mistura levou a uma maior degradação do efluente quando comparado ao teste sem reciclo. Os catalisadores reduziram parcialmente a carga orgânica e a cor real do efluente, abaixo das especificações de lançamento em rios, podendo ser uma alternativa para o polimento do efluente.

Palavras chaves: dióxido de titânio, pentóxido de nióbio, óxido de zinco, efluente de celulose e papel, fotocatalise.

PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF PULP AND PAPER WASTEWATER

AUTHOR: RUBIANE GANASCIM MARQUES

SUPERVISOR: Dr NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-MACHADO

CO- SUPERVISOR: Dr VERONICE SLUSARSKI-SANTANA

Doctor Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP: 87020 – 900; Maringá – PR, Brazil, August 8th 2014, 154 p.

ABSTRACT

The pulp and paper industry presents an effluent with a high organic load and high color. Conventional treatments are effective to reduce COD and BOD of the effluent, but even after biological treatment, the effluent is highly colored. Many industries are already using techniques of tertiary wastewater treatment, as ultrafiltration. Another alternative is photocatalysis. The present work aimed to study the photocatalytic degradation of the effluent from an integrated pulp and paper industry after the biological treatment. The catalysts used were: TiO₂, Nb₂O₅, ZnO calcined at 500, 700 and 1000 °C; TiO₂ synthesized by sol-gel methodology, suspended and supported on glass beads or NaX zeolite and TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ impregnated with iron and silver oxides. The catalysts were characterized by XRD, SEM, photoacoustic spectroscopy, TPD/NH₃ and textural analysis. It was found that the calcination temperature changed the surface area of the catalysts, and led to the change of crystalline phase of titanium dioxide when calcined at 1000 °C. The impregnation of Ag₂O and Fe₂O₃ on the catalyst resulted in an increase in surface area in all oxides but not to Ag₂O/Nb₂O₅. Doping with iron and silver oxides also led to a decrease in energy band gap of the catalysts with respect to oxide semiconductors. Preliminary tests to evaluate the influence of radiation and calcination process were carried out in batch reactor and the reaction was accompanied by the reduction of lignin/chlorine-lignin. It was found that the best results were: calcination temperature of 500 °C and radiation of

250 W UV. After the optimization of the calcination conditions and power at the reaction system, the performance of the catalysts with and without impregnation was evaluated under 250W, UV or visible radiation. The performance of the catalysts was evaluated by the reduction of color and COD of the effluent. It was observed that $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ showed the best activity for COD reduction under visible radiation while, for color, ZnO/UV radiation was the best condition. In order to evaluate the efficiency of the catalysts synthesized by sol-gel methodology, TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{glass}$ and TiO_2/NaX , UV radiation was chosen as this was more effective for commercial titanium dioxide. It was found that the titanium dioxide in suspension had a better performance than those supported. In order to evaluate the effect of homogenizing the reaction medium, tests were carried out using TiO_2 , $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ under UV and visible radiation in a batch reactor with 100% recycle. It was observed that better mixture led to increased degradation when compared with the test without recycle. The catalysts reduced partially the organic load and the real color of the effluent, which were below the specifications for rivers, so they could be an alternative for effluent polishing.

Key words: Titanium dioxide, niobium pentoxide, zinc oxide, pulp and paper wastewater, photocatalysis.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1. O setor de papel e celulose no Brasil e no mundo	4
2.2. Produção de celulose e papel	5
2.3 Potencial poluidor de Efluentes da Indústria de Celulose e Papel.....	6
2.4. Processos de Tratamento de Efluentes de celulose e papel.....	9
2.4.1. Pré-tratamento e Tratamento Primário	10
2.4.2. Tratamento secundário – processo biológico.....	10
2.4.3. Tratamento Terciário	11
2.5. Parâmetros Ambientais de lançamento de efluente de celulose e papel no estado do Paraná	12
2.6. Fotocatálise heterogênea.....	12
2.6.1. Vantagens e desvantagens da fotocatálise heterogênea.....	15
2.7. Reatores fotocatalíticos.....	15
2.8. Fotocatalisadores.....	17
2.8.1. Dióxido de Titânio.....	18
2.8.2. Pentóxido de Nióbio	20
2.8.3. Óxido de Zinco.....	21
2.8.4. Catalisadores promovidos.....	22
2.8.5. Catalisadores suportados.....	22
2.9. Caracterização de catalisadores	23
2.9.1. Análise Textural	23
2.9.2. Difração de Raios X (DRX).....	24
2.9.3. Espectroscopia Fotoacústica	25
2.9.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
2.9.5. Acidez por dessorção à temperatura programada de amônia.....	27
CAPÍTULO 3	29
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. Fotocatálise heterogênea aplicada ao efluente oriundo de indústria de celulose e papel	29
3.1.1. Dióxido de Titânio como Catalisador.....	29
3.1.2. Óxido de Zinco como Catalisador.....	33
3.1.3 –Pentóxido de Nióbio como Catalisador	36
3.1.4. Catalisadores promovidos com metais	38
3.1.5 . Catalisadores suportados.....	43
3.2. Caracterização dos catalisadores.....	45
3.2.1. Pentóxido de nióbio	45
3.2.2. Óxido de Zinco.....	48
3.2.3. Dióxido de Titânio.....	49
CAPÍTULO 4	52

MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1. Catalisadores.....	52
4.1.1. Catalisadores Puros.....	52
4.1.2. Preparo dos óxidos impregnados.....	52
4.1.3. Preparo dos óxidos suportados.....	53
4.2. Efluente.....	53
4.3. Caracterização dos Catalisadores.....	54
4.3.1. Análise Textural.....	54
4.3.2. Difração de Raios X (DRX).....	54
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4.3.4. Espectroscopia Fotoacústica.....	55
4.3.5. Dessorção à Temperatura Programa da Amônia (DTP-NH ₃).....	55
4.4. Teste Fotocatalítico.....	55
4.4.1. Descrição da Unidade Reacional.....	56
4.4.2. Avaliação da Eficiência do Processo Fotocatalítico.....	57
CAPÍTULO 5.....	60
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1. Caracterização dos catalisadores.....	60
5.1.1 Análise Textural.....	60
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
5.1.3. Difração de Raios X (DRX).....	77
5.1.4. Espectroscopia Fotoacústica UV-VIS.....	82
5.1.5. Determinação da acidez.....	92
5.2. Resultados dos testes fotocatalíticos.....	93
5.2.1. Testes em reator batelada.....	93
5.2.2. Reator batelada com reciclo.....	112
CAPÍTULO 6.....	116
CONCLUSÕES.....	116
CAPÍTULO 7.....	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico (Fonte: PERALTA-ZAMORA <i>et al.</i> , 1997).....	13
Figura 2.2. Posição da banda de condução e valência e valores de “band gap” para alguns semicondutores (Fonte: PRADO <i>et al.</i> , 2008).	18
Figura 2.3. Destinação do uso do titânio no Brasil em 2008 (Fonte: https://sistemas.dnpm.gov.br/)	19
Figura 2.4. Estrutura do Dióxido de Titânio na forma rutilo (a) e anatase (b) (Fonte: DIEBOLD, 2003).	20
Figura 2.5. Energia de “band gap” obtida para o catalisador N-TiNb calcinado a 380°C (Fonte: FERRARI-LIMA, 2013).....	27
Figura 3.1. Concentração da lignina durante os testes de fotólise e fotocatalise sob irradiação ultravioleta. (Fonte: KSIBI <i>et al.</i> , 2003)	30
Figura 3.2. Cinética da descoloração fotocatalítica da solução de lignina em função do tempo. (Fonte: KSIBI <i>et al.</i> , 2003).....	30
Figura 3.3. Variação da DQO removida e da absorvância das amostras (254 nm) com o tempo de reação. (Fonte: CHANG <i>et al.</i> , 2004).....	31
Figura 3.4. Redução de cor do efluente de branqueamento durante os testes fotocatalíticos (a); redução de fenóis totais do efluente de branqueamento (b). (Fonte: YEBER <i>et al.</i> , 2000).....	33
Figura 3.5. Redução de carbono orgânico total durante o teste fotocatalítico. (Fonte: adaptado de YEBER <i>et al.</i> , 2000).	34
Figura 3.6. Redução da absorvância da solução de lignina (a) pH neutro; (b) pH alcalino (Fonte: OHNISHI <i>et al.</i> , 1989).	34
Figura 3.7. (a) Cinética de descoloração e (b) Redução dos fenóis totais presentes no efluente de branqueamento (pH=7,4) (Fonte: PERALTA-ZAMORA <i>et al.</i> , 1998).....	35
Figura 3.8. (a) Cinética de descoloração e (b) Redução dos fenóis totais presentes na solução de licor negro. (pH=9,7) (Fonte: PERALTA-ZAMORA <i>et al.</i> , 1998) ..	36
Figura 3.9. Influência do pH na atividade do Nb ₂ O ₅ na degradação fotocatalítica do corante índigo de carmim (Fonte: Prado <i>et al.</i> , 2008).....	37

Figura 3.10 Cromatogramas dos testes realizados com o catalisador Nb ₂ O ₅ com irradiação 125 W visível (a) e irradiação 250 W visível (b). (Fonte: MARQUES, 2005).....	38
Figura 3.11. (a) cinética de redução da absorvância da solução de licor negro. (pH=9,7) (Fonte: OHNISHI <i>et al.</i> , 1989).....	40
Figura 3.12. Degradação do corante azul de metileno com os diferentes catalisadores preparados. (Fonte: WANG <i>et al.</i> , 2009).....	41
Figura 3.13. Fotodegradação do corante ácido verde com os diferentes catalisadores preparados. (Fonte: SAKTHIVEL <i>et al.</i> , 2004).....	42
Figura 3.14. Variação da atividade do catalisador em operação contínua (FONTE: adaptado de Hidalgo <i>et al.</i> , 2004)	44
Figura 3.15. Isoterma de adsorção de N ₂ em pentóxido de nióbio, (FONTE: PAULIS <i>et al.</i> , 1999).....	46
Figura 3.16. Espectro de difração de raios-X dos catalisadores de pentóxido de nióbio, FONTE:Paulis <i>et al.</i> (1999).	46
Figura 3.17. Diagrama ilustrativo do processo de transferência de cargas no Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ (Pt), (FONTE:Tennakone e Bandara, 2000).	47
Figura 3.18. Esquema estrutural do Nb ₂ O ₅ : (a) estrutura monocíclica, (b) estrutura hexagonal, (c)-i estrutura ortorrômbica, (c) –ii estrutura da molécula de Nb ₂ O ₅ (•) Átomos de Nb e (o) átomos de O (FONTE: HUANG <i>et al.</i> , 2003).....	48
Figura 3.19. Espectro de difração de raios-X característico do ZnO na fase hexagonal (FONTE: SAKTHIVEL <i>et al.</i> , 2003).	49
Figura 3.20. DRX do dióxido de titânio (Fonte: SAKTHIVEL <i>et al.</i> , 2003).....	50
Figura 4.1 Fluxograma típico de uma planta de estação de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose e papel.	54
Figura 4.2 – Unidade reacional em sistema batelada, lâmpada UV.....	56
Figura 4.3. Unidade reacional em sistema batelada com reciclo, lâmpada 250 W Visível.....	57
Figura 5.1. Isotermas de adsorção do TiO ₂ calcinado em diferentes temperaturas. 60	
Figura 5.2. Isotermas de adsorção do Nb ₂ O ₅ calcinado em diferentes temperaturas.	62
Figura 5.3. Isotermas de adsorção do ZnO calcinado em diferentes temperaturas. 64	
Figura 5.4. Isotermas de adsorção do TiO ₂ puro e impregnado com ferro e com prata.	65

Figura 5.5. Isotermas de adsorção do Nb_2O_5 puro e impregnado com prata e ferro calcinados a 500°C .	66
Figura 5.6. Isotermas de adsorção do ZnO puro e impregnado com ferro e prata calcinados a 500°C .	67
Figura 5.7. Isotermas de adsorção dos catalisadores de $\text{TiO}_2(500)$, $\text{TiO}_2/\text{Vidro}$ e TiO_2/NaX .	68
Figura 5.8. Micrografias do catalisador TiO_2 calcinado a 500°C .	70
Figura 5.9. Micrografias do catalisador TiO_2 calcinado a 700°C .	70
Figura 5.10. Micrografias do catalisador TiO_2 calcinado a 1000°C .	70
Figura 5.11. Micrografias do catalisador ZnO calcinado a 500°C .	71
Figura 5.12. Micrografias do catalisador ZnO calcinado a 700°C .	71
Figura 5.13. Micrografias do catalisador ZnO calcinado a 1000°C .	71
Figura 5.14. Micrografias do catalisador Nb_2O_5 calcinado a 500°C .	72
Figura 5.15. Micrografias do catalisador Nb_2O_5 calcinado a 700°C .	72
Figura 5.16. Micrografias do catalisador Nb_2O_5 calcinado a 1000°C .	73
Figura 5.17. Micrografias do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	73
Figura 5.18. Micrografias do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.	74
Figura 5.19. Micrografias do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.	74
Figura 5.20. Micrografias do catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.	74
Figura 5.21. Micrografias do catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	75
Figura 5.22. Micrografias do catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$.	75
Figura 5.23. Micrografias do catalisador $\text{TiO}_2/\text{Vidro}$ (ampliação em 40x, 1000x e 5000x, respectivamente).	76
Figura 5.24. Micrografias do catalisador TiO_2/NaX (Ampliação: 40x, 1000x e 5000x, respectivamente).	76
Figura 5.25. Difratogramas do dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas. Fases anatase (A) e rutilo (R).	77
Figura 5.26. Difratogramas do pentóxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas. Fases ortorrômbica (O), hexagonal (H) e monoclinica (M).	78
Figura 5.27. Difratogramas do óxido de zinco calcinado em diferentes temperaturas.	79
Figura 5.28. Difratogramas dos catalisadores impregnados com ferro calcinados a 500°C .	80

Figura 5.29. Difratoogramas dos catalisadores impregnados com prata calcinados a 500°C.	81
Figura 5.30. Difratoogramas do dióxido de titânio suportado em esferas de vidro e TiO ₂ /NaX, calcinados a 500°C. Fases anatase (A), rutile (R) e brookite (B).	81
Figura 5.31. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS dos catalisadores TiO ₂ (500), TiO ₂ (700) e TiO ₂ (1000).	82
Figura 5.32. Energia de “band gap” do TiO ₂ (500) (A), TiO ₂ (700) (B) e TiO ₂ (1000) (C).	83
Figura 5.33. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS dos catalisadores de óxido de zinco calcinado a diferentes temperaturas.	84
Figura 5.34. Energia de “band gap” do ZnO(500) (A), ZnO(700) (B) e ZnO(1000) (C).	85
Figura 5.35. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS dos catalisadores de pentóxido de nióbio calcinado a diferentes temperaturas.	86
Figura 5.36. Energia de “band gap” do Nb ₂ O ₅ (500) (A), Nb ₂ O ₅ (700) (B) e Nb ₂ O ₅ (1000) (C).	87
Figura 5.37. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , Ag ₂ O/TiO ₂ e TiO ₂ (500).	88
Figura 5.38. Energia de “band gap” do Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ (A) e Ag ₂ O/TiO ₂ (B).	89
Figura 5.39. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do Fe ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅ , Ag ₂ O/Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ (500°C).	90
Figura 5.40. Energia de “band gap” do pentóxido de nióbio impregnado com ferro (A) e com prata (B).	90
Figura 5.41. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do óxido de zinco puro e impregnado com ferro e prata.	91
Figura 5.42. Energia de “band gap” do óxido de zinco impregnado com ferro (A) e prata (B).	92
Figura 5.43. Degradação do efluente de celulose e papel empregando TiO ₂	94
Figura 5.44. Espectros de absorção do efluente utilizando o catalisador de TiO ₂ calcinado a 500°C.	95
Figura 5.45 Degradação do efluente de celulose e papel empregando ZnO.	96
Figura 5.46 Degradação do efluente de celulose e papel empregando Nb ₂ O ₅	97
Figura 5.47. Redução da concentração de compostos de lignina/clorolignina no efluente utilizando radiação de 125 W (UV).	98

Figura 5.48. Degradação dos compostos de lignina/cloroligninas presentes no efluente utilizando radiação de 43 W (UV).....	99
Figura 5.49. Degradação dos compostos de lignina/clorolignina presentes no efluente utilizando radiação de 250 W (UV).	100
Figura 5.50. Degradação dos compostos de lignina/cloroligninas presentes no efluente utilizando radiação de 250 W Vis.	100
Figura 5.51. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores à base de TiO_2 e radiação de 250 W (UV).....	102
Figura 5.52. Redução de DQO(A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores à base de Nb_2O_5 e radiação de 250 W (UV).	103
Figura 5.53. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores a base de ZnO e radiação de 250 W (UV).	104
Figura 5.54. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente com os catalisadores de ZnO e radiação de 250 W (VIS).	107
Figura 5.55. Redução de DQO(A) e de cor (B) do efluente com os catalisadores de TiO_2 e radiação de 250 W Vis.	107
Figura 5.56. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente com os catalisadores de pentóxido de nióbio e radiação de 250 W (VIS).....	108
Figura 5.57. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores suportados e radiação de 250 W (UV).....	110
Figura 5.58. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente em reator batelada com 100% de reciclo e radiação de 250 W UV.....	112
Figura 5.59. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente em reator contínuo com reciclo total e radiação de 250 W VIS.....	113

ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

Quadro 2.1 – Principais tipos de poluentes da indústria de celulose e papel.....	7
Quadro 2.2. Efluente típico gerado na produção de celulose e seu potencial poluidor.....	8
Quadro 2.3: Efluentes típicos produzidos nos vários processos unitários de produção de polpa e papel.....	9
Quadro 2.4. Vantagens e desvantagens na utilização de catalisadores livres ou imobilizados.	16
Quadro 3.1. Efeito da temperatura de calcinação no tamanho de poro e nos parâmetros de estrutura dos poros do filme de titânia.	51
Tabela 5.1. Caracterização textural do dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas.	61
Tabela 5.2. Caracterização textural do pentóxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas.	63
Tabela 5.3. Caracterização textural do óxido de zinco calcinado em diferentes temperaturas.	64
Tabela 5.4. Caracterização textural dos catalisadores TiO_2 , Fe_2O_3/TiO_2 e Ag_2O/TiO_2	65
Tabela 5.5. Caracterização textural do pentóxido de nióbio impregnado com ferro e prata calcinados a 500°C.....	66
Tabela 5.6. Caracterização textural do óxido de zinco impregnado e calcinado a 500°C.	68
Tabela 5.7. Caracterização textural do dióxido de titânio suportado.	69
Tabela 5.8. Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção dos catalisadores TiO_2 calcinados a diferentes temperaturas.....	84
Tabela 5.9 -Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do ZnO calcinados a diferentes temperaturas.	86
Tabela 5.10. Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do Nb_2O_5 calcinados a diferentes temperaturas.	87
Tabela 5.11 Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do TiO_2 impregnado com ferro e prata.....	89

Tabela 5.12 Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do Nb ₂ O ₅ impregnado com ferro e prata.	91
Tabela 5.13 Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do ZnO impregnado com ferro e prata.	92
Tabela 5.14. Resultados de adsorção de amônia nos catalisadores com sítios ácidos.	93
Tabela 5.15. Velocidade específica de reação dos testes empregando radiação de 125 W UV e os óxidos calcinados em diferentes temperaturas.	97
Tabela 5.16. Velocidade específica de reação do TiO ₂ (500), Nb ₂ O ₅ (500) e ZnO(500) com diferentes fontes de radiação.....	101
Tabela 5.17. Degradação de compostos lignina/clorolignina.	102
Tabela 5.18 Velocidade específica de reação utilizando radiação de 250 W (UV) e os diferentes catalisadores (puros e impregnados).	105
Tabela 5.19 Velocidade específica de reação utilizando radiação de 250 W Vis.	109
Tabela 5.20 Valores de DQO e Cor após 6h de reação	110
Tabela 5.21 Velocidade específica de reação para oTiO ₂ suportado em esferas de vidro e zeólita NaX sob radiação de 250 W UV.	111
Tabela 5.22 Valores de DQO e Cor após 6h de reação, influência do suporte, sob radiação de 250 W UV.....	112
Tabela 5.23. Velocidade específica para as reações em reator batelada com reciclo.....	114
Tabela 5.24. Valores de DQO e Cor após 6h de reação: influência do reator. ...	114

LISTA DE SÍMBOLOS OU NOMENCLATURA

- AOX- compostos orgânicos halogenados adsorvíveis
- BC – banda de condução
- BET – Brunauer – Emmett - Teller
- BV – Banda de Valência
- CTMP- pasta termo quimio-mecânica
- DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
- DQO – Demanda química de oxigênio
- DRX – Difração de raios X
- DTP- Dessorção a Temperatura Programada
- e^- – elétron
- FWHM – alargamento a meia altura do pico de maior intensidade
- h^+ – Lacuna ou vacância eletrônica
- $h\nu$ – Energia luminosa
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- $Nb_2O_5(1000)$ – pentóxido de nióbio comercial calcinado a 1000°C
- $Nb_2O_5(700)$ – pentóxido de nióbio comercial calcinado a 700°C
- $Nb_2O_5(500)$ – pentóxido de nióbio comercial calcinado a 500°C
- S – Substrato
- SS – Sólidos suspensos
- $TiO_2(1000)$ – dióxido de titânio comercial calcinado a 1000°C
- $TiO_2(500)$ – dióxido de titânio comercial calcinado a 500°C
- $TiO_2(700)$ – dióxido de titânio comercial calcinado a 700°C
- TMP –pasta termo-mecânica
- UV – Radiação ultravioleta
- $ZnO(1000)$ – óxido de zinco comercial calcinado a 1000°C
- $ZnO(700)$ – óxido de zinco comercial calcinado a 700°C
- $ZnO(500)$ – óxido de zinco comercial calcinado a 500°C

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O setor de celulose e papel é um setor em crescimento no Brasil e no mundo. O processo de polpação predominante no mundo é o processo Kraft. De forma resumida, o processo de polpação Kraft é realizado com utilização de NaOH e Na₂S e remove aproximadamente 90% da lignina presente na madeira (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997, CARDOSO, 2006; POZZOBOM, 2006).

O subproduto deste processo é uma substância de alta carga orgânica, denominado “licor negro”, com alta demanda química de oxigênio (DQO) e extremamente escuro. Este passa por diversos processos de recuperação química, para poder reaproveitar os reagentes residuais e para ser utilizado como combustível em caldeiras de recuperação. Após a recuperação, produzindo o “licor branco”, é gerado um efluente residual com alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), turbidez, cor, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (ALI e SREEKRISHNAN, 2001; ANDRADE, 2006; OLIVEIRA, 2010).

As fábricas que integram a produção de celulose com a de papel geram uma mistura de resíduos oriundos da polpação e do efluente das máquinas de papel. Estes efluentes apresentam alta carga orgânica e são tratados geralmente através de processos químicos e biológicos. No entanto, esses processos não eliminam toda a carga tóxica, sendo necessário um polimento adicional a este efluente para que fique dentro das especificações ambientais (ALI e SREEKRISHNAN, 2001). Algumas indústrias estão utilizando o processo de ultrafiltração para completar o tratamento (LOPES, 2007 e AMARAL, 2006). Apesar de ser potencialmente eficiente, na maioria das aplicações, esse processo ainda não foi otimizado de modo a cumprir o papel de eliminar a carga tóxica residual. Além de ter o inconveniente de ser uma tecnologia cara, principalmente se levarmos em conta sua baixa eficácia.

Nesse contexto, a fotocatalise apresenta-se como uma alternativa para o polimento do efluente de celulose e papel em substituição à ultrafiltração.

A fotocatalise heterogênea é uma técnica aplicada a diversos tipos de efluentes orgânicos e, por meio de oxidação não específica, pode-se obter mineralização total de compostos orgânicos, levando-os a CO_2 e H_2O (LASA *et al.*, 2005).

O processo fotocatalítico já vem sendo pesquisado há quase três décadas e os estudos realizados mostram a eficiência da fotocatalise na destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, reduzindo sua DQO, DBO, cor, turbidez e toxicidade (REYES *et al.*, 1998, PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

Quando utilizado em processos de tratamento de compostos orgânicos e organoclorados tem apresentado grande eficiência para degradar substâncias recalcitrantes ao tratamento biológico, assim como retirar a cor residual dos tratamentos secundários (REYES *et al.*, 1998; KSIBI *et al.*, 2003; GHALY *et al.*, 2011).

Como fotocatalisadores são utilizados óxidos semicondutores capazes de promoverem elétrons da banda de condução à banda de valência e com isso gerar radicais livres essenciais para o processo de oxidação. Os mais utilizados são TiO_2 e ZnO , cuja atividade catalítica pode ser aumentada pela adição de promotores ao catalisador, como prata (GOUVÊA *et al.*, 2000), ouro e platina (OHNISHI *et al.*, 1989), nitrogênio (FERRARI-LIMA, 2013), ferro (PARILTI E AKTEN, 2011) entre outros. Esses catalisadores estão sendo aplicados em suportes como esferas de vidro (SANTANA, 2006), aluminas (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998), sílica (REYES *et al.*, 1998), zeólitas (PETKOWICZ, 2009), de modo a garantir sua reutilização.

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a degradação do efluente de indústria de celulose e papel através do processo fotocatalítico.

Foi avaliado o desempenho dos catalisadores ZnO , Nb_2O_5 e TiO_2 , calcinados em diferentes temperaturas (500, 700 e 1000°C), na degradação do efluente, sendo determinada a temperatura ótima de calcinação.

Com os catalisadores calcinados na temperatura ótima, foi estudada a influência da potência de radiação no processo fotocatalítico e subsequentemente, o efeito da impregnação de prata e ferro nesses óxidos sob radiação visível e ultravioleta.

Também foi avaliado a eficiência do dióxido de titânio sintetizado através da metodologia de sol-gel, em suspensão e suportado em esferas de vidro ou em zeólita NaX em sistema de reação batelada.

Foi realizado um estudo comparativo entre a eficiência do processo fotocatalítico em batelada e em reação batelada com ciclo fechado, utilizando o dióxido de titânio puro e impregnado com ferro e prata sob radiação de 250 W visível e UV.

Todos os catalisadores foram caracterizados através de análise textural, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia fotoacústica e dessorção de amônia à temperatura programada.

A eficiência da reação foi acompanhada pela redução dos compostos lignina/cloroligninas para os testes de influência de temperatura de calcinação e fonte luminosa, e de DQO e cor real para avaliar o comportamento dos óxidos dopados e suportados.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. O setor de papel e celulose no Brasil e no mundo

A indústria de celulose e papel é uma das indústrias mais importantes no mundo (KO *et al.*, 2009). O setor brasileiro de produção de celulose e papel vem contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento sócio-econômico do país. Este setor emprega mais de 100 mil pessoas. Segundo dados do relatório mensal de janeiro de 2014 da Associação Brasileira de Celulose e Papel (Bracelpa), no Brasil existem 220 empresas ligadas diretamente à indústria de celulose e papel com atividades em 540 municípios localizados em 18 estados (BRACELPA, 2014).

Em 2012, a produção mundial de papel e polpas de madeira foi estimada em 166 milhões de toneladas de celulose e 399 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2014). Neste contexto, o Brasil é o 4º maior produtor de celulose (14 milhões de toneladas produzidas em 2012) e o 9º maior produtor de papel (10 milhões de toneladas produzidas em 2012) no mundo.

Segundo Andrade (2006), com o crescente aumento da produção de celulose e papel, as empresas buscam melhorar os processos industriais empregados, pois estes devem se basear na utilização de informações seguras, precisas e diretamente relacionadas ao produto final para continuarem sendo competitivas no mercado.

Hoje, a visão da sustentabilidade é prioritária na agenda e nos planos estratégicos das grandes empresas de celulose e papel. O conceito apóia-se em um tripé: econômico (obtenção de lucro), ambiental (preservação dos recursos naturais) e social (desenvolvimento do capital humano). Alinhar resultados financeiros, conservação ambiental e bem-estar da população são condições para o sucesso, o desenvolvimento e a continuidade do próprio negócio (BRACELPA, 2014).

Normalmente captada em rios, a água está presente em todo o processo de fabricação de celulose e papel. Para a produção de uma tonelada de papel, o consumo de água pode chegar a 100 mil litros (<http://www.reviverde.org.br/papel.html>, 2011).

Pensando na solução para o complexo desafio de economizar a água, as novas fábricas têm investido no estudo e implantação de novas técnicas para o tratamento dos efluentes gerados nas mesmas.

2.2. Produção de celulose e papel

Desde o início do processo, com a chegada das toras de madeira, até a entrada na máquina de papel, onde já está na forma de polpa celulósica, a madeira passa por diversos processos mecânicos e químicos que têm como objetivo conferir às fibras as características necessárias para a produção de cada tipo de papel (POZZOBOM, 2006).

Existem quatro grandes categorias de processos de obtenção de polpa celulósica: químico, semiquímico, químio-mecânico e mecânico. Estes estão classificados em ordem crescente de consumo de energia e redução de consumo de reagentes químicos (ANDRADE, 2006).

As características da polpa celulósica obtida são um reflexo do tipo de processo utilizado em sua obtenção; assim, polpas químicas diferem em muito das polpas mecânicas (IPT, 1988).

Nos processos químicos, a separação ou individualização das fibras é conseguida através da ação de reagentes químicos que agem principalmente sobre a lignina que compõe a lamela média. Mesmo sendo seletivos, os reagentes químicos acabam degradando uma fração dos polissacarídeos (holocelulose), reduzindo o rendimento e afetando as características da polpa celulósica (KLOCK, 2000).

Os processos semiquímicos utilizam como licor de cozimento o sulfito de sódio tamponado com carbonato de sódio, com o objetivo de neutralizar os ácidos orgânicos liberados pela madeira, durante o cozimento (OLIVEIRA, 2010).

O processo termo químio-mecânico é variante do químio-mecânico e é realizado um pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali a altas temperaturas antes de seguir para a desfibrilação por métodos mecânicos; a polpa formada recebe o nome de pasta termo químio-mecânica (CTMP) (IPT, 1988).

No processo termo mecânico, as toras de madeira são prensadas juntamente com água contra uma superfície coberta por um material abrasivo, reduzindo as toras a uma pasta fibrosa chamada de pasta termo mecânica (TMP). Neste processo, não ocorre a separação total das fibras (desfibragem) dos demais constituintes do vegetal. Essa polpa produzida tende a escurecer rapidamente, pois ocorre a oxidação da lignina residual

presente na mesma. A pasta mecânica é muito utilizada para a fabricação de papel jornal, revista, embrulhos, dentre outros (NAVARRO *et al.*, 2007).

Para a fabricação de certos tipos de papel (folha de escrever, papel cartão, folhas de revista, etc.), a polpa deve ser branqueada. No processo de branqueamento são utilizados produtos químicos para diminuir a quantidade de lignina residual. A polpa resultante é mais clara que a polpa sem o branqueamento e tem uma tendência menor de amarelar com o passar do tempo (www.celuloseonline.com.br, 2012).

A polpa chega à caixa de entrada da máquina de papel (após o processo de branqueamento) com umidade superior a 97%. A mistura é lançada sob a forma de um jato fino e uniforme sobre uma tela móvel chamada de tela formadora, onde é formado o papel; este segue para a prensagem e depois para a seção de secagem, de onde sai o papel pronto para enrolar. No final da máquina, o papel é enrolado em rolos jumbo e segue para o acabamento dando o formato desejado do papel (rolos menores, folhas A4, caixas de lenços, etc.) (<http://www.celuloseonline.com.br>, 2012; ANDRIONI, 2006).

2.3 Potencial poluidor de Efluentes da Indústria de Celulose e Papel

A indústria de celulose e papel tem um alto potencial poluidor. De acordo com Ali e Sreekrishnan (2001), este setor foi considerado o sexto maior potencial poluidor em 2001, com grandes fontes de poluição do ar e dos recursos hídricos.

A carga poluidora contida nos despejos procedentes dos processos de produção de celulose e papel varia de fábrica para fábrica, dependendo do tipo de polpação, da qualidade da matéria-prima empregada e do produto final desejado (SENAI, 1995).

O processo de polpação predominante no mundo é a polpação *kraft* (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997, CARDOSO, 2006). Uma das características desse processo é a geração de um efluente com alta DQO, alta demanda biológica de oxigênio (DBO), elevada coloração, turbidez e baixa concentração de oxigênio dissolvido.

Os poluentes gerados na fabricação de celulose e papel (Quadro 2.1) podem ser divididos em quatro classes principais: efluentes gasosos, líquidos, particulados e resíduos sólidos (ALI e SREEKRISHNAN, 2001).

O efluente líquido gerado na indústria de celulose e papel contém uma grande variedade de matéria orgânica, com baixa biodegradabilidade, alta coloração, compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) e toxicidade elevada (YEBER *et al.*, 2000; KO

et al., 2009). O principal constituinte desse efluente são fragmentos de lignina e sais inorgânicos, como sulfatos e cloretos (MACHADO *et al.*, 2003).

Quadro 2.1 – Principais tipos de poluentes da indústria de celulose e papel.

Tipos de Poluentes	Exemplo típico e fonte de geração
Gases	Gases com maus odores, ex. H ₂ S e mercaptanas oriundos da polpação Kraft e processo de reciclo. Óxidos de enxofre, ex. SO ₂ e SO ₃ de caldeiras de recuperação e chaminés.
Efluentes líquidos	Sólidos suspensos incluindo pedaços de madeira, fibras e sujeiras do processo de picagem, colóides orgânicos dissolvidos, como hemicelulose e açúcares, compostos cromóforos da lignina, compostos clorados da seção de branqueamento, compostos inorgânicos dissolvidos, ex. NaOH, Na ₂ SO ₄ .
Particulados	Cinzas da caldeira, coque das caldeiras de recuperação.
Resíduos Sólidos	Lodos do tratamento primário e secundário e seções de recuperação, sólidos, como fibra e outros rejeitos de papel.

Fonte: ALI e SREEKRISHNAN, 2001.

A quantidade de efluentes produzida em uma fábrica de celulose e papel depende do processo de obtenção da polpa e do papel desejado. No Quadro 2.2 estão apresentados alguns processos de produção de celulose e papel e a quantidade de efluente gerado, assim como sua demanda química de oxigênio (DQO) e a quantidade de sólidos suspensos (SS).

As principais correntes de efluentes que seguem para a estação de tratamento de efluentes líquidos estão apresentadas no Quadro 2.3.

No preparo da madeira, cascas de madeira, areia, solo e sujeira são removidos, utilizando-se água para a lavagem das toras. Os despejos líquidos gerados nesta etapa apresentam baixa coloração, valores de pH em torno de sete, e alta concentração de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos (IPT, 1988).

Na etapa de cozimento, o efluente gerado é chamado de licor negro. Este efluente contém compostos de lignina e seus derivados, extrativos, resinas, álcoois, fenóis, acetona, etc. e isso acarreta em uma elevada DBO, DQO, AOX e compostos orgânicos voláteis (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Quadro 2.2. Efluente típico gerado na produção de celulose e seu potencial poluidor.

Processo	Efluente gerado (m ³ / tonelada de polpa produzida)	DQO (kg/ tonelada de polpa produzida)	SS (kg/ tonelada de polpa produzida)
TMP (não branqueada)	10-30	40-60	10-40
TMP (branqueada)	10-30	50-120	10-40
CTMP (não branqueada)	10-15	70-120	20-50
CTMP (branqueada)	10-15	100-180	20-50
Kraft (não branqueada)	40-60	40-60	10-20
Kraft (branqueada)	60-90	100-140	10-40

Fonte: adaptado de RINTALA E PUHAKKA, 1994

Na lavagem da polpa é retirado o residual do licor negro contido na mesma, e este efluente apresenta os mesmos compostos químicos do efluente retirado do digestor (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). O efluente que sai do digestor e da lavagem da polpa geralmente entra no ciclo de recuperação química, e não vai para o tratamento de efluentes (CARDOSO, 2006).

O branqueamento é uma das etapas de fabricação da celulose e papel mais poluidoras (com maior carga de DQO), pois é nesta fase que as ligninas ainda presentes, os fenóis, as resinas ácidas e outros compostos reagem com o cloro formando os compostos altamente tóxicos como os AOX (CATALKAYA e KARGI, 2008; POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). Foram identificados mais de 300 compostos orgânicos em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (PERALTA-ZAMORA *et al.*; 1997).

Quadro 2.3: Efluentes típicos produzidos nos vários processos unitários de produção de polpa e papel.

Processo unitário	Tipo de efluente
Digestão	Derramamento e vazamento do licor negro e da água de resfriamento no processo de cozimento.
Lavagem da polpa	Lavagem final, e água com rejeitos da polpa não branqueada.
Depuradores	Rejeitos contendo fibras e areia.
Branqueamento da Polpa	Extração do caustificado: efluente com alto pH e compostos de cloroligninas; Estágio de cloração com baixo pH.
Produção na Máquina de papel	Água branca contendo fibras, talcos e aditivos.
Recuperação química	Vazamento do licor negro da etapa de evaporação e da etapa de condensação.

Fonte: adaptado de ALI e SREEKRISHNAN, 2001.

O preparo do papel na máquina é a etapa que gera maior quantidade de efluentes na fábrica; este efluente apresenta um alto teor de fibras e aditivos que são adicionados à massa do papel (ALI e SREEKRISHNAN, 2001) e contém compostos orgânicos, corantes inorgânicos, fibras, acetona, etc. (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Antes de seguir para a estação de tratamento de esgoto (ETE), os efluentes gerados nos diferentes processos são misturados, resultando em um efluente com alta DQO, DBO, turbidez, cor e baixo oxigênio dissolvido.

2.4. Processos de Tratamento de Efluentes de celulose e papel

O setor de celulose e papel apresenta uma qualidade de efluente bruto de característica acentuada quanto aos seus parâmetros macros, em função dos processos empregados pelas principais empresas brasileiras. Mesmo com a diversificação dos produtos e processos do setor de celulose e papel, os sistemas e tecnologias empregados não apresentam uma grande variedade e os resultados obtidos atendem a legislação brasileira, chegando, em alguns casos, a superá-la.

O tratamento de efluente gerado na indústria de celulose e papel pode ser dividido em três etapas: tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário.

A seguir são apresentadas as principais etapas de tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel Klabin S/A unidade Monte Alegre (LOPES, 2007 e AMARAL, 2006).

2.4.1. Pré-tratamento e Tratamento Primário

O pré-tratamento e o tratamento primário são constituídos unicamente de processos físico-químicos. Nesta etapa de tratamento ocorre a retirada de material grosseiro e particulado.

A primeira etapa a que um efluente de indústria de celulose e papel é submetido é o tratamento primário de gradeamento.

O gradeamento tem como objetivo a retirada de materiais de grande porte, como galhos de árvores, madeira, e outros objetos que possam cair nas canaletas de coleta de efluentes.

Após a etapa de gradeamento, tem-se o peneiramento, cujo objetivo é a retenção de sólidos de pequeno porte, como: folhas, papéis, plásticos, ou outros materiais suspensos.

Então o processo segue para a remoção de areia contida no efluente. A remoção de areia é feita por raspadores de fundo montados em uma ponte, com movimento longitudinal no tanque.

O efluente segue para os decantadores primários. Neste equipamento, o efluente chega pelo fundo, numa coluna central, sendo o clarificado distribuído periféricamente através de vertedores para uma canaleta que o contorna. Os sólidos em parte formados por fibras, devido à baixa velocidade do fluxo sedimentam-se, sendo retirados pelo fundo dos tanques. Com a retirada de fibras, uma pequena parcela de carga orgânica, como DBO total, é eliminada da fase líquida.

2.4.2. Tratamento secundário – processo biológico

O tratamento secundário é a etapa na qual ocorre a remoção da matéria orgânica, por meio de reações bioquímicas. Para o tratamento biológico, é necessário ajustar o pH e a temperatura do efluente para que não ocorra a morte dos micro-organismos.

A neutralização do pH do efluente é feita com dosagens de soda ou ácido sulfúrico em um tanque chamado de equalizador.

Para o resfriamento do efluente, este segue para uma torre de resfriamento de fluxo descendente, na qual a temperatura do efluente deve ser reduzida de 45,8°C para 35°C.

Após a equalização do efluente, este segue para o filtro biológico. Este filtro possui uma população de bactérias fixas nos elementos de suporte (anéis) de alta taxa de crescimento e reprodução, as quais são responsáveis pela degradação das substâncias biodegradáveis e pela ruptura das substâncias de biodegradação mais lenta e difícil, preparando-as à posterior degradação. Este estágio tem alto potencial de adsorção/bioadsorção de matéria particulada e coloidal devido à sua alta superfície específica. O oxigênio é introduzido por meio de um sistema de ar difuso de bolhas grossas.

O efluente segue então para o seletor aeróbio. No seletor são criadas condições de ambiente que selecionam uma população de micro-organismos que prevalece devido à sua alta taxa de crescimento. Esta população de bactérias é robusta e de recuperação rápida em caso de influências tóxicas. O crescimento de bactérias filamentosas é evitado devido às condições do ambiente ali mantido, o que resulta em boas condições de decantação. A taxa de recirculação de lodo proveniente do decantador secundário permite manter a concentração de biomassa, e também ajuda a diluir e equalizar o efluente.

Nestes dois estágios ocorrem aproximadamente 50% da degradação da carga orgânica do efluente.

Após o seletor, o efluente segue para o decantador secundário. O efluente, com o lodo biofloculado nos tanques de aeração, entra nos clarificadores secundários pelo fundo, de onde é direcionado para a superfície do clarificador, e distribuído perifericamente, saindo pelos vertedores triangulares o clarificado que tem dois destinos possíveis: parte do efluente segue então para tratamento terciário, para a ultrafiltração e parte do efluente segue para o tanque de mistura com o efluente da ultrafiltração para descarte no corpo receptor.

2.4.3. Tratamento Terciário

O tratamento terciário pode ser empregado com a finalidade de se conseguir remoções adicionais de poluentes em águas residuárias, antes de sua descarga no corpo receptor e/ ou para recirculação em sistema fechado. Essa operação é também chamada de

“polimento”. Em função das necessidades de cada indústria, os processos de tratamento terciário são muito diversificados; no entanto pode-se citar as seguintes etapas: filtração, cloração ou ozonização para a remoção de bactérias, adsorção por carvão ativado, e outros processos físico-químicos para a remoção de cor, redução de espuma e de sólidos inorgânicos tais como: eletrodialise, osmose reversa, troca iônica, etc..

Dentre os tratamentos terciários aplicados ao setor de celulose e papel tem-se a ultrafiltração aplicada em algumas plantas do Brasil e do exterior, e a ozonização aplicada nas plantas do exterior. O processo de ultrafiltração tem o objetivo de diminuir a quantidade de DQO e sólidos sedimentáveis no efluente final, através de filtração por membranas. No entanto esse processo apresenta como desvantagens o alto custo de processamento e, especificamente no caso de indústrias de papel e celulose, a baixa eficiência.

2.5. Parâmetros Ambientais de lançamento de efluente de celulose e papel no estado do Paraná

O efluente estudado é lançado em um rio pertencente à classe “1”, segundo resolução 357 do CONAMA, 2005 (<http://www.recursoshidricos.pr.gov.br>).

Alguns dos padrões de lançamento das indústrias de celulose e papel, segundo normativa do Instituto Ambiental do Paraná e resolução do CONAMA 2005, são de:

- Demanda bioquímica de oxigênio (5 dias): 50 mg/L;
- Demanda química de oxigênio: 300 mg/L;
- Cor: que não cause alteração na coloração do rio.

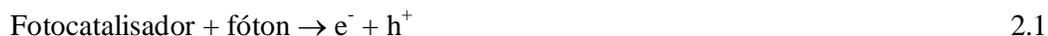
2.6. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é uma alternativa promissora para a remoção de poluentes orgânicos em água, podendo ser aplicada também para o polimento dos efluentes.

Segundo Lasa *et al.* (2005), três componentes devem estar presentes para que ocorra a reação fotocatalítica heterogênea: a emissão de um fóton (com comprimento de onda adequado ao catalisador), uma superfície catalítica (geralmente um semicondutor) e um material fortemente oxidante (usualmente o oxigênio).

O processo fotocatalítico é iniciado com a emissão de um fóton com a energia igual ou superior à energia para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução que o fotocatalisador necessita em sua superfície, resultando em uma excitação molecular (energia de “band gap”). Essa energia tem ordem de grandeza de poucos elétrons volts.

Essa excitação molecular leva a uma geração de elétrons se movimentando da banda de valência para a banda de condução, criando assim uma lacuna eletrônica positiva na banda de valência. Esse processo pode ser representado na equação 2.1.



A formação do par lacuna-elétron está representada na Figura 2.1.

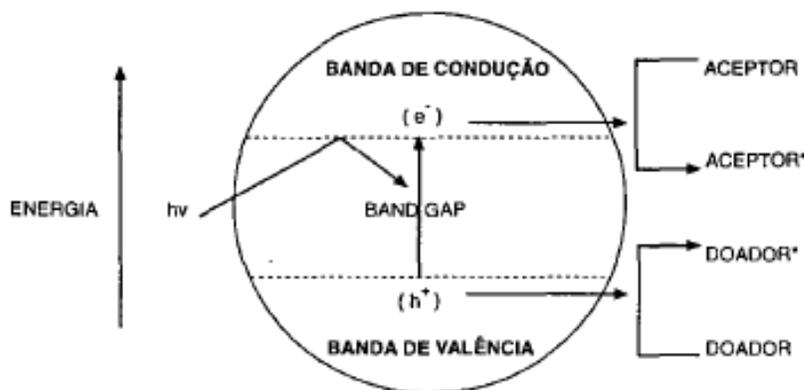


Figura 2.1. Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico (Fonte: PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

A reação fotocatalítica procede por uma série de etapas reacionais (LASA *et al.*, 2005). Primeiramente ocorre a foto-excitação do catalisador, gerando o par elétron-lacuna (equação 2.1).

A segunda etapa pode ocorrer de três maneiras diferentes. Pode ocorrer uma transferência eletrônica no substrato adsorvido (RX_{ads}) (equação 2.2), na água adsorvida (equação 2.3) ou no íon OH^{-} adsorvido (equação 2.4) no catalisador com a lacuna gerada.





A terceira etapa é de grande importância, devido à geração de altas concentrações de OH^- , pela dissociação da água em íons.



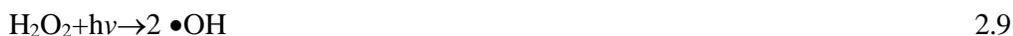
Oxigênio molecular atua como acceptor de elétrons na reação de transferência eletrônica.



Ânions superóxidos podem ser envolvidos subsequentemente em reações em série:



E a foto-conversão do peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxilas.



Finalmente, os radicais hidroxila oxidam os poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador.



Os radicais $\bullet OH$ produzidos são altamente reativos e atacam as moléculas do poluente levando à mineralização do mesmo.

Existem duas possíveis explicações para a reação fotocatalítica. Segundo Lasa *et al.* (2005) muitos autores sugerem uma oxidação indireta via radical hidroxila adsorvido na superfície do catalisador (reação 2.4 e 2.10) e outros autores argumentam em favor da oxidação direta do poluente via lacuna formada na excitação do catalisador (equação 2.2).

2.6.1. Vantagens e desvantagens da fotocatalise heterogênea

As principais vantagens da fotocatalise heterogênea são (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- mineraliza o poluente e não somente transfere-o de fase;
- pode ser utilizada na degradação de compostos refratários a outros tratamentos;
- transforma produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- pode ser utilizada como pré ou pós-tratamento em conjunto com outros processos;
- tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- geralmente não necessita de um pós-tratamento ou disposição final;
- geralmente melhora as qualidades organolépticas da água tratada;
- possibilita tratamento *in situ*;
- o catalisador pode ser reutilizado diversas vezes.

Segundo Ferreira (2005) as principais desvantagens do processo fotocatalítico são:

- dificuldade de projetar reatores em que a distribuição de luz seja uniforme em toda a superfície do catalisador;
- as reações fotocatalíticas geralmente são lentas quando comparadas às taxas de reações químicas convencionais, principalmente quando o catalisador é fixo;
- quando o catalisador está em suspensão, sua separação da fase líquida no final implica em custos elevados e alto consumo de tempo;
- existem poucos exemplos de aplicações com efluentes reais com altas taxas de oxidação fotocatalítica;
- há perda de atividade catalítica com o tempo.

2.7. Reatores fotocatalíticos

Os reatores fotocatalíticos para tratamento de efluentes aquosos podem ser classificados de acordo com suas características de projeto. Os principais modelos estão especificados a seguir (LASA *et al.*, 2005):

- a) Estado do fotocatalisador: o catalisador pode estar suspenso ou suportado.
 - reator fotocatalítico de lama;
 - reator fotocatalítico com catalisador imobilizado.

Em reatores de lama, as partículas são livremente dispersas na fase fluida e conseqüentemente, a fotocatalise é integrada em uma fase móvel líquida. Já em reator com catalisador imobilizado, a reação ocorre no catalisador disperso na superfície do suporte.

As vantagens e desvantagens da utilização de catalisadores livres ou imobilizados nos reatores fotocatalíticos estão apresentadas na Quadro 2.4.

Quadro 2.4. Vantagens e desvantagens na utilização de catalisadores livres ou imobilizados.

Reatores de lama	Reatores com catalisador imobilizado
Vantagens	
Distribuição uniforme do catalisador	Operação contínua
Alta área superficial fotocatalítica do reator por volume de reação	Remoção da matéria orgânica da fase aquosa muitas vezes utilizando um suporte com propriedades de adsorção
Boa mistura das partículas em suspensão	Não necessita de operação unitária de separação do catalisador do efluente
Baixa queda de pressão no reator	
Desvantagens	
Importância da difusão da luz e adsorção na partícula suspensa no meio	Baixa eficiência da utilização da luz devido à imobilização do fotocatalisador
Requer operação unitária posterior – processo de filtração	Capacidade de processo restrita devido a possível limitação na transferência de massa Possível desativação do catalisador e lavagem do catalisador fora do reator.

Lasa *et al.*, 2005.

- b) Tipo de iluminação: o tipo de irradiação é um dos pontos fundamentais para reação fotocatalítica. O reator pode ser irradiado utilizando:
- lâmpada artificial (UV ou Visível);
 - luz solar.

Existem duas subcategorias de reatores solares: reatores não concentradores e reatores concentradores. Os reatores concentradores concentram a radiação com auxílio de

superfícies espelhadas, enquanto os reatores não concentradores não utilizam estes artifícios.

c) Posição da fonte de radiação: a posição da lâmpada ou da superfície de irradiação é um dos fatores fundamentais no projeto do reator fotocatalítico. A posição da lâmpada determina diferentes configurações:

- reatores com fonte de radiação imersa no meio reacional (a lâmpada é inserida no reator);
- reatores com radiação externa ao meio reacional (a fonte de radiação é colocada fora do vaso reacional);
- reatores com radiação distribuída (a irradiação é transportada no reator, através de fibras óticas ou refletores ou guias de luz).

2.8. Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores mais utilizados são óxidos semicondutores tipo n (LINSEBIGLER *et al.*, 1995). Os semicondutores são sólidos nos quais existe apenas uma pequena diferença de energia, chamada de “band gap”, entre a banda de valência (preenchida de elétrons) e uma banda de condução (vazia). A condutividade se situa entre a dos isolantes e a de metais, e depende do número de elétrons na banda de condução (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1989).

Alguns óxidos semicondutores vêm sendo especialmente empregados na fotocatalise heterogênea, como o TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 (MARQUES, 2005; FERRARI, 2011; SANTANA, 2006; PRADO *et al.*, 2008). Estes óxidos têm propriedades semicondutoras semelhantes, e apresentam energias de “band gap” próximas; estes valores podem ser observados na Figura 2.2.

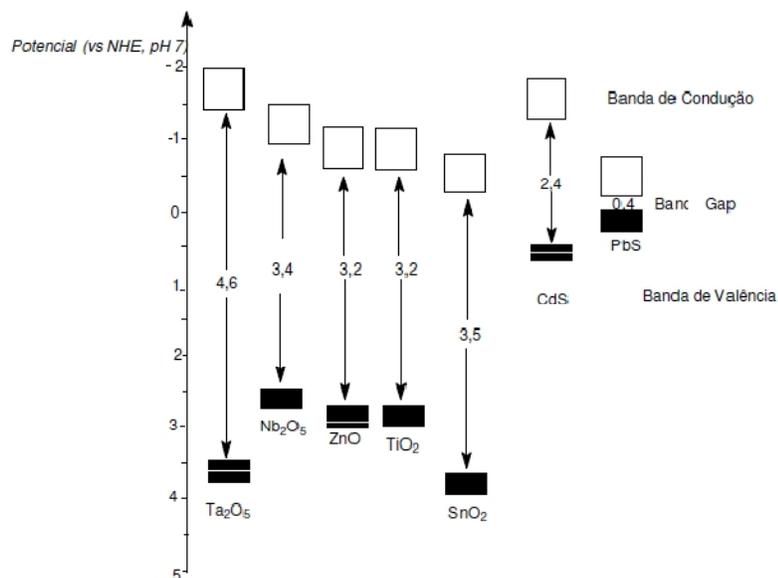


Figura 2.2. Posição da banda de condução e valência e valores de “band gap” para alguns semicondutores (Fonte: PRADO *et al.*, 2008).

2.8.1. Dióxido de Titânio

O titânio é o nono elemento mais abundante da terra. É um elemento litófilo e tem uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido. As crostas oceânicas e continentais contêm em torno de 8 100 ppm e 5 300 ppm de titânio, respectivamente. O titânio é um metal de brilho prateado, mais leve do que o ferro, quase tão forte quanto o aço, e quase tão resistente à corrosão como a platina. No campo industrial, o titânio é usado principalmente sob a forma de óxido, cloreto e metal. Na Figura 2.3 pode-se observar a destinação dos compostos à base de titânio no Brasil no ano de 2008 (<https://sistemas.dnpm.gov.br>).

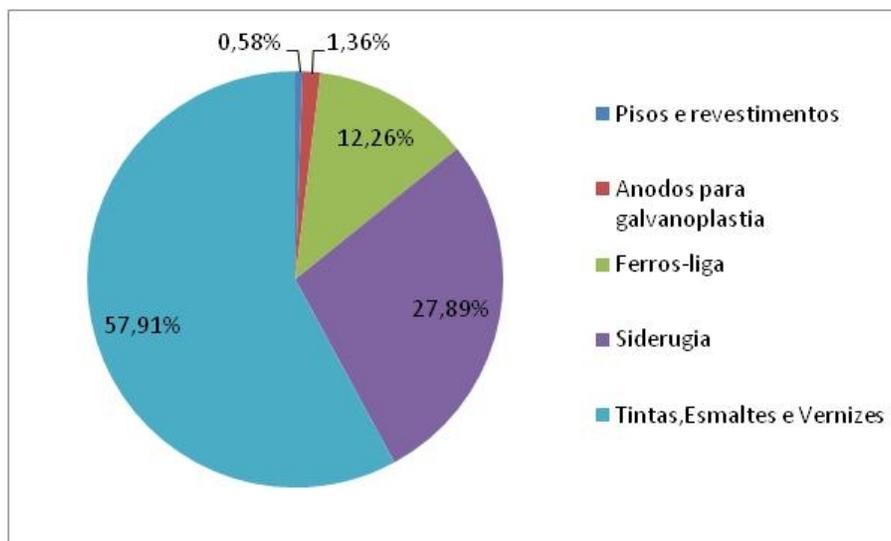


Figura 2.3. Destinação do uso do titânio no Brasil em 2008 (Fonte: <https://sistemas.dnpm.gov.br/>)

Para a fotocatalise, o material de interesse à base de titânio é o dióxido de titânio (LINSEBIGLER *et al.*, 1995). O dióxido de titânio, TiO_2 , é polimórfico, ocorrendo principalmente como rutilo (tetragonal) e, mais raramente, como anatase (tetragonal) e brookite (ortorrômbica).

Na estrutura rutilo (Figura 2.4 a), aparecem os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivos e negativo, respectivamente; entretanto, cabe destacar que cada átomo de titânio tem 2 átomos de oxigênio a 2,01 Å e outros quatro, a 1,92 Å, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido. Na estrutura cristalina do anatase (Figura 2.4 b), cada átomo de titânio se acha rodeado por átomos oxigênio, também na forma de um tetraedro distorcido, por 2 átomos de oxigênio a 1,95 Å e outros quatro a 1,91 Å. A estrutura cristalina da brookite, algo mais complicada, apresenta mais uma vez cada átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. As três diferentes estruturas de TiO_2 representam uma posição intermediária entre redes de coordenação e moléculas puras (DIEBOLD, 2003).

O dióxido de titânio é insolúvel em água ou ácidos diluídos. É atacado lentamente por H_2SO_4 concentrado e quente e, mais facilmente, por fusão com hidrogenossulfato é decomposto por água fervente, mesmo em solução ácida diluída, com formação de um material conhecido como ácido titânico- β que é menos reativo do que o ácido titânico ordinário (OHLWEILLER, 1973a).

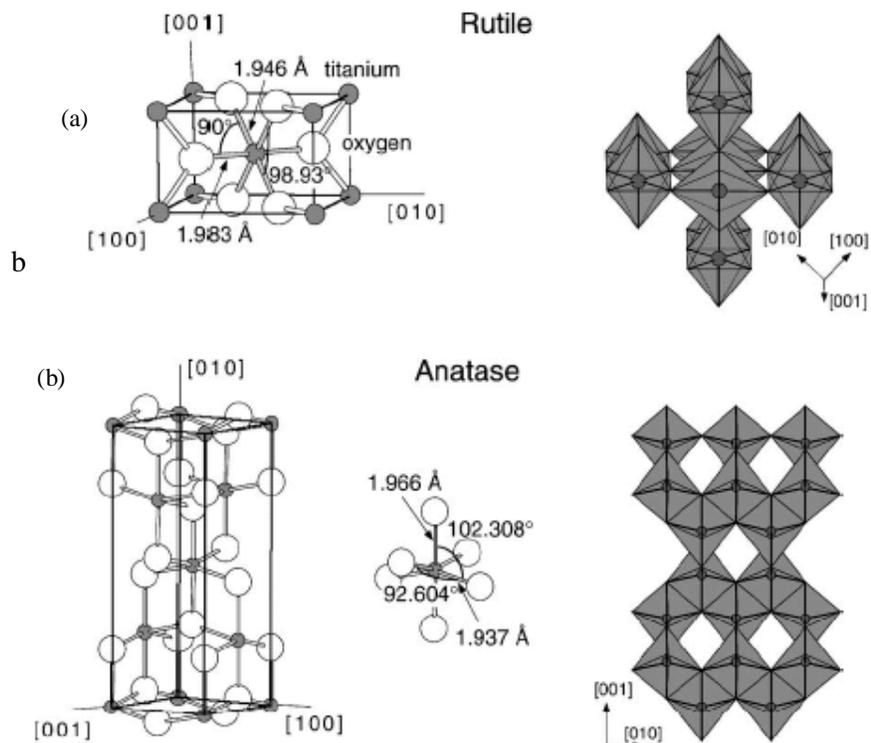


Figura 2.4. Estrutura do Dióxido de Titânio na forma rutile (a) e anatase (b) (Fonte: DIEBOLD, 2003).

As fases do dióxido de titânio que são úteis à fotocatalise são as fases rutile e anatase (KAFIZAS *et al.*, 2014). Ambas as fases possuem estrutura tetragonal, com densidade média de 3894 kg/m³ para anatase e 4250 kg/m³ para rutile. A fase anatase apresenta uma energia de “band gap” variando de 3,23 eV a 3,59 eV e a fase rutile de 3,02 a 3,24 eV (HANAOR e SORRELL, 2011).

2.8.2. Pentóxido de Nióbio

O Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio (98,53%), seguido pelo Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%), sendo também o maior produtor mundial da substância, representando 97,2% do total mundial. O Estado de Minas Gerais é o maior produtor com 83,6%, seguido pelo Estado de Goiás (15,3%) e pelo Estado do Amazonas (1,1%) (<https://sistemas.dnpm.gov.br>).

Em Minas Gerais, o município de Araxá detém uma reserva de 194 149 376 ton de pirocloro com teor médio de 1,31% de Nb₂O₅ (<https://sistemas.dnpm.gov.br>).

O pentóxido de nióbio é um semicondutor que apresenta uma potencial aplicação na fotocatalise heterogênea (MARQUES, 2005 e SANTANA, 2006); seu valor de “band gap” é semelhante ao do dióxido de titânio e do óxido de zinco (FERRARI, 2011) e vem apresentando resultados promissores em aplicações no tratamento fotocatalítico de efluentes (TENNAKONE e BANDARA, 2000, PRADO *et al.*, 2008 e KARUNAKARAN *et al.*, 2010).

2.8.3. Óxido de Zinco

O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associado ao chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, respectivamente), dentre outros. O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na zona de oxidação formando óxidos, carbonatos e silicatos. As mineralizações ocorrem, principalmente, nas rochas calcárias que são as hospedeiras usuais (<http://www.sistemas.dnpm.gov.br>).

O óxido de zinco tem grande importância econômica. Seu principal uso está na indústria de borracha, já que encurta o tempo necessário para a ocorrência da vulcanização. O ZnO também é usado como pigmento branco em tintas. Mas é menos usado para essa finalidade que o TiO₂, pois este tem maior índice de refração e portanto um melhor poder de cobertura. O ZnO é também ponto de partida para a obtenção de outros compostos de zinco, tais como estearato de zinco e palmitato de zinco. Esses dois compostos são detergentes e são utilizados na estabilização de plásticos e como agentes secativos de tintas (LEE, 1997).

O óxido de zinco, ZnO, é tecnicamente obtido por combustão de zinco metálico. Ocorre nativo como zincita. O produto obtido por combustão do metal é um pó branco. Quando aquecido a 250°C, torna-se amarelo. Funde acima de 2 000°C e sublima sob 1 atm de pressão a 1 720°C. Cristaliza com estrutura de wurzita. É praticamente insolúvel em água (OHLWEILLER, 1973b).

O óxido de zinco é um semicondutor que apresenta um “band gap” semelhante ao do dióxido de titânio na fase anatase (BEYDOUN *et al.*, 1999) e que vem apresentando resultados muitas vezes melhores que o dióxido de titânio (LI e HANEDA, 2003).

2.8.4. Catalisadores promovidos

O promotor por si só geralmente não apresenta atividade catalítica, porém quando adicionado ao catalisador, em pequenas proporções, acarreta em melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada que a obtida quando realizada sem ele (CIOLA, 1981).

A recombinação do par elétron-lacuna acarreta redução da eficiência do catalisador na reação fotocatalítica; uma maneira de minimizar esta recombinação é a adição de metais no fotocatalisador (HOFFMANN *et al.*, 1995, ZHANG *et al.*, 1998). Segundo Su *et al.* (2008), a adição de compostos metálicos ao semicondutor cria um efeito sinérgico no mesmo, aumentando assim sua eficiência.

Alguns metais utilizados como promotores em fotocatalise são: ferro, prata, ouro, platina, nitrogênio, dentre outros (OHNISHI *et al.*, 1989, RAJESHWAR *et al.*, 2001, SAKTHIVEL *et al.*, 2004, WU *et al.*, 2009, GAO *et al.*, 2011, WELDERFAEL *et al.*, 2013, FERRARI-LIMA, 2013).

A promoção dos catalisadores pode ser feita por:

- Impregnação úmida;
- Precipitação;
- Co-precipitação;
- Mistura mecânica;
- Adsorção em fase vapor;
- Adsorção em fase líquida;
- Eletrodeposição;
- Fotodeposição;
- Sol gel.

2.8.5. Catalisadores suportados

Como o processo de separação do catalisador suspenso acrescenta uma etapa a mais em um processo contínuo e pela dificuldade de separação dos catalisadores por causa do seu tamanho de partícula, muitas vezes faz-se necessária a sua fixação em um suporte (YEBER *et al.*, 2000). A imobilização sobre um suporte tem vantagens em relação ao processo de separação (as etapas de filtração são eficientes à recuperação do catalisador

para reutilização) permite espalhamento do catalisador sobre uma superfície e confere estabilidade mecânica e térmica aos materiais resultantes (MERG *et al.*, 2010).

Contudo, a imobilização acarreta também algumas desvantagens: a superfície do suporte desempenha o papel de um ligante volumoso, dificultando o acesso do substrato aos centros catalíticos. O controle da reação com catalisador suportado entre as espécies de interesse e a superfície do suporte é muito mais difícil. No entanto, tendo em vista que a etapa de separação do catalisador (para sua reutilização) representa uma etapa determinante no delineamento de um processo industrial, sua imobilização, mesmo implicando certas desvantagens, acaba resultando em uma abordagem atrativa no desenvolvimento de fotocatalisadores (MERG *et al.*, 2010).

Vários materiais estão sendo testados como suportes. Alguns autores levando em conta uma possível necessidade de transparência à radiação e preocupando-se somente em imobilizar o semiconductor, utilizam vidro (TIAN *et al.*, 2009), na forma de micro-esferas (SANTANA *et al.*, 2010), esferas (SANTANA, 2006) ou mesmo em lâminas (BRITES, 2011, SOUZA, 2010).

Outros autores preferem usar o semiconductor suportado em materiais tradicionais na catálise como zeólitas (BRITES, 2011; PETKOWICZ, 2009) ou mesmo sílica e alumina. Nesse caso apostam na grande dispersão que conseguem para aumentar a atividade fotocatalítica.

As zeólitas podem ser utilizadas como suporte catalítico, devido às suas características, tais como: estabilidade, elevada área superficial e o mais importante, a regularidade de sua estrutura de poros, o que confere ao catalisador suportado porosidade e resistência mecânica. Além de outras vantagens, como a capacidade de isolar a fase ativa nos poros e assim evitar aglomeração, que reduziria enormemente a área superficial efetiva do catalisador (BRITES, 2011).

2.9. Caracterização de catalisadores

2.9.1. Análise Textural

A caracterização textural é importante para compreender o comportamento dos catalisadores e exige a determinação de parâmetros como: área superficial específica, volume total de poros, diâmetro médio de poros e distribuição de tamanho de poros:

macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (<2 nm) (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1989).

A área específica do catalisador pode ser determinada pelo método B.E.T. estático. Este método consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física, ou seja, determina-se o volume de gás adsorvido por grama de sólido necessário para que o gás forme uma monocamada completa na superfície do sólido. A adsorção do N₂ a 77 K é recomendada, exceto para sólidos de área específica muito baixa (<5 m²/g).

2.9.2. Difração de Raios X (DRX)

Essa técnica é utilizada para identificar e informar detalhes de uma estrutura cristalina e está baseada nas propriedades cristalográficas do material. O termo cristal é utilizado para definir substâncias sólidas cujas partículas constitutivas estão arrumadas regularmente no espaço, isto é, um sólido constituído por uma repetição ordenada (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1989).

Com a análise de raios-X, pode-se verificar a estrutura cristalina em que o catalisador se encontra e seus componentes. A comparação é feita pela distância interplanar, d (Å), e intensidade do pico, que são características de cada substância cristalina. Estas grandezas são relacionadas pela lei de Bragg (equação 2.12).

$$2d \cdot \sin\theta = n \lambda \quad 2.12$$

onde:

λ é o comprimento de onda do raio X;

n é um inteiro geralmente considerado igual à unidade;

d é a distância interplanar ou reticular no plano hkl (índice de Miller)

θ é o ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração.

O tamanho do cristalito pode ser calculado através da equação de Scherrer (equação 2.13).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad 2.13$$

Onde:

D é o tamanho do cristalito em Å;

k=0,9 é uma constante;

λ é o comprimento de onda da radiação em Å (Cu K α_1 , $\lambda = 1.54$ Å);

$\beta = B - b$, onde “B” é o alargamento à meia altura do pico de maior intensidade (FWHM), e “b” é o alargamento à meia altura do pico de maior intensidade de uma amostra padrão bem sintetizada com tamanho de partícula maior que 2 μm .

θ é o ângulo de Bragg do pico de difração

2.9.3. Espectroscopia Fotoacústica

A análise por espectroscopia fotoacústica permite identificar a energia de *band gap* dos catalisadores. A técnica consiste na detecção do sinal acústico de uma amostra gerada por absorção de uma radiação modulada. A amostra é colocada em uma pequena câmara que contém um microfone acoplado. A radiação modulada é focalizada sobre a amostra, e as radiações que correspondem ao espectro de absorção do material são absorvidas. A radiação absorvida causa flutuações de temperatura na superfície que induzem mudanças periódicas de pressão do gás atmosférico que circunda a célula fotoacústica.

Uma onda sonora se desenvolve e o sinal é detectado pelo microfone e enviado para um amplificador “lock-in”, que só amplifica as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência. A seguir o sinal amplificado é enviado ao microcomputador onde será processado, gerando um espectro de absorção fotoacústica. A partir do espectro é possível obter o valor da energia da *band gap* do material que está sendo analisado, através da metodologia Tauc, o mesmo método utilizado por Lima (2013). O procedimento utilizado está descrito a seguir:

Tauc, David e Mott, propuseram a equação 4.1.:

$$(h\nu \cdot \alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad 2.14$$

Onde:

α é o coeficiente de absorção;

$h\nu$ é a energia de fóton,

E_g é o *band gap* óptico,

A é uma constante,
n mostra a natureza do material. (Para o método de “band gap” direto $n=1/2$).

O espectro adquirido é convertido através da função de Kubelka-Munk. Assim, o eixo vertical é convertido para quantificar $F(R_\infty)$, o qual é proporcional a α . Então o coeficiente de absorção da equação de Tauc é substituído por $F(R_\infty)$. Assim, substituindo na equação 4.1 e considerando o cálculo de “band gap” direto ($n=1/2$), tem-se:

$$(hv.F(R_\infty))^2 = A(hv - E_g) \quad 2.15$$

Usando a função de Kubelka-Munk, o termo $(hv.F(R_\infty))^2$ é representado graficamente em função do termo hv . A unidade de hv é eV e esta pode ser calculada através da equação 2.14, a qual substituindo os valores de C e h pode ser escrita como:

$$E_c = hv = \frac{1240}{\lambda} \quad 2.16$$

Onde o comprimento de onda é o comprimento no qual é feita a leitura do sinal fotoacústico.

O método Tauc plot consiste em plotar a função $(hv.F(R_\infty))^{1/n}$ versus E_c e extrapolar uma linha tangente ao ponto de inflexão do gráfico obtido (Dias, 2009), conforme é demonstrado na Figura 4.1 obtida por Ferrari-Lima (2013). O valor de E_c onde a tangente toca o eixo horizontal é o valor do “band gap” direto do semiconductor, que no caso da Figura 2.5 é 3,0 eV.

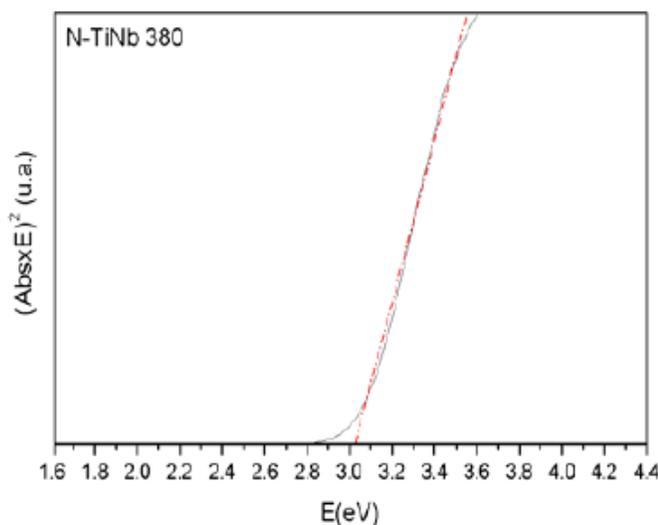


Figura. 2.5. Energia de “band gap” obtida para o catalisador N-TiNb calcinado a 380°C (Fonte: FERRARI-LIMA, 2013)

2.9.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito útil na estimativa da influência do modo de preparação da amostra sobre a qualidade da superfície e pode ser também usada no estudo das formas de equilíbrio de pequenos cristalitos metálicos.

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons (primários) incide sobre uma pequena área da amostra, varrendo-a. Os elétrons do feixe, ao atingirem a amostra fazem com que os elétrons da mesma sejam ejetados (elétrons secundários). Os elétrons ejetados são detectados e o sinal do detector é transportado para o monitor de vídeo em sincronismo com a varredura na amostra; a imagem que se forma no vídeo é coerente com a área varrida, e com a resolução tridimensional. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise que permite estudar características como porosidade, distribuição de tamanhos de grãos, morfologia e defeitos de superfícies (WACHS, 1992).

2.9.5. Acidez por dessorção à temperatura programada de amônia

A análise de dessorção à temperatura programada pode fornecer detalhes da heterogeneidade da superfície.

A adsorção à temperatura programada de bases tais como amônia, aminas e piridina é um método para a caracterização da acidez total, da distribuição e da força dos sítios

ácidos de um catalisador. A dessorção pode ser monitorada por cromatografia gasosa ou espectrômetro de massa (HOLLER *et al.*, 2009).

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fotocatálise heterogênea aplicada ao efluente oriundo de indústria de celulose e papel

O Brasil é um grande produtor de celulose e papel. Destaca-se mundialmente por produzir e abastecer os mercados com expressivos volumes de celulose e de papel de embalagem, papéis de imprimir, escrever e papel cartão (BRACELPA, 2014).

O efluente gerado em uma indústria de celulose e papel com processo Kraft é altamente tóxico e complexo quando não tratado, devido à presença de compostos derivados da lignina, sulfetos, compostos organoclorados, etc. A presença dos compostos organoclorados e outras substâncias tóxicas dificulta o tratamento biológico, levando à baixa eficiência do mesmo, com um alto tempo de retenção e remoção média de 50% de DQO.

Muitos autores (REYES *et al.*, 1998; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; KSIBI *et al.*, 2003; GHALY *et al.*, 2011, dentre outros) estudaram a degradação fotocatalítica do efluente de celulose e papel como alternativa ao tratamento biológico ou como parte da etapa de tratamento de efluentes de celulose e papel. Diversos fotocatalisadores estão sendo testados, com bons resultados.

3.1.1. Dióxido de Titânio como Catalisador

Ksibi *et al.* (2003) estudaram a fotodegradação da lignina presente no licor negro usando o catalisador de TiO_2 (1g de catalisador/litro de solução de lignina) sob radiação UV (125W). A lignina presente no licor negro foi isolada através de precipitação com ácido sulfúrico, então foi preparada uma solução de 90 mg/L de licor negro em água.

A degradação do licor negro foi verificada a partir da redução da concentração de lignina das amostras retiradas do teste fotocatalítico e fotolítico, e foi acompanhada por 7 h. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.1.

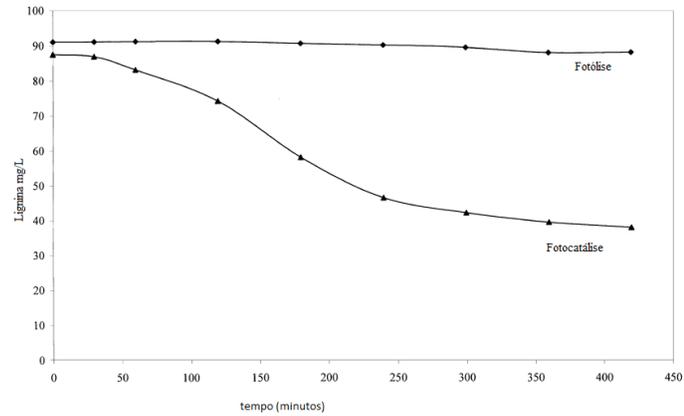


Figura 3.1. Concentração da lignina durante os testes de fotólise e fotocatalise sob irradiação ultravioleta. (Fonte: KSIBI *et al.*, 2003)

No teste de fotólise, observou-se uma pequena degradação da lignina, apenas 3,3% de redução da concentração da mesma ao final de 420 minutos. Já quando adicionado o dióxido de titânio (Degussa P-25), a degradação da lignina aumentou para 56% no mesmo período. Foi observada também a diminuição da absorbância do efluente durante o teste (Figura 3.2).

Verificou-se que a absorbância no comprimento de onda de 280 nm teve uma grande redução entre os tempos de 100 e 380 min. Isto se deve provavelmente pela fase de despolimerização da lignina e liberação de unidades fenólicas.

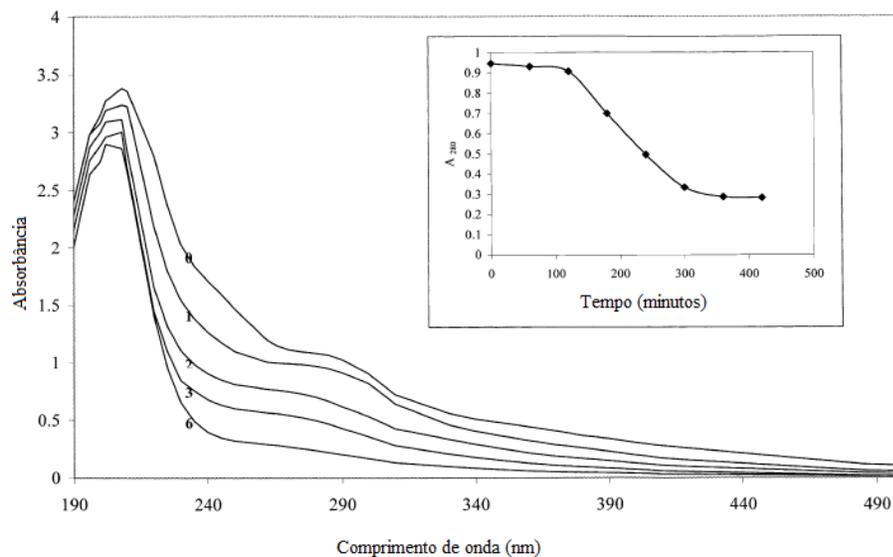


Figura 3.2. Cinética da descoloração fotocatalítica da solução de lignina em função do tempo. (Fonte: KSIBI *et al.*, 2003).

Peralta-Zamora *et al.* (1998) e Chang *et al.* (2004) também estudaram a degradação da lignina através da fotocatalise heterogênea. Ambos verificaram a redução da lignina quando submetida à radiação UV utilizando dióxido de titânio como fotocatalisador.

Chang *et al.* (2004) analisaram a influência da concentração do dióxido de titânio na degradação fotocatalítica de efluente sintético de lignina sob radiação UV por 960 min. O efluente sintético de lignina foi preparado em laboratório dissolvendo lignina comercial (Aldrich) em água. A solução preparada foi filtrada ($0,45\mu\text{m}$) e a DQO resultante foi de 240 mg/L. Para os testes foram utilizados 400 mL de efluente sintético e foi variada a massa de catalisador nos testes nas concentrações de 1, 5, 10, 20 e 30 g/L. Os resultados obtidos nos testes estão apresentados na Figura 3.3

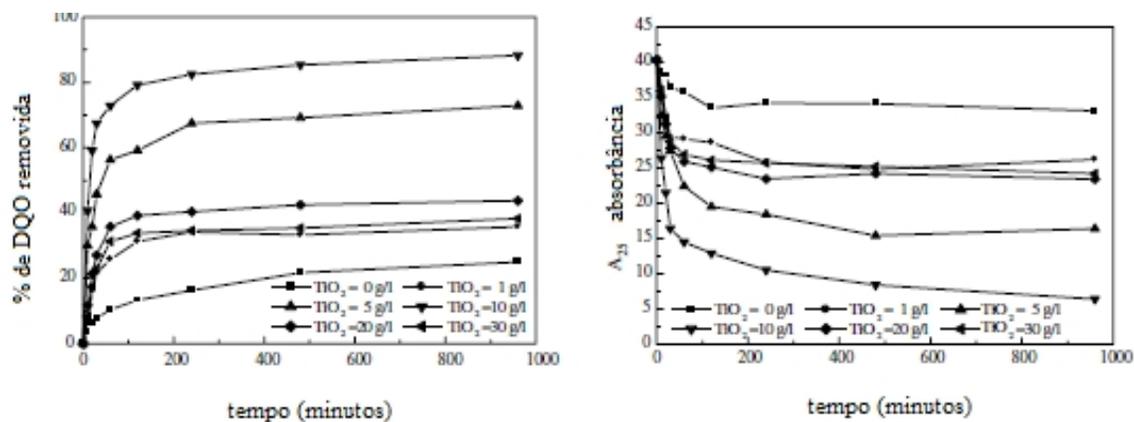


Figura 3.3. Variação da DQO removida e da absorbância das amostras (254 nm) com o tempo de reação. (Fonte: CHANG *et al.*, 2004).

Os autores observaram que a melhor concentração para remoção de cor e de DQO foi de 10 g/L, pois dosagens superiores não acarretaram em maior eficiência devido ao aumento da turbidez da amostra, dificultando assim a passagem de luz e conseqüentemente a ativação dos fotocatalisadores, ou seja, não gerando o par elétron-lacuna necessário para o início da reação fotocatalítica.

A redução dos fenóis totais e a descoloração do licor negro foram avaliadas por Peralta-Zamora *et al.* (1998). Eles utilizaram um sistema reacional com radiação UV com concentração de catalisador de 1 g/L de TiO_2 . Em aproximadamente 60 minutos, foi obtida uma redução de 100% de fenóis totais e 80% de cor.

Na fotodegradação do efluente final da etapa de branqueamento de uma indústria de celulose e papel, Peralta-Zamora *et al.* (1998) avaliaram a atividade do dióxido de titânio para a redução de absorbância, fenóis totais e carbono orgânico total do efluente. Como

fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada Philips 250 W (sem a capa de vidro) e durante a reação foi bombeado oxigênio a uma vazão de 200 mL/min no efluente. Na reação foram utilizados 25 mg de dióxido de titânio para 25 mL de efluente. Após 60 min de reação foi verificada uma redução da coloração de 66%.

Yeber *et al.* (2000) utilizaram o efluente oriundo da primeira extração alcalina da sequência de branqueamento convencional para verificar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (suportado em anéis de vidro, 4 mm) na degradação de 150 mL de efluente irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W (UV).

Os pesquisadores verificaram que quando o efluente foi submetido à fotólise ocorreu o aumento da coloração da amostra durante o teste, isso pode ser explicado pela formação de moléculas mais coloridas, como os derivados da lignina. Não foi observada alteração significativa na concentração de fenóis totais e apresentou uma redução de aproximadamente 20% de carbono orgânico total.

Para o teste com o dióxido de titânio livre, verificou-se que em 120 min a quantidade de fenol total removida foi de aproximadamente 80% e não foi observada coloração a partir de 95 min de reação, conforme Figura 3.4.

A degradação do efluente gerado em uma planta integrada de fabricação de celulose e papel foi estudada por MACHADO *et al.* (2003). Foi avaliada a degradação de matéria orgânica através da redução do carbono orgânico total do efluente. Foram utilizados catalisadores de dióxido de titânio (99% anatase) e Degussa (P25) (ambos a 50 mg/L). Como fonte de irradiação lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W sem a proteção de vidro (radiação UV), e tempo reacional de 200 min. Em ambos os testes, ocorreu a degradação do efluente, sendo que o teste com o dióxido de titânio da Degussa foi mais eficiente, com 80% de redução do carbono orgânico total inicial presente no efluente e o catalisador com 99% de fase anatase promoveu uma redução de aproximadamente 60% da matéria orgânica inicial. A velocidade específica da reação foi calculada para ambas as reações e os valores obtidos foram: $9,08 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o catalisador com 99% de fase anatase e de $1,45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o P25.

A redução da DQO e o aumento da relação DBO/DQO do efluente após tratamento secundário de uma indústria de celulose e papel situada na Índia foi estudada por Kumar *et al.* (2011a) utilizando dióxido de titânio comercial sob radiação ultravioleta com e sem adição de peróxido de hidrogênio. Eles verificaram que ocorreu 64,6% e 36,7% de redução de DQO e DBO, respectivamente, utilizando o sistema UV/TiO₂ com um aumento de 100% na relação de DBO/DQO e 74,8% e 52,7% de redução de DQO e DBO ,

respectivamente, utilizando o sistema UV/TiO₂/H₂O₂ e um aumento de 200% na relação DBO/DQO do efluente, mostrando que o tratamento fotocatalítico levou a um aumento da biodegradabilidade do efluente.

ZHAO *et al.* (2005) avaliaram a dependência da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio com a temperatura de calcinação do óxido, através da decomposição do azul de metileno. Foi verificado que a calcinação levou à modificação da área superficial e fase cristalina do dióxido de titânio. E os resultados evidenciaram que a decomposição fotocatalítica do azul de metileno depende da área superficial e da cristalinidade do filme fotocatalítico e portanto da temperatura de calcinação.

3.1.2. Óxido de Zinco como Catalisador

YEBER *et al.* (2000) compararam a eficiência fotocatalítica do óxido de zinco e do dióxido de titânio aplicado ao efluente de branqueamento de uma indústria de celulose e papel. Foi utilizado o efluente oriundo da primeira extração alcalina da sequência de branqueamento convencional para verificar a atividade fotocatalítica do óxido de zinco (suportado em anéis de vidro, 4 mm) na degradação de 150 mL de efluente irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (UV).

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5.

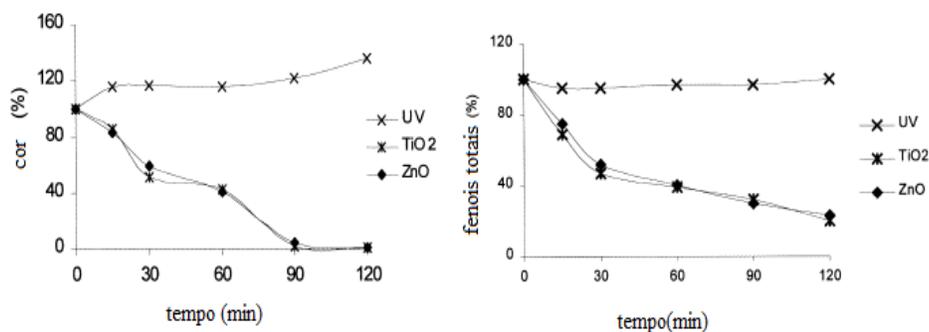


Figura 3.4. Redução de cor do efluente de branqueamento durante os testes fotocatalíticos (a); redução de fenóis totais do efluente de branqueamento (b). (Fonte: YEBER *et al.*, 2000).

As eficiências de remoção de cor e fenóis totais tanto com o catalisador de óxido de zinco quanto com o catalisador de titânio foram próximas, com redução de 100% de cor em aproximadamente 100 minutos, e redução de 80% de fenóis totais em 120 min.

A redução do carbono orgânico total durante o teste fotocatalítico pode ser observada na Figura 3.5. Nota-se que quanto à remoção do carbono orgânico total, o dióxido de titânio teve atividade maior que a do óxido de zinco, sendo de 58% pelo TiO_2 e de apenas 31% pelo ZnO .

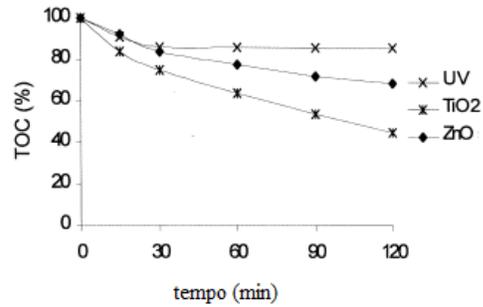


Figura 3.5. Redução de carbono orgânico total durante o teste fotocatalítico. (Fonte: adaptado de YEBER *et al.*, 2000).

A degradação de solução de lignina (0,1 g/L) com diferentes fotocatalisadores foi estudada por Ohnishi *et al.* (1989). Eles avaliaram a fotoatividade dos seguintes catalisadores: ZnO , TiO_2 , WO_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 e CdS . Para os testes foram utilizados 10 mL de solução de lignina e 50 mg de fotocatalisador. Como fonte de radiação UV foi usada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (500 W) sem o vidro protetor.

A atividade destes catalisadores foi avaliada em meio reacional neutro e básico. Os resultados estão apresentados na Figura 3.6.

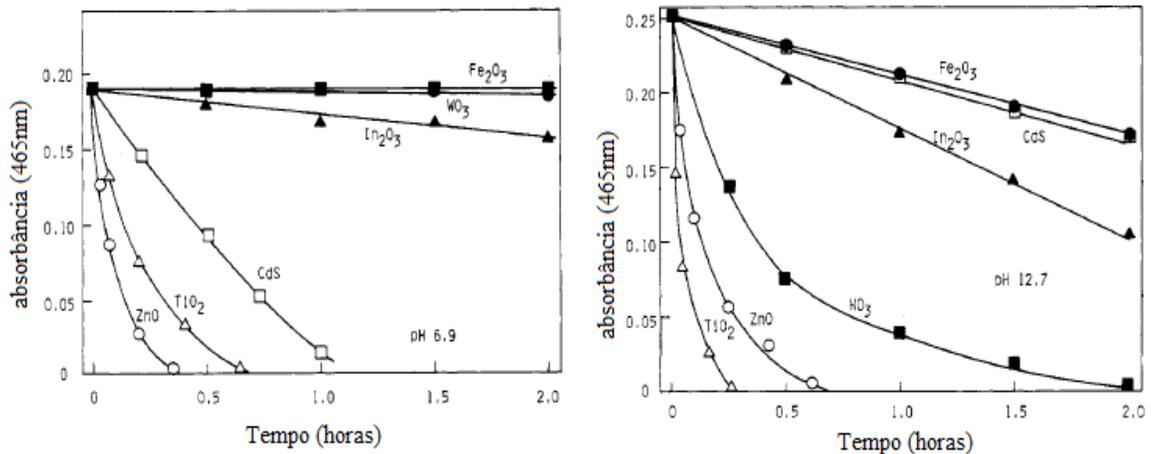


Figura 3.6. Redução da absorbância da solução de lignina (a) pH neutro; (b) pH alcalino (Fonte: OHNISHI *et al.*, 1989).

Observa-se que o pH do meio reacional afetou a atividade dos catalisadores. Em meio neutro, os catalisadores Fe_2O_3 e WO_3 não apresentaram fotoatividade na redução da cor da lignina e o catalisador mais fotoativo foi o de óxido de zinco que reduziu totalmente a cor do efluente em menos de 30 minutos.

Em meio básico todos os fotocatalisadores apresentaram fotoatividade. O catalisador que apresentou maior atividade foi o TiO_2 seguido pelo ZnO e WO_3 . O catalisador menos ativo foi o Fe_2O_3 .

Kansal, Singh e Sud (2008) estudaram a degradação de 100 mL do efluente de branqueamento com ZnO e TiO_2 -P25 (concentração 1 g/L) sob irradiação de lâmpada Philips 150 W UV. Ambos catalisadores demonstraram ser eficientes para o tratamento deste efluente, reduzindo 81% da DQO inicial quando utilizado o dióxido de titânio e 77%, quando utilizado o ZnO .

Peralta-Zamora *et al.* (1998) avaliaram a eficiência dos catalisadores TiO_2 , ZnO livre e ZnO suportado em sílica na degradação de licor negro diluído e efluente de branqueamento. Como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada Philips 250 W (sem a capa de vidro) e durante a reação foi bombeado oxigênio a uma vazão de 200 mL/min no efluente. Na reação foram utilizados 25 mg de óxido de zinco para 25 mL de efluente.

Foram avaliadas a descoloração das amostras e a redução de fenóis totais dos efluentes. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8.

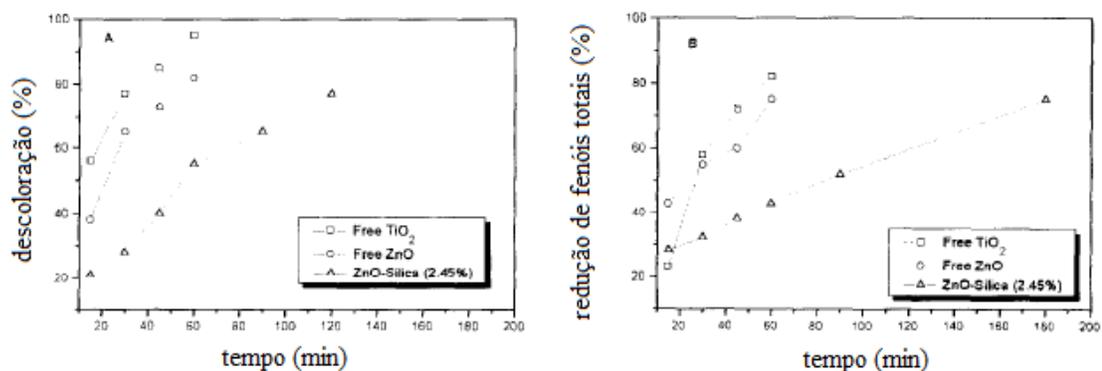


Figura 3.7. (a) Cinética de descoloração e (b) Redução dos fenóis totais presentes no efluente de branqueamento (pH=7,4) (Fonte: PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

Foi observado que o dióxido de titânio apresentou-se mais fotoativo que o óxido de zinco livre e suportado tanto para redução da coloração quanto para a redução de fenóis totais no efluente de branqueamento. O catalisador suportado apresentou baixa eficiência

comparada ao catalisador livre, isso pode ser explicado pela diminuição da área de contato entre o catalisador e o efluente.

Com a solução do licor negro (Figura 3.8) observou-se também uma melhor eficiência dos catalisadores livres do que do catalisador suportado.

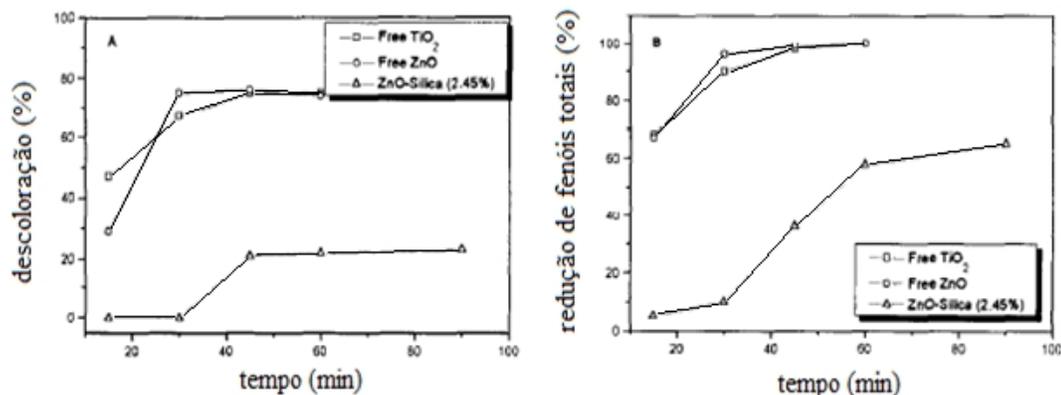


Figura 3.8. (a) Cinética de descoloração e (b) Redução dos fenóis totais presentes na solução de licor negro. (pH=9,7) (Fonte: PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998)

Sakthivel *et al.* (2003) avaliaram a influência da concentração inicial de corante, utilizando concentração fixa de catalisador de 2,5 g/L, sob irradiação solar por um período de 3 h. Os pesquisadores observaram que o óxido de zinco apresentou uma maior atividade que o dióxido de titânio na degradação do corante sob irradiação solar, e que quanto maior a concentração da solução, mais demorada é a degradação do corante.

3.1.3 –Pentóxido de Nióbio como Catalisador

Não foram encontrados na literatura trabalhos empregando o pentóxido de nióbio como fotocatalisador na degradação de efluentes de papel e celulose. Por isso, serão apresentados apenas alguns trabalhos empregando o Nb₂O₅ na degradação de outros compostos orgânicos.

A eficiência da fotoatividade do pentóxido de nióbio na degradação do corante índigo de carmim foi estudada por Prado *et al.* (2008). Foram utilizados 100 mL de uma solução com concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L do corante. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (UV), sendo avaliado o efeito do pH, da concentração de Nb₂O₅ e a reutilização do fotocatalisador.

O pentóxido de nióbio mostrou-se fotoativo na degradação do corante, reduzindo a concentração do mesmo a zero em aproximadamente 90 minutos de reação.

A concentração do catalisador foi variada de 0 g/L a 4 g/L e a concentração ótima de catalisador encontrada foi de 0,7 g/L de pentóxido de nióbio; concentrações maiores levaram a uma diminuição da atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ devido ao aumento da turbidez e diminuição da passagem de luz, que é fundamental para o processo fotocatalítico. Nos testes da influência do pH, verificou-se que o catalisador apresentou uma maior atividade em pH ácido, abaixo de 3, conforme pode ser observado na Figura 3.9.

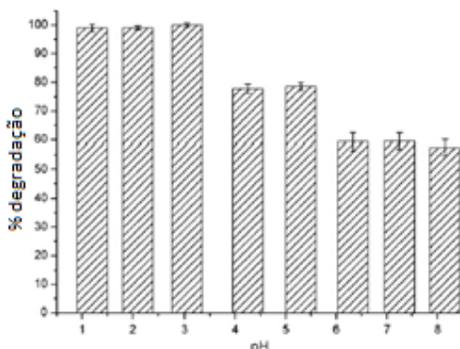


Figura 3.9. Influência do pH na atividade do Nb₂O₅ na degradação fotocatalítica do corante índigo de carmim (Fonte: Prado *et al.*, 2008)

Prado *et al.* (2008) estudaram a reutilização do catalisador, que apresentou após 10 ciclos uma redução de 85% do corante, mostrando assim sua boa capacidade de reutilização em processos fotocatalíticos.

Karunakaran *et al.* (2010) estudaram a degradação do fenol (5 mmol/L) empregando pentóxido de nióbio (10 mg de catalisador/25 mL de solução), sob irradiação de oito lâmpadas de vapor de mercúrio (8 W cada). Ao sistema reacional foi adicionado ar a uma vazão de 7,8 mL/s. Foram atingidos aproximadamente 66% de degradação do fenol após 15 minutos de reação.

Marques (2005) utilizou pentóxido de nióbio na redução da fração solúvel da gasolina em água, com o objetivo de verificar a influência da potência da fonte de radiação (lâmpada de vapor de mercúrio visível 125 W e 250 W). Nos testes fotocatalíticos foi utilizada uma concentração de 1 g/L de catalisador. A degradação dos hidrocarbonetos totais foi avaliada após seis horas de reação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.10.

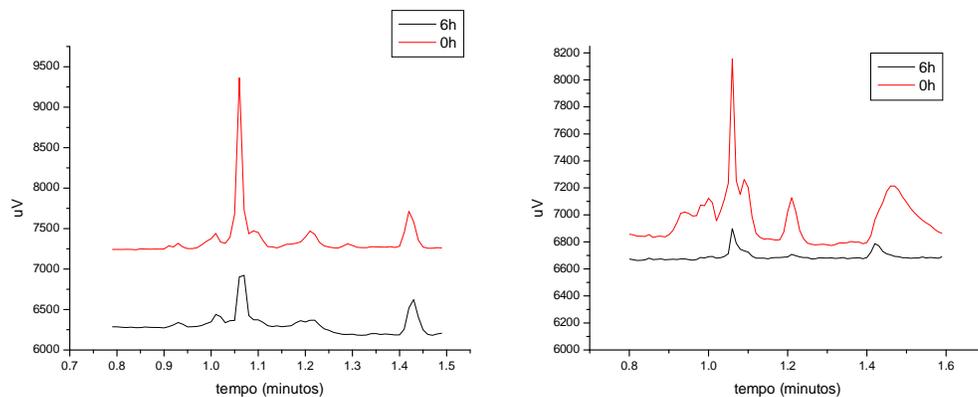


Figura 3.10 Cromatogramas dos testes realizados com o catalisador Nb_2O_5 com irradiação 125 W visível (a) e irradiação 250 W visível (b). (Fonte: MARQUES, 2005)

A redução dos hidrocarbonetos totais do efluente tratado foi de 84% com a radiação 125 W visível e de 67% com radiação 250 W visível, mostrando que, neste caso, a influência da potência da fonte luminosa é o inverso daquela quando se usa radiação ultravioleta na degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos.

Cui *et al.* (1999) estudaram a atividade de catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ na degradação fotocatalítica de 1,4 diclorobenzeno. Os autores mostraram que a acidez da superfície do TiO_2 está diretamente relacionada com a atividade do TiO_2 e que a promoção com Nb_2O_5 em pequenos teores é suficiente para uma queda de 50% na concentração residual de 1,4 diclorobenzeno após 10 minutos de irradiação.

3.1.4. Catalisadores promovidos com metais

Gouvêa *et al.* (2000) estudaram a fotoatividade do ZnO puro e promovido com prata na degradação de lignina e efluente Kraft. Para avaliação do óxido de zinco foram utilizados 80 mL de solução de lignina (160 mg/L) ou efluente Kraft, com 15 mg de catalisador e irradiação UV fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (UV).

O preparo do óxido de zinco promovido com prata foi feito através da técnica de fotodeposição, onde 15 mg de óxido de zinco e 20 mL de solução aquosa de AgNO_3 foram adicionados em um fotorreator e permaneceram em agitação por 20 min sob irradiação de luz UV. Após a promoção do catalisador, este foi adicionado a 80 mL da solução de lignina para observar sua fotodegradação.

Para a solução de lignina, observou-se um rápido decréscimo da concentração de carbono orgânico total com mais de 90% de degradação em 90 min com ambos os catalisadores. O catalisador promovido apresentou melhor desempenho que o não promovido na redução de carbono orgânico total da solução de lignina.

Para o efluente Kraft, a redução de carbono orgânico total não foi tão significativa quanto para a solução de lignina. A redução de carbono total do efluente Kraft foi de 7% com o catalisador de ZnO e de 15% com o catalisador Ag-ZnO depois de 360 min.

Nos testes de toxicidade, o catalisador promovido removeu totalmente a toxicidade aguda tanto da solução de lignina quanto do efluente Kraft. Já o óxido de zinco apresentou um aumento da toxicidade na solução de lignina, provavelmente devido à formação de compostos intermediários mais tóxicos que a lignina, durante o processo de fotocatalise. Quanto ao para o efluente Kraft, o ZnO mostrou-se eficiente, removendo a toxicidade do efluente.

A influência da adição de metais em diferentes semicondutores para a fotodegradação de solução de lignina (0,1 g/L) foi estudada por Ohnishi *et al.* (1989). Eles adicionaram ouro, platina e prata, através da técnica de fotodeposição, ao dióxido de titânio utilizando sais dos metais como precursores.

Para a fotodeposição de metais no semicondutor, os pesquisadores adicionaram uma solução do sal metálico ao semicondutor em pó, formando uma suspensão. Esta foi desaerada pelo borbulhamento de nitrogênio por 30 min e foi submetida subsequentemente à irradiação por uma hora, com uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (500 W).

A atividade catalítica dos catalisadores preparados foi avaliada sob irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 500 W. Nos testes fotocatalíticos foram utilizados 10 mL de solução e 50 mg de fotocatalisador. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.11.

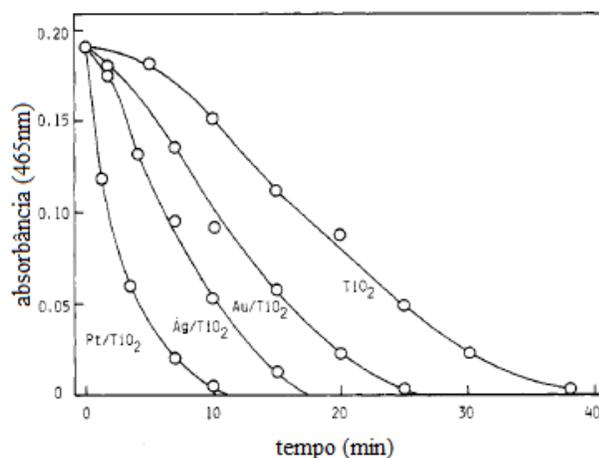


Figura 3.11. (a) cinética de redução da absorvância da solução de licor negro. (pH=9,7) (Fonte: OHNISHI *et al.*, 1989)

Observou-se que a redução da absorvância da solução de lignina a 465 nm foi maior com os catalisadores promovidos do que com o catalisador mássico, sendo que o catalisador promovido com platina apresentou uma redução de 100% de absorvância em aproximadamente 10 min.

Semicondutores promovidos com metais também estão sendo avaliados na degradação de solução de corantes, que funciona como reagente modelo.

Wang *et al.* (2009) estudaram a influência da concentração de prata no catalisador de dióxido de titânio empregado na degradação fotocatalítica de corante azul de metileno sob radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio 100 W). Os catalisadores foram preparados através da técnica de fotodeposição. Nos testes, 10 mg de fotocatalisador foram suspensos em 10 mL de uma solução de corante (concentração de 30 μ M). Além do teor de prata, foi avaliada também a influência da calcinação (400°C/2 h em ambiente inerte) na atividade do catalisador promovido e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.10.

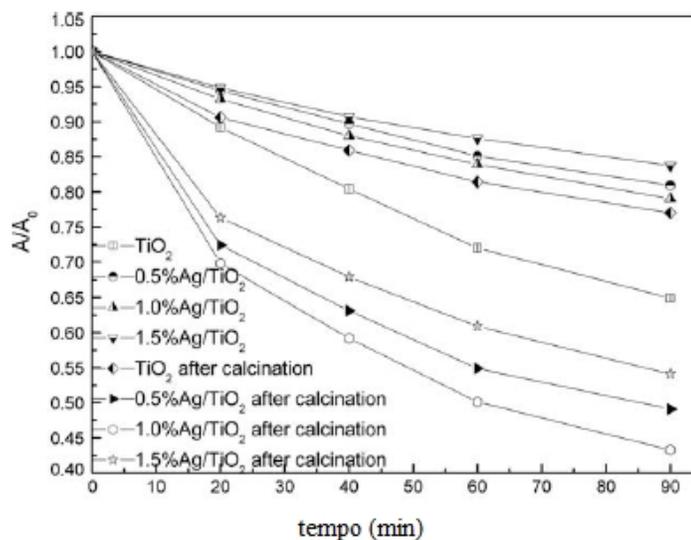


Figura 3.12. Degradação do corante azul de metileno com os diferentes catalisadores preparados. (Fonte: WANG *et al.*, 2009).

Observou-se que a calcinação melhorou o desempenho do catalisador promovido e que a concentração ótima de prata no catalisador foi de 1%.

Sakthivel *et al.* (2004) estudaram a promoção do catalisador de dióxido de titânio com ouro, prata e platina com diferentes proporções do metal. Como fontes de radiação foram utilizadas quatro lâmpadas de vapor de mercúrio de 8 W (UV). Para a avaliação da fotoatividade dos catalisadores foi utilizado como efluente solução de corante ácido verde (concentração de 2×10^{-4} mol/L). Os testes tiveram duração de 60 min.

O preparo dos catalisadores promovidos ocorreu através do método de impregnação. Uma solução do sal do metal utilizado (na concentração desejada) foi adicionada ao dióxido de titânio formando uma lama. Esta foi seca por 12 h a 110°C em estufa. Então, o pó seco foi ativado através de calcinação a 400°C por 12 h em atmosfera inerte. Após a calcinação, o catalisador foi levado ao dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 3.13. Eles verificaram que o tipo do metal depositado influi na eficiência de degradação do corante e que a porcentagem de metal utilizado também influencia a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio. O catalisador que apresentou a melhor eficiência foi o promovido com ouro (0,8% em massa), seguido por platina (0,8% em massa) e por último por paládio (0,05% em massa).

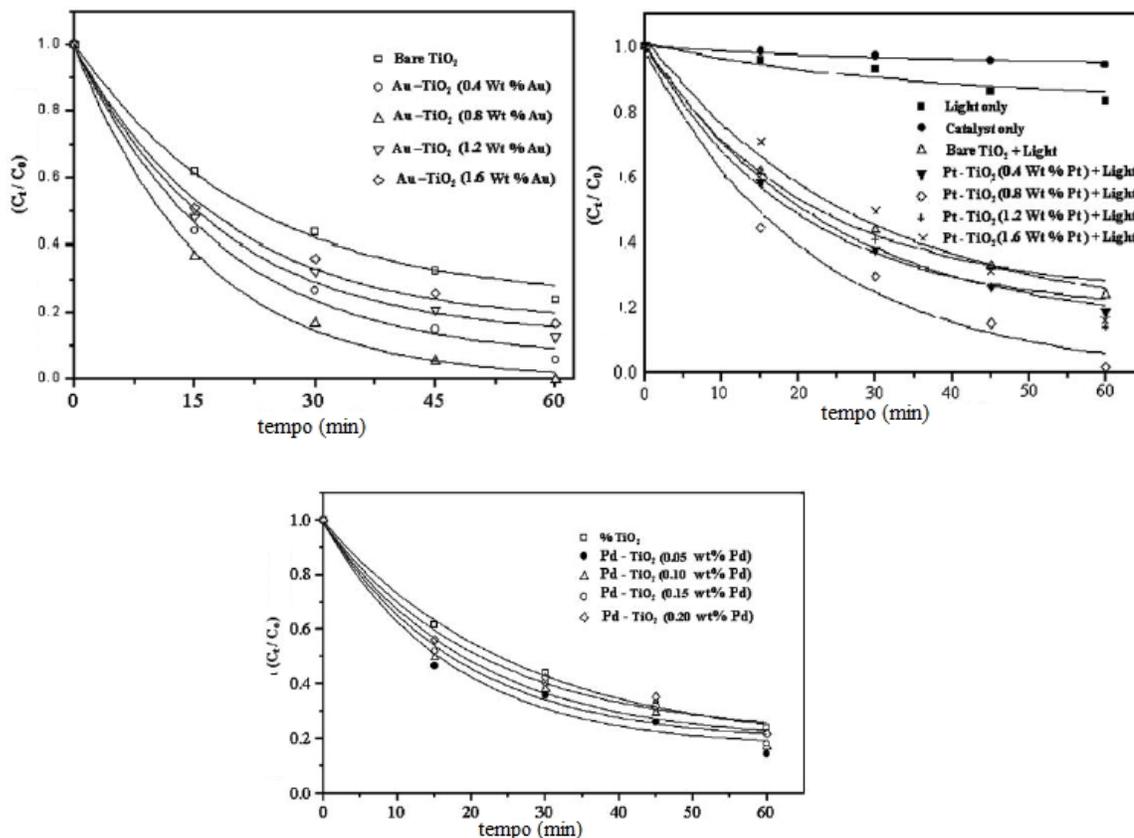


Figura 3.13. Fotodegradação do corante ácido verde com os diferentes catalisadores preparados. (Fonte: SAKTHIVEL *et al.*, 2004)

A redução fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando os catalisadores de Nb₂O₅ e o mesmo promovido com prata foi estudada por Gao *et al.* (2011). O catalisador promovido foi preparado através do processo de fotodeposição, ou seja, imersão do catalisador em solução de AgNO₃ e posterior iluminação por radiação UV. Para avaliação da atividade do catalisador preparado, 20 mL de solução de corante azul de metileno com concentração inicial de 10 mg/L foram submetidos à irradiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio 500 W) por 3 h.

Os autores verificaram que quando foi adicionada a prata ao catalisador, este teve um ganho em atividade, pois degradou cerca de 80% do corante na solução, enquanto o pentóxido de nióbio mássico degradou aproximadamente 70% do corante em 3 h de teste fotocatalítico.

Também foi testada a atividade bactericida, sem exposição à radiação, dos fotocatalisadores para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e verificou-se que o pentóxido de nióbio sozinho não tem ação bactericida, diminuindo apenas 5,4% a população para *Escherichia coli* e 7,2% para o *Staphylococcus aureus*. O catalisador promovido reduziu 100% da população de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, mostrando assim ser um excelente bactericida.

3.1.5 . Catalisadores suportados

A eficiência do óxido de zinco livre e suportado em areia foi estudada por Reyes *et al.* (1998) na degradação fotocatalítica de efluente Kraft. O óxido livre apresentou melhor desempenho que o óxido suportado (com 100% de descoloração utilizando ZnO livre e aproximadamente 30% de descoloração com o óxido imobilizado), confirmando o estudo de Peralta-Zamora *et al.* (1998) em que o óxido livre possui uma melhor atividade que o óxido suportado.

Os catalisadores suportados são frequentemente empregados na degradação de outros tipos de efluentes, podendo-se destacar os trabalhos abaixo:

Hofstahlert *et al.* (1994) desenvolveram um sistema fotocatalítico com dióxido de titânio imobilizado em fibra ótica, não sendo verificada perda da atividade catalítica em relação ao teste com catalisador em suspensão para a degradação do 4-cloro-fenol. O sistema consistiu em um reator contínuo encamisado para manter a temperatura constante, dentro do reator foram fixados 140 filetes de fibra ótica, e para cada experimento, foram utilizados 2 L de solução, que circundava no reator a uma vazão de 41 L/h durante 25 h mantendo a temperatura constante a 25°C.

O catalisador utilizado foi impregnado em fibra ótica de vidro-silica através do seguinte procedimento: primeiro as fibras óticas de 2 mm de diâmetro e 480 mm de comprimento foram submetidas a tratamento ácido e em seguida secas a 100°C. Após o tratamento ácido, as fibras foram submersas em uma solução de 10% de tetrapropil ortotitanato em metanol; quando retiradas da solução, as fibras foram colocadas em ambiente com aproximadamente 50 % de umidade, formando assim um revestimento branco na superfície das fibras. Este procedimento foi repetido por cinco vezes. As fibras revestidas foram secas a 100°C por 60 minutos. Após a secagem, as fibras revestidas foram calcinadas a 600°C por 180 minutos. As partículas que não foram fixadas foram removidas

das fibras e um segundo revestimento foi executado conforme procedimento anterior, modificando apenas o tempo de calcinação para 600°C por 70 minutos.

Hidalgo *et al.* (2004) suportaram o dióxido de titânio em vidro e avaliaram a eficiência fotocatalítica do catalisador em operação contínua por 4000 h na degradação de 200 mL de solução de glicose em água com concentração inicial de 3 mg/L de carbono orgânico total. Para iluminação foram utilizadas cinco lâmpadas de UV-Phillips 20 W.

Para a impregnação do catalisador no suporte foi utilizada a técnica “dip coating”. O suporte de vidro utilizado foram placas com medidas de 90 mm x 90 mm com espessura de 4 mm. A solução de revestimento foi preparada misturando TiOSO_4 com água destilada na concentração de 12,3 % (ou seja, 4 % em massa de dióxido de titânio). A mistura foi seca em temperatura ambiente e depois aquecida a 85 °C. Então, uma solução de NaOH 5 % foi adicionada vagarosamente até atingir o pH de 5,5, formando assim um gel. O gel formado foi mantido a essa temperatura sob agitação por 6 h. Após este tempo, o gel foi filtrado e lavado com água, e finalmente suspenso em água usando 20 % do volume de água utilizado inicialmente. A solução final foi levada ao ultrassom por 6 h. O vidro foi mergulhado na dispersão por 15 s e em seguida retirado da dispersão a uma velocidade de 1 mm/s. Após o revestimento, as placas foram secas por 2 h a 110 °C e então calcinadas a 500 °C por 1 h.

Pode-se observar na Figura 3.14 que o fotocatalisador não perdeu sua atividade mesmo após 4000 h de reação, mostrando ser uma boa opção para operação industrial.

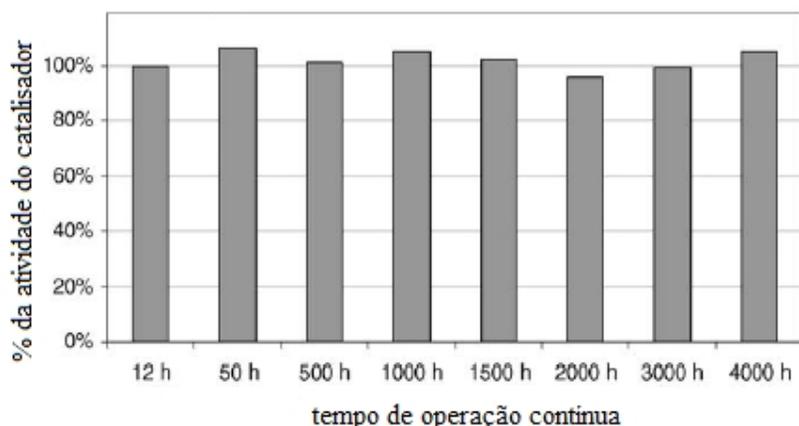


Figura 3.14. Variação da atividade do catalisador em operação contínua (FONTE: adaptado de Hidalgo *et al.*, 2004)

Petkowicz (2009) verificou a atividade do dióxido de titânio impregnado em zeólitas para aplicação como fotocatalisadores. O preparo dos catalisadores consistiu em

impregnar as zeólitas, inicialmente dispersas em hexano por agitação mecânica, com TiCl_4 em sistema de refluxo aquecido em banho de areia à temperatura de 80 °C. A suspensão foi mantida em agitação por 1 h, sendo então, o solvente evaporado. O sólido resultante foi seco a 110 °C por 12 h e em seguida, calcinado a 400 °C por 4 h. Foram preparados catalisadores com 10 % de titânio em massa.

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados em reator tipo batelada com agitação constante, contendo 150 mL de efluente (solução de corante amarelo direto com concentração de 10 mg/L) e 0,1 g de catalisador. Como fonte de irradiação foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio 250 W (UV). Foi observada uma degradação de 90 % da solução em aproximadamente 180 min de reação.

3.2. Caracterização dos catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para poder-se explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade catalítica, seletividade e estabilidade.

3.2.1. Pentóxido de nióbio

Paulis *et al.* (1999) estudaram o preparo e a caracterização de Nb_2O_5 . O pentóxido de nióbio foi preparado a partir de uma solução precursora de NbCl_5 em etanol. O efeito da temperatura de calcinação na microestrutura foi avaliado, sendo a caracterização do catalisador realizada através da adsorção de N_2 , difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e dessorção à temperatura programada de amônia.

A Figura 3.15 demonstra a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 obtida para o pentóxido de nióbio. O mesmo tipo de isoterma (curva típica de material mesoporoso) foi encontrado para Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura de calcinação produziu uma diminuição na área superficial para as amostras calcinadas a 673, 773, 973 e 1173 K, sendo encontradas áreas de 144, 79, 16 e 4 m^2/g , respectivamente.

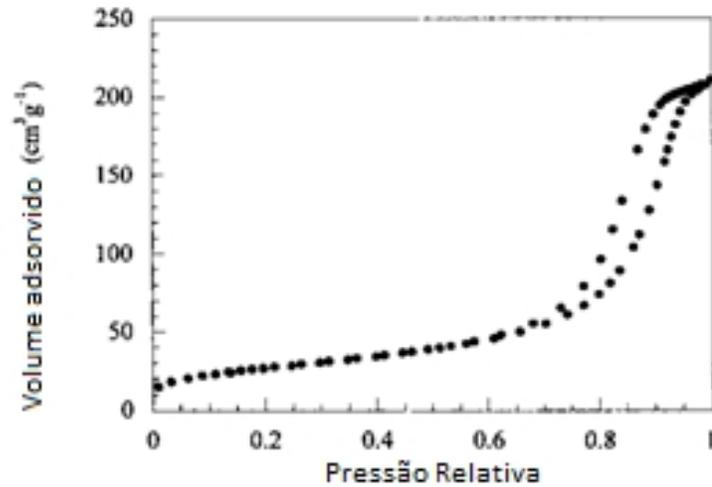


Figura 3.15. Isoterma de adsorção de N₂ em pentóxido de nióbio, (FONTE: PAULIS *et al.*, 1999)

Através dos resultados de difração de raios-X, foi verificado que a temperatura de calcinação interfere na estrutura cristalina do catalisador, como seria esperado. Observou-se na Figura 3.16 que para a temperatura de 673 K, o catalisador apresenta uma estrutura amorfa, enquanto que nas outras temperaturas, o catalisador apresenta diferentes estruturas cristalinas.

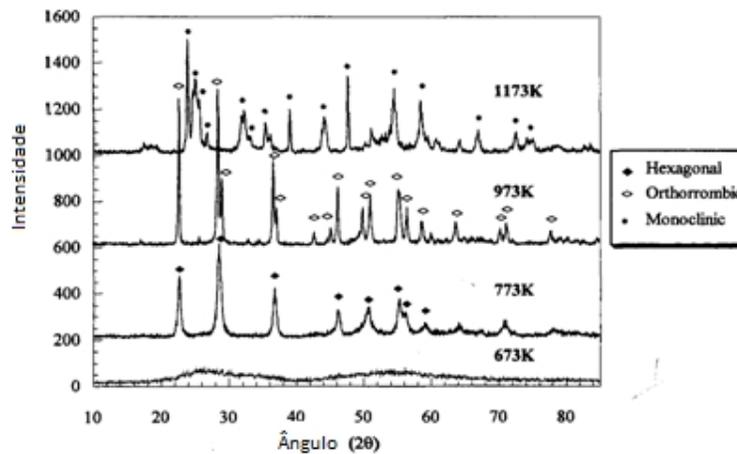


Figura 3.16. Espectro de difração de raios-X dos catalisadores de pentóxido de nióbio, FONTE:Paulis *et al.* (1999).

Tennakone e Bandara (2000) avaliaram um catalisador composto por Nb₂O₅ e TiO₂ platinizado. Partículas de pentóxido de nióbio em contato com dióxido de titânio

platinizado foram utilizadas na fotoprodução de hidrogênio a partir da água na presença de um sequestrante de lacunas (etanol) quando irradiado com luz visível.

O mecanismo envolvido é explicado (Figura 3.17) como uma transferência de elétrons da banda de valência (BV) do Nb_2O_5 para um sítio sequestrante na interbanda no Nb_2O_5 e depois (diretamente ou via outro sítio sequestrante) para a banda de condução (BC) do Nb_2O_5 . A transferência de elétrons da BC do Nb_2O_5 para a BC do TiO_2 opreme a captura de elétrons pelos sítios sequestrantes ou pelas lacunas da BV.

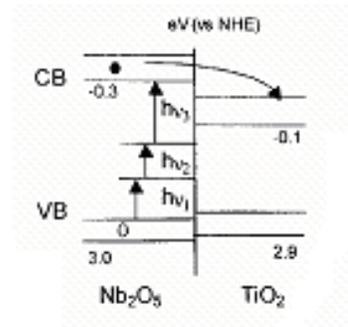


Figura 3.17. Diagrama ilustrativo do processo de transferência de cargas no $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2(\text{Pt})$, (FONTE:Tennakone e Bandara, 2000).

Huang *et al.* (2003) estudaram as propriedades morfológicas, estruturais e eletrocromicas do pentóxido de nióbio. Eles verificaram que a estrutura do filme de pentóxido de nióbio apresentou características como estabilidade eletroquímica e excelentes propriedades eletrocromicas. A Figura 3.18 mostra as características estruturais do pentóxido de nióbio.

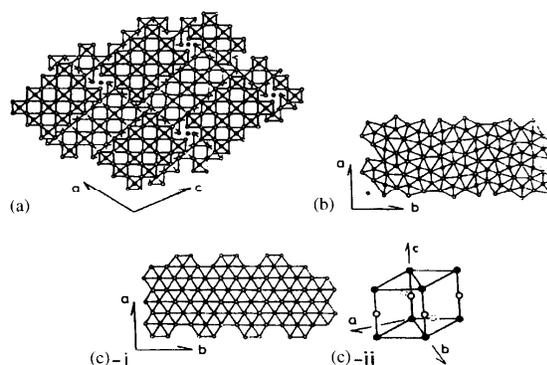


Figura 3.18. Esquema estrutural do Nb_2O_5 : (a) estrutura monocíclica, (b) estrutura hexagonal, (c)-i estrutura ortorrômbrica, (c)-ii estrutura da molécula de Nb_2O_5 (•) Átomos de Nb e (○) átomos de O (FONTE: HUANG *et al.*, 2003)

Ristić, Popovic e Musić (2004) prepararam pentóxido de nióbio através da técnica sol gel, sendo calcinado a diferentes temperaturas.

Os catalisadores foram analisados por DRX, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os catalisadores calcinados a 300 °C apresentaram-se na forma amorfa, a 500 °C na fase hexagonal, a 650 °C na fase ortorrômbrica, confirmando assim o resultado obtido por Paulis *et al.* (1999).

3.2.2. Óxido de Zinco

A degradação fotocatalítica do corante azo, empregando ZnO e TiO₂, foi avaliada por Sakthivel *et al.* (2003). Os catalisadores foram calcinados a 420 °C por 4 h e as estruturas cristalinas dos catalisadores foram identificadas por DRX. A Figura 3.19 apresenta os picos de difração do catalisador ZnO, mostrando que se apresenta na forma hexagonal com estrutura altamente cristalina. A área superficial encontrada para o ZnO foi de 5,05 m²/g. Em ambos catalisadores, a descoloração e a degradação completa foram atingidas, levando 6 h para o catalisador de ZnO e 7 h para o TiO₂ em radiação visível.

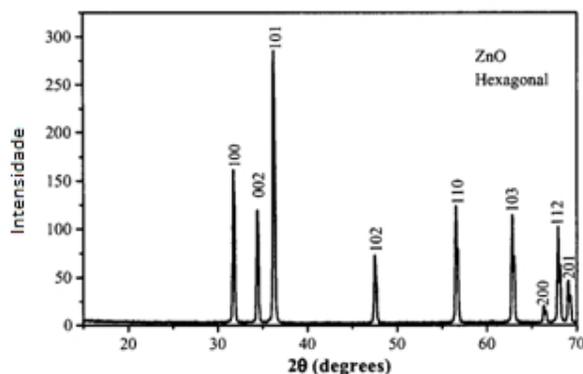


Figura 3.19. Espectro de difração de raios-X característico do ZnO na fase hexagonal (FONTE: SAKTHIVEL *et al.*, 2003).

Liao *et al.* (2004), avaliaram a eficiência do fotocatalisador binário ZnO/TiO₂ e SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ investigando a influência da temperatura de calcinação, da quantidade de íons dopados e do precursor do catalisador na reação de decomposição do alaranjado de metila. Os catalisadores foram calcinados a várias temperaturas e foram analisados por área BET, DRX e XPS.

Os resultados do BET para os catalisadores calcinados a 400 °C por 4 h, variando a impregnação de H₂SO₄, demonstraram que a área específica da superfície do catalisador tratado com H₂SO₄ foi maior que a área do catalisador não tratado com H₂SO₄.

A partir da análise de DRX verificou-se que a temperatura de calcinação modificou a estrutura cristalina dos fotocatalisadores, modificando assim, a atividade fotocatalítica desses. O catalisador que demonstrou maior atividade foi o calcinado a temperatura de 550°C.

3.2.3. Dióxido de Titânio

Sakthivel *et al.* (2003) compararam a eficiência da degradação do corante ácido marrom 14 em TiO₂. As caracterizações dos catalisadores foram realizadas através de espectroscopia de reflectância difusa, difração de raios-X (DRX) e área superficial (método BET). Os resultados dos testes fotocatalíticos foram analisados através de cromatografia líquida.

Através da análise de DRX, verificou-se a fase cristalina em que os catalisadores se encontravam, sendo que o TiO₂ (Figura 3.20) apresentou um pico no plano cristalino 101 para a fase anatase no ângulo 25,4 ° (2θ) e um pico no plano cristalino 110 para a fase

rutile no ângulo 27,5 (2θ), apresentando uma porcentagem de 85 % de anatase e 25 % de rutile. A energia de *band-gap* encontrada foi de 3,10 eV para o TiO_2 e a área superficial 50,46 m^2/g .

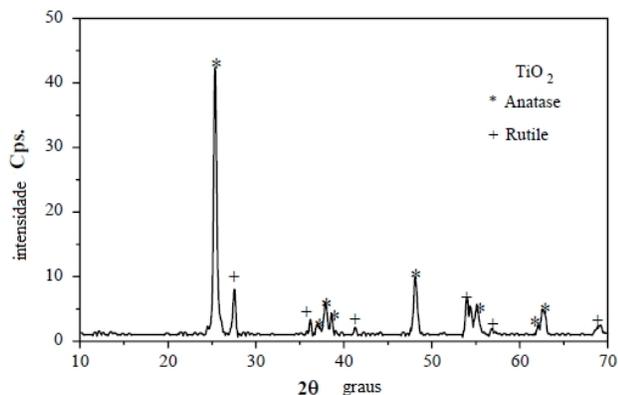


Figura 3.20. DRX do dióxido de titânio (Fonte: SAKTHIVEL *et al.*, 2003)

ZHAO *et al.* (2005) sintetizaram e caracterizaram um filme de titânia nanoestruturado e o aplicaram na decomposição fotocatalítica do azul de metileno.

O catalisador foi calcinado a diferentes temperaturas e caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmitância (TEM), espectroscopia UV-VIS, e a análise da área pelo método BET.

A isoterma obtida para o filme catalítico foi do tipo IV. A adsorção de N_2 em pressão relativa baixa ($P/P_0 < 0,4$) é explicada pela adsorção da monocamada de N_2 pelas paredes dos poros e pela inexistência de microporos. A inflexão de P/P_0 encontrada entre 0,4 e 0,75 é característica da condensação capilar dentro dos poros uniformes, e a curva estreita de distribuição de poros indica a distribuição uniforme do tamanho de mesoporos no catalisador.

Os resultados da área BET, diâmetro de poro, tamanho do nanocristal, e o volume de poros são mostrados na Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Efeito da temperatura de calcinação no tamanho de poro e nos parâmetros de estrutura dos poros do filme de titânia.

Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho da partícula do nanocristal (nm)	Área superficial BET (m ² /g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poros (mm ³ /g)
350	7	174	4,7	200
400	10	115	4,9	147
450	18	60	5,0	81
500	20	20	5,3	40

Fonte: ZHAO *et al.*, 2005

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as metodologias de preparo dos catalisadores e as técnicas utilizadas em sua caracterização, assim como a descrição dos procedimentos reacionais e análises quanto à eficiência do tratamento fotocatalítico.

4.1. Catalisadores

4.1.1. Catalisadores Puros

Os catalisadores utilizados nos testes foram o TiO_2 comercial, da Kronos na fase anatase, ZnO da marca Biotec e o Nb_2O_5 fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia).

A metodologia de preparo dos catalisadores mássicos foi a mesma seguida por Marques (2005) e Ferrari (2011). Pesou-se 100 g do óxido, o qual foi lavado várias vezes com água deionizada à temperatura ambiente, com o objetivo de retirar as impurezas existentes por meio de decantação. A mistura foi filtrada a vácuo e o material foi então seco em estufa a 100°C por uma noite. Esse material foi peletizado aplicando uma pressão de $1,5 \text{ tonf/cm}^2$ em peletizador e em seguida, triturado e peneirado, com o objetivo de classificar o material segundo o tamanho das partículas (faixa utilizada, 0,150-0,300 mm). O material foi então calcinado a diferentes temperaturas (500°C , 700°C ou 1000°C) por 5 h.

4.1.2. Preparo dos óxidos impregnados

Os óxidos foram impregnados com 1,4% de ferro ou 1,4% de prata via método de impregnação úmida. Para impregnação com ferro foi utilizado como precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pHbio) e para impregnação com prata, o Ag_2SO_4 (Topglass).

Para impregnação, primeiramente, os sais foram submetidos ao vácuo para retirada do excesso de umidade por 2 h. Após a retirada de umidade, pesou-se o sal desejado, e este

foi solubilizado em 50 mL de água. Esta solução e o óxido desejado (previamente lavado, seco em estufa a 100°C por 24 h e moído) foram adicionados ao evaporador rotatório com o objetivo de se evaporar o solvente. Após a secagem, o catalisador foi calcinado por 5 h na temperatura que proporcionou ao óxido puro maior fotoatividade.

4.1.3. Preparo dos óxidos suportados

Para o preparo dos catalisadores suportados, foram escolhidas esferas de vidro, com diâmetro entre 1,68 e 2,38 mm, e zeólita NaX como suportes, e a fase ativa utilizada foi o dióxido de titânio sintetizado segundo metodologia sol-gel (FERRARI-LIMA, 2013).

No preparo do TiO₂ pelo método sol-gel (FERRARI-LIMA, 2013), o isopropóxido de titânio 98% PA (Across Organics) foi adicionado a um balão em atmosfera inerte, em seguida isopropanol 99,5% (Fmaia) foi adicionado neste balão. O isopropanol foi previamente acidificado com HNO₃ 65% PA (Fmaia), na razão molar HNO₃/Ti=0,15. Então foi adicionado o suporte (esferas de vidro ou zeólitas NaX) dentro do balão com os outros reagentes. Então água deionizada (80 mL) foi adicionada gota a gota à solução sob agitação contínua. A suspensão formada foi agitada continuamente por 20 h, envelhecida por 72 h, seca em evaporador rotatório a 80°C e calcinada a 500°C/5 h.

As esferas de vidro foram previamente submetidas a uma limpeza por ataque básico, segundo metodologia proposta por Santana (2006) para aumentar a porosidade e com isso a fixação do catalisador. As esferas foram deixadas de molho por 24 h em solução de NaOH (5 mol/L), lavadas com água destilada e secas em estufa por 24 h a 100°C. As zeólitas não tiveram nenhum pré-tratamento antes de serem utilizadas.

4.2. Efluente

O efluente industrial foi coletado em uma indústria de celulose e papel da região de Telêmaco Borba-PR, após tratamento biológico na saída do decantador secundário (Figura 4.1). O mesmo foi armazenado em geladeira, em tambores de 5 L cada.

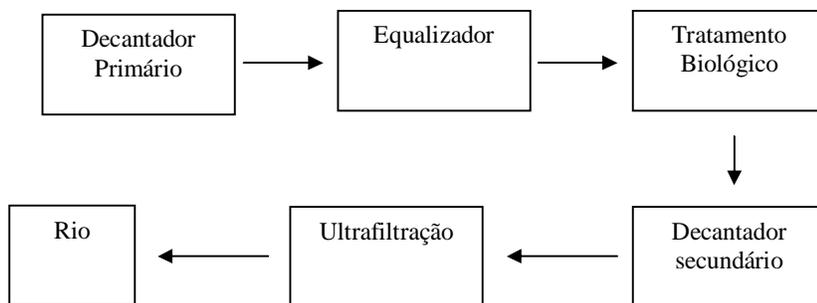


Figura 4.1 Fluxograma típico de uma planta de estação de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose e papel.

4.3. Caracterização dos Catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade catalítica, seletividade e estabilidade.

4.3.1. Análise Textural

Todos os catalisadores foram caracterizados por análise textural a partir de isotermas de adsorção de N_2 , sendo a área específica dos óxidos calculada pelo método BET (baseado na isoterma de adsorção de N_2 no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,35) e o volume de poros calculado através da quantidade de N_2 adsorvida na pressão relativa de 0,99.

Todos estes parâmetros foram determinados utilizando-se o equipamento Quanta Chrome NOVA 1200 (DEQ/UEM), a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de N_2 .

4.3.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises foram realizadas no COMCAP/UEM em Difratorômetro de Raios X Bruker D8 Advance com fonte de Cu, tensão de 40kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel. Os picos obtidos foram comparados com o banco de dados publicados por JCPDS (2000) através do programa X'Pert High Score.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em microscópio SHIMADZU 55-550 Superscan com metalizador para cobertura com ouro SHIMADZU IC50, do COMCAP/UEM.

4.3.4. Espectroscopia Fotoacústica

A análise por espectroscopia fotoacústica foi feita para identificar a energia de “band gap” dos catalisadores e a influência da temperatura de calcinação ou da adição de promotores na mesma. A análise foi realizada em equipamento localizado no Departamento de Física da UEM, no qual a luz monocromática foi fornecida por uma lâmpada de xenon de 1000 W de potência (Oriental Corporation 68820) e um monocromador (Oriental Instruments 77250). O feixe de luz foi modulado por um modulador mecânico (Stanford Research System SR540). Um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel & Kjaer modelo 2639 e um amplificador lock-in EG & G 5110 foram usados para captação do sinal fotoacústico. O diâmetro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

4.3.5. Dessorção à Temperatura Programa da Amônia (DTP-NH₃)

A análise de Dessorção à Temperatura Programa da Amônia (DTP-NH₃) tem como objetivo identificar e quantificar a acidez dos catalisadores. Essa análise foi realizada no laboratório de Catálise DEQ/UEM no equipamento CHEMBET 3000 da Quanta Chrome Instruments juntamente com o espectrômetro de massa PFEIFFER VACUUM acoplado.

4.4. Teste Fotocatalítico

Para a realização dos testes fotocatalíticos foram utilizadas duas unidades de teste (reator batelada e reator batelada com 100% reciclo) montadas no Laboratório de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba- PR.

4.4.1. Descrição da Unidade Reacional

4.4.1.1. Reator Batelada

A unidade reacional consistiu em um béquer de vidro de 1 L, com sistema de agitação magnética, um suporte, a lâmpada emitindo radiação visível ou ultravioleta, e caixa protetora para impedir a passagem da radiação (UV), conforme reator já utilizado por Marques (2005). A lâmpada foi posicionada a 12 cm da superfície do efluente, conforme pode ser visualizado na Figura 4.2.



Figura 4.2 – Unidade reacional em sistema batelada, lâmpada (UV).

4.4.1.2. Reator batelada com reciclo

O sistema reacional é constituído por um reator de vidro com volume de 1L com 100% de reciclo, o reciclo foi realizado por meio de duas mangueiras de silicone acopladas a uma bomba peristáltica. A saída do reator foi pela parte de cima, e o retorno pelo fundo. Para os testes foram utilizadas lâmpada (UV) ou visível de 250 W, com agitação magnética, conforme apresentada na Figura 4.3.



Figura 4.3. Unidade reacional em sistema batelada com reciclo, lâmpada 250 W Visível

4.4.2. Avaliação da Eficiência do Processo Fotocatalítico

Os testes de fotólise foram realizados para verificar se existe a degradação do efluente apenas pela ação da luz. O teste foi realizado nas mesmas condições do teste fotocatalítico, mas com ausência do catalisador.

Foram realizados também testes de adsorção do efluente no catalisador. O teste foi realizado nas mesmas condições do teste fotocatalítico, mas com ausência de luz.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na unidade reacional em batelada, por 5 h, à temperatura ambiente, na presença de catalisador (concentração: 1,0 g/L), contendo 0,5 L do efluente, sob agitação magnética e radiação (UV) ou visível. Uma alíquota de 3 mL do efluente foi retirada a cada hora, filtrada em filtro Millipore 0,45 μm e armazenada em congelador para posterior análise.

A influência da radiação foi estudada utilizando as lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W (UV), 250 W (UV) e visível e lâmpada de luz negra de 43 W (UV).

No reator batelada com reciclo foram testadas as lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W (UV) e visível. A reação ocorreu por 6h, e as amostras foram retiradas a cada hora e filtradas em filtro 45 μm Millipore. O filtrado então seguiu para análise.

Para avaliar a eficiência do processo fotocatalítico, foram acompanhadas as reduções de compostos de lignina/clorolignina nos testes para avaliação da temperatura de

calcinação e fonte de radiação e de demanda química de oxigênio (DQO) e de cor real do efluente para os testes com catalisadores impregnados e suportados.

4.4.2.1. Redução de compostos de lignina/clorolignina

A concentração de lignina/clorolignina foi determinada segundo metodologia empregada por Wang *et al.* (1992) apud Santos (1997). Após a amostra ser filtrada, em membrana Millipore 0,45 μm , e diluída adequadamente para que fosse possível sua leitura no espectrofotômetro, sua absorvância foi lida a 280 nm. A concentração de lignina/clorolignina pôde ser obtida pela equação (4.1):

$$C = \frac{A}{a \cdot D} \quad (4.1)$$

Onde, C é concentração de lignina/clorolignina (g/L), A é a absorvância a 280 nm, D é o fator de diluição e a é a absorvância (20 L/g*cm).

4.4.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada de acordo com o procedimento recomendado pelo “Standard Methods” (EATON *et al.*, 2005), cujos testes de DQO baseiam-se na oxidação da matéria orgânica em meio ácido na presença de dicromato de potássio, sob aquecimento, por 2 horas.

4.2.2.3. Cor real

A leitura de cor foi feita em espectrofotômetro UV-visível Hach, modelo DR 5000, a um comprimento de onda de 455 nm, calibrado com padrões de platina/cobalto.

O parâmetro cor pode ser expresso como aparente ou real. A cor aparente inclui a cor dos materiais dissolvidos mais a matéria em suspensão. Por meio da filtração ou centrifugação, elimina-se o material em suspensão, obtendo-se a cor real.

4.2.2.4. Modelagem cinética

A modelagem cinética foi realizada seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, conforme equações 4.2 e 4.3.

$$C=C_0\exp(-k_{\text{apt}}t) \quad (4.2)$$

Ou

$$\ln C/C_0=-k_{\text{apt}}t \quad (4.3)$$

Em que:

k_{apt} é a velocidade específica aparente da reação,

C_0 é a concentração inicial de compostos de lignina/clorolignina,

C é a concentração de compostos de lignina/clorolignina no tempo t .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Análise Textural

Na Figura 5.1 são apresentadas as isotermas obtidas para o dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas.

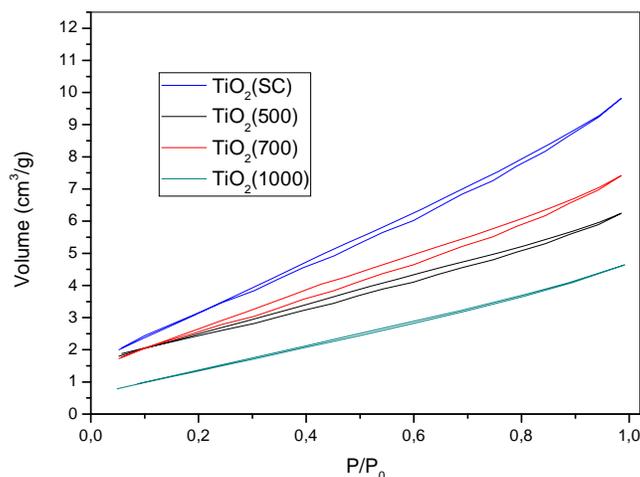


Figura 5.1. Isotermas de adsorção do TiO₂ calcinado em diferentes temperaturas.

Analisando as isotermas do dióxido de titânio calcinado a diferentes temperaturas (Figura 5.1), verifica-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas com formato semelhante às do tipo V, e histerese característica de materiais com mesoporosidade. As histereses são semelhantes às do tipo H2, que correspondem a uma distribuição de tamanho de poros e forma definida; associada também a poros tipo tinteiro (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1987). Observa-se, também, que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 700°C provocou aumento da histerese e do volume adsorvido, isto ocorre devido à eliminação de resíduos dos poros dos materiais (LENZI *et al.*, 2011). Quando o TiO₂ foi calcinado a 1000°C, houve redução significativa da histerese e do

volume adsorvido. Este comportamento indica que ocorreu redução na porosidade do catalisador com a calcinação.

Os resultados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros podem ser visualizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Caracterização textural do dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas.

Parâmetros	TiO ₂ (SC)*	TiO ₂ (500)	TiO ₂ (700)	TiO ₂ (1000)
Área Específica BET (m ² /g)	12	9	10	6
Área externa (m ² /g)	8	5	6	4
Área de microporos (m ² /g)	4	4	4	2
Volume de poros (cm ³ /g)	1,5x10 ⁻²	9,7 x10 ⁻³	1,2 x10 ⁻²	7,2 x10 ⁻³
Diâmetro médio de poros (Å)	48,7	44,4	47,8	50,8
Tamanho de Partícula (nm)**	123	176	160	251

*Dióxido de titânio sem calcinar para comparação com os calcinados.

**Calculado pela equação (5.1)

Nota-se que o TiO₂ Kronos, não calcinado ou calcinado a diferentes temperaturas é um material pouco poroso. O aumento da temperatura de calcinação causa redução desses parâmetros.

Todos os diâmetros médios de poros se enquadram na classificação de mesoporos, confirmando o que foi observado nas isotermas (Figura 5.1).

O tamanho de partícula médio foi determinado segundo metodologia utilizada por Raj e Viswanathan (2009), assumindo que todas as partículas são de forma esférica e de mesmo tamanho. O tamanho de partícula foi dado pela equação 5.1:

$$D = \frac{6000}{S_{BET} \times \rho} \quad (5.1)$$

Onde, D é o tamanho médio de partícula (esfera equivalente), S_{BET} é a área superficial específica e ρ é a massa específica do sólido (para TiO₂(1000) é 4,2 g/mL para fase rutilo e para os TiO₂(500) e (700) é de 3,9 g/mL para fase anatase segundo resultados encontrados na análise de DRX).

Observa-se que o diâmetro médio da partícula seguiu o mesmo comportamento da área superficial (Tabela 5.1), como esperado. O aumento da partícula está atribuído à

agregação das partículas, seguido de crescimento de cristal (RAJ e VISWANATHAN, 2009).

As isotermas de adsorção/dessorção para o pentóxido de nióbio estão apresentadas na Figura 5.2.

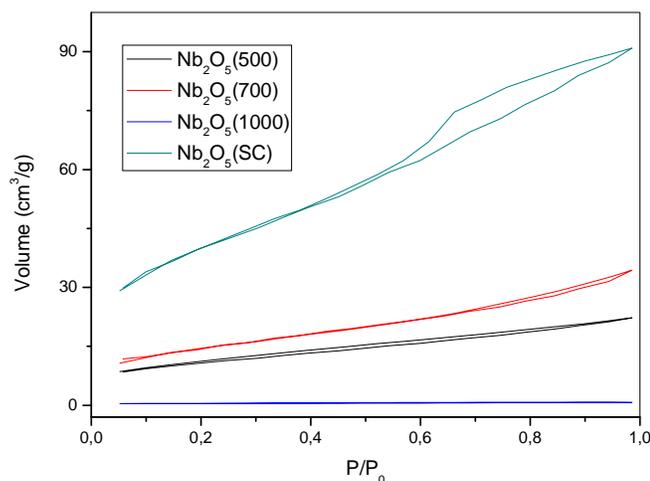


Figura 5.2. Isotermas de adsorção do Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.

Observando a Figura 5.2, verifica-se que as isotermas do pentóxido de nióbio sem calcinar e calcinado a 500 e 700°C apresentam formato semelhante às do tipo V, com histerese característica de materiais com mesoporosidade. Esta histerese é observada quando o processo de adsorção-dessorção não é reversível e é causada devido à condensação capilar e ao tamanho do poro (PRADO *et al.*, 2008). A histerese do catalisador sem calcinar tem característica semelhante a tipo H2, a qual está associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com “entrada” estreita e “corpo” largo. Quando calcinado a 500°C, o Nb_2O_5 apresentou histerese característica do tipo H4, que está associada a poros estreitos no formato de fendas. O $\text{Nb}_2\text{O}_5(700)$ apresentou características de poros que originou histerese semelhante à do tipo H3 que está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros no formato de fendas. Já $\text{Nb}_2\text{O}_5(1000)$ apresentou uma isoterma semelhante à do tipo III que é característica de sólidos macroporosos ou não porosos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Os resultados da análise textural do pentóxido de nióbio calcinado a diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 5.2, sendo que para o cálculo do tamanho médio de partículas (equação 5.1) do pentóxido de nióbio foi utilizada a massa específica

de 4,9 g/cm³ para os catalisadores de Nb₂O₅(500), Nb₂O₅(700) e de 5 g/cm³ para os catalisadores de Nb₂O₅(1000).

Tabela 5.2. Caracterização textural do pentóxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas.

Parâmetros	Nb ₂ O ₅ (SC)*	Nb ₂ O ₅ (500)	Nb ₂ O ₅ (700)
Área Específica BET (m ² /g)	138	36	50
Área externa (m ² /g)	66	14	24
Área de microporos (m ² /g)	72	22	26
Volume de poros (cm ³ /g)	1,4x10 ⁻¹	3,4x10 ⁻²	5,3x10 ⁻²
Volume de microporos (cm ³ /g)	4,0x10 ⁻²	1,2x10 ⁻²	1,4x10 ⁻²
Diâmetro médio de poros (Å)	40,8	38,0	42,9
Tamanho de Partícula (nm)**	9	34	25

Nb₂O₅ (1000) valores abaixo do limite de detecção do equipamento

*Pentóxido de nióbio sem calcinar para comparação com os calcinados.

**Calculado pela equação 5.1.

A calcinação levou a sucessivas reduções nas propriedades texturais, com aumento do tamanho de partícula. Processo típico de geração de cristalinidade, com aglomeração de partículas.

Na Figura 5.3 estão apresentadas as isotermas obtidas para o óxido de zinco. Analisando as isotermas do óxido de zinco calcinado a diferentes temperaturas, as isotermas do ZnO sem calcinar e calcinado a 500 e 700°C apresentaram formato semelhante às do tipo V. A histerese do ZnO(500) apresentou um aumento em relação ao óxido de zinco sem calcinar. Para o catalisador calcinado a 1000°C, a isoterma obtida é similar à do tipo III.

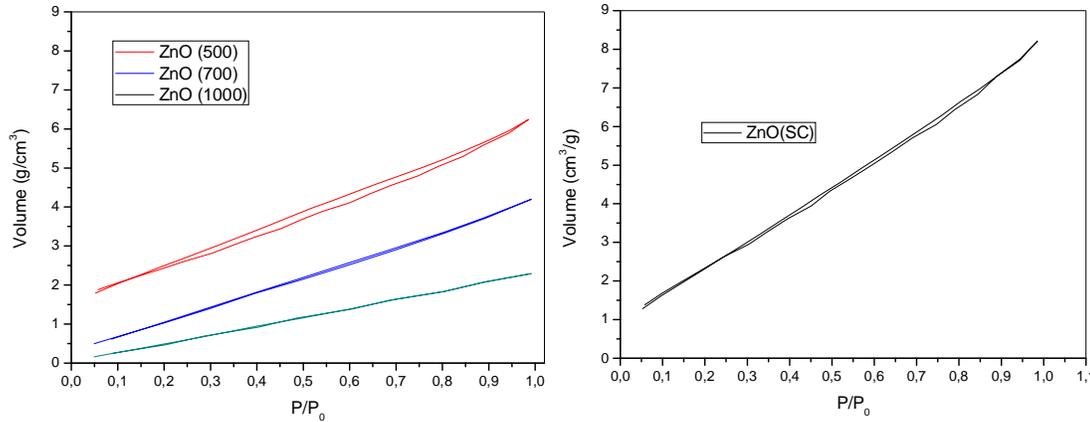


Figura 5.3. Isotermas de adsorção do ZnO calcinado em diferentes temperaturas.

Para cálculo do tamanho médio de partículas (equação 5.1) foi utilizada a massa específica de $5,7 \text{ g/cm}^3$ que foi encontrada nas análises de DRX.

Os resultados obtidos da caracterização textural do óxido de zinco estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Caracterização textural do óxido de zinco calcinado em diferentes temperaturas.

Parâmetros	ZnO(SC)*	ZnO(500)	ZnO(700)	ZnO(1000)
Área Específica BET (m^2/g)	10	5	5	3
Área externa (m^2/g)	7	3	4	2
Área de microporos (m^2/g)	3	2	1	1
Volume de poros (cm^3/g)	$1,3 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$
Diâmetro médio de poros (Å)	49,9	47,4	46,7	45,6
Tamanho de Partícula (nm)**	104	229	206	339

*Óxido de zinco sem calcinar para comparação com os calcinados.

**Calculado pela equação 5.1

Com o tratamento térmico do óxido de zinco, a área superficial teve uma redução de mais de 50% em todos os catalisadores, sendo que a redução foi mais significativa no ZnO(1000), que perdeu cerca de 70% de sua área superficial (Tabela 5.3). Isto ocorreu devido ao crescimento das partículas com a calcinação. O mesmo comportamento não-linear de diminuição da área do óxido com o aumento da temperatura foi encontrado por Amal Al-Kahlout (2014) na calcinação de ZnO em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.4 podem ser visualizadas as isotermas de adsorção do TiO_2 puro e impregnado com prata ou ferro, todos calcinados a 500°C .

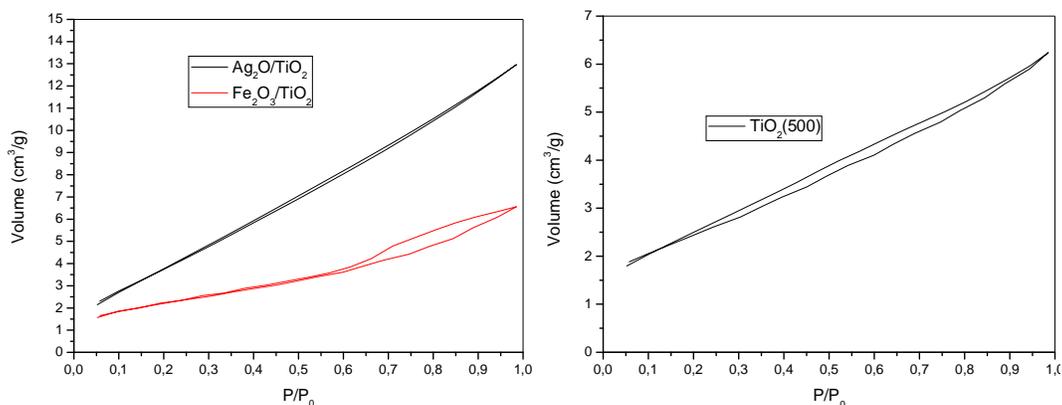


Figura 5.4. Isotermas de adsorção do TiO₂ puro e impregnado com ferro e com prata.

Verifica-se, na Figura 5.4, que tanto o dióxido de titânio impregnado com prata quanto o impregnado com ferro apresentaram isotermas com formato semelhante à do tipo V, sendo a histerese do catalisador impregnado com ferro maior do que a do impregnado com prata. Para o Fe₂O₃/TiO₂, a histerese apresentou característica semelhante à do tipo H2. Já o Ag₂O/TiO₂ apresentou comportamento de histerese semelhante à da titânia pura calcinada a 500°C, mas com uma quantidade adsorvida de nitrogênio muito superior à dos outros dois óxidos.

Na Tabela 5.4 estão apresentados os dados obtidos da caracterização textural dos catalisadores de titânio impregnados com ferro e prata.

Tabela 5.4. Caracterização textural dos catalisadores TiO₂, Fe₂O₃/TiO₂ e Ag₂O/TiO₂.

Parâmetros	TiO ₂ (500)	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	Ag ₂ O/TiO ₂
Área Específica BET (m ² /g)	9	15	16
Área externa (m ² /g)	5	10	12
Área de microporos (m ² /g)	4	5	4
Volume de poros (cm ³ /g)	9,7 x10 ⁻³	1,8 x10 ⁻²	2,0 x10 ⁻³
Diâmetro médio de poros (Å)	44,4	47,2	49,3

Em ambos catalisadores impregnados, observou-se um aumento na área superficial quando comparada com o precursor calcinado na mesma temperatura. O aumento de área superficial com adição de metais foi também observado por Su *et al.* (2008) e Lenzi *et al.* (2011). Este aumento da área superficial pode ter ocorrido devido ao aumento da microporosidade do catalisador quando um íon metálico é adicionado ao mesmo.

Na Figura 5.5 estão apresentadas as isotermas obtidas para o $\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Ao analisar as isotermas na Figura 5.5, verifica-se que a adição do ferro ao pentóxido de nióbio levou a uma isoterma parecida com a isoterma do Nb_2O_5 puro, com forma parecida à isoterma do tipo V (Figura 2.5), caracterizando a mesoporosidade deste material. Já quando adicionada prata ao óxido, verificou-se um comportamento anômalo às seis isotermas clássicas, não sendo possível classificá-la dentre essas classes.

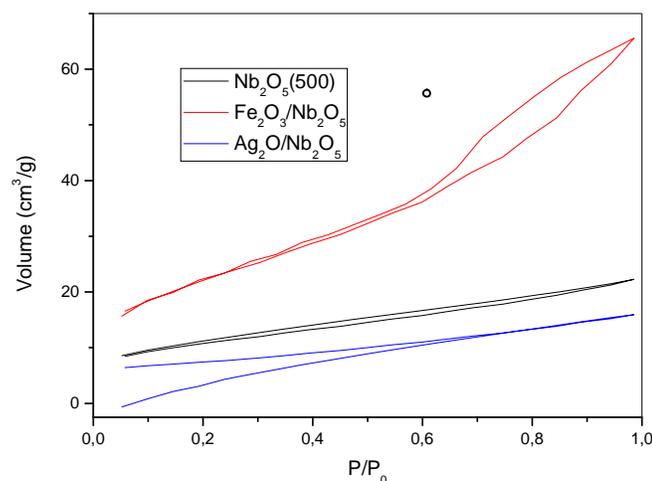


Figura 5.5. Isotermas de adsorção do Nb_2O_5 puro e impregnado com prata e ferro calcinados a 500°C .

Os resultados obtidos na análise textural dos catalisadores Nb_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ estão disponíveis na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Caracterização textural do pentóxido de nióbio impregnado com ferro e prata calcinados a 500°C .

Parâmetros	Nb_2O_5 (500)	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
Área Específica BET (m^2/g)	36	78	24
Área externa (m^2/g)	14	53	11
Área de microporos (m^2/g)	22	26	13
Volume de poros (cm^3/g)	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-2}$
Diâmetro médio de poros (Å)	38,0	51,8	40,7

Os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram características bem distintas. Enquanto a presença de ferro fez aumentar a área superficial, volume total de poros e diâmetro médio de poros em comparação ao óxido puro, com a adição de prata todos estes parâmetros foram reduzidos.

Verifica-se que a impregnação dos catalisadores levou a um aumento no diâmetro médio de poros em relação ao óxido puro. Para o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ocorreu um aumento de 34% no diâmetro de poros, e para o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apenas de 1%.

Silva *et al.* (2008) observaram que quando adicionados cátions metálicos ao pentóxido de nióbio, a área superficial do óxido aumentou. Este comportamento pode ser observado também para o óxido impregnado com ferro. Já para o pentóxido de nióbio impregnado com prata não foi verificado.

As isotermas do ZnO puro e impregnado com ferro e com prata podem ser visualizadas na Figura 5.6.

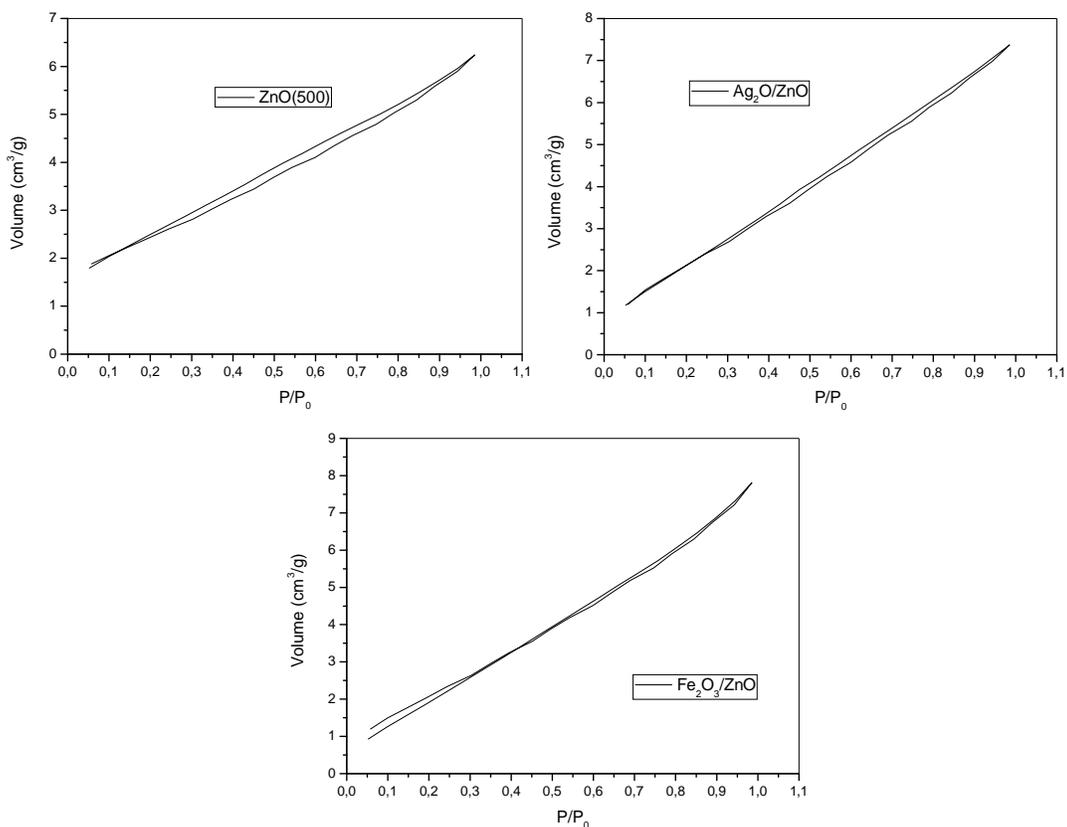


Figura 5.6. Isotermas de adsorção do ZnO puro e impregnado com ferro e prata calcinados a 500°C .

Ao analisar as isotermas na Figura 5.6, verifica-se que a adição de ferro e prata levou a uma isoterma semelhante à do óxido de zinco puro, com forma parecida à isoterma

do tipo V. Observa-se que o tamanho da histerese diminuiu em relação ao óxido sem impregnação. A diminuição da histerese está relacionada à diminuição da mesoporosidade do catalisador, o que pode ser comprovado pelo aumento do diâmetro médio de poros.

Os resultados da análise textural do ZnO puro e impregnado com ferro e com prata podem ser visualizados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Caracterização textural do óxido de zinco impregnado e calcinado a 500°C.

Parâmetros	ZnO (500)	Fe ₂ O ₃ /ZnO	Ag ₂ O/ZnO
Área Específica BET (m ² /g)	5	9	9
Área externa (m ² /g)	3	7	7
Área de microporos (m ² /g)	2	2	2
Volume de poros (cm ³ /g)	5,5 x10 ⁻³	1,2 x10 ⁻²	1,1x10 ⁻²
Diâmetro médio de poros (Å)	47,4	53,5	49,9

Com a adição de ferro ou prata ao ZnO, verifica-se que a área superficial aumentou, principalmente para o Ag₂O/ZnO. O mesmo ocorreu com o diâmetro médio de poros, só que neste caso o Fe₂O₃/ZnO apresentou diâmetro médio de poros superior ao do catalisador impregnado com prata.

Na Figura 5.7 são apresentadas as isotermas do dióxido de titânio suportado em esferas de vidro e zeólita, o qual foi sintetizado junto aos suportes e retirado dos mesmos para a análise de caracterização ser feita com o pó.

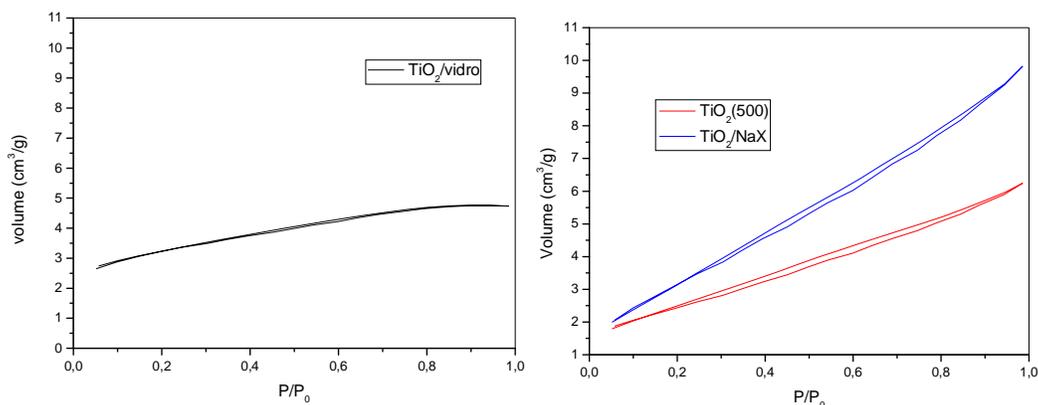


Figura 5.7. Isotermas de adsorção dos catalisadores de TiO₂(500), TiO₂/Vidro e TiO₂/NaX.

Ao analisar as isotermas na Figura 5.7, verifica-se um comportamento semelhante do dióxido de titânio obtido da zeólita em relação ao dióxido de titânio comercial calcinado a 500°C. As isotermas dos catalisadores TiO₂(500) e do TiO₂/NaX têm forma parecida à isoterma do tipo V, caracterizando a mesoporosidade. Já a isoterma do TiO₂/vidro tem formato semelhante a do tipo I que são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (p/p₀) tende a um e depende do volume de poros.

Os dados da caracterização textural do TiO₂ suportado estão apresentados na Tabela 5.7. Verifica-se que os catalisadores obtidos dos suportes têm área superficial muito maior que a do comercial, isto ocorre devido à forma de preparo dos catalisadores. Os catalisadores suportados foram preparados junto com seu suporte através da técnica de sol-gel, que tem como característica a obtenção de catalisadores com alta área superficial.

Tabela 5.7. Caracterização textural do dióxido de titânio suportado.

Parâmetros	TiO ₂ (500)	TiO ₂ /Vidro	TiO ₂ /NaX
Área Específica BET (m ² /g)	9	103	187
Área externa (m ² /g)	5	20	107
Área de microporos (m ² /g)	4	83	80
Diâmetro médio de poros (Å)	44	28	26

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com uma resolução de 1000x e 5000x (escala de 10µm e 2µ respectivamente), todas utilizando parâmetros WD de 17, para manter a mesma perspectiva.

Observam-se nas Figuras 5.8 a 5.10 as micrografias obtidas para o dióxido de titânio calcinado a 500°C, 700°C e 1000°C, respectivamente.

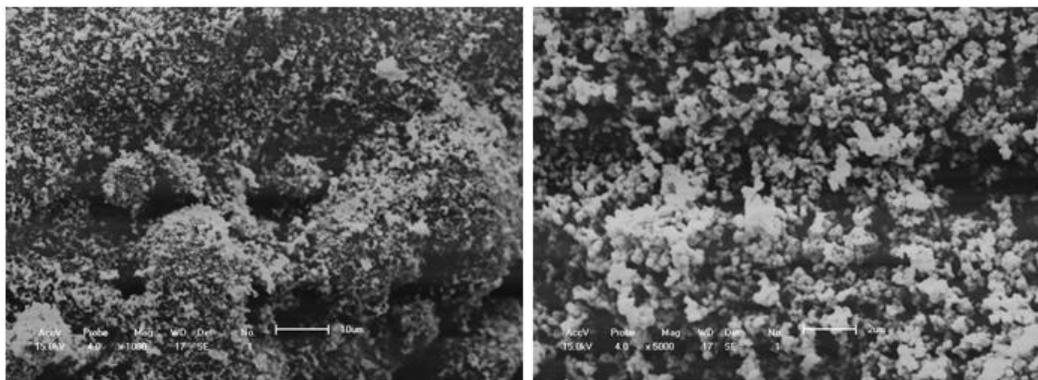


Figura 5.8. Micrografias do catalisador TiO_2 calcinado a 500°C .

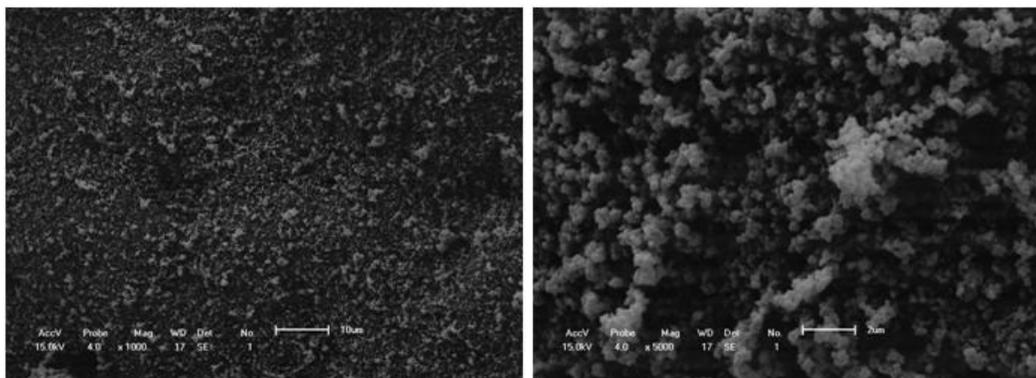


Figura 5.9. Micrografias do catalisador TiO_2 calcinado a 700°C .

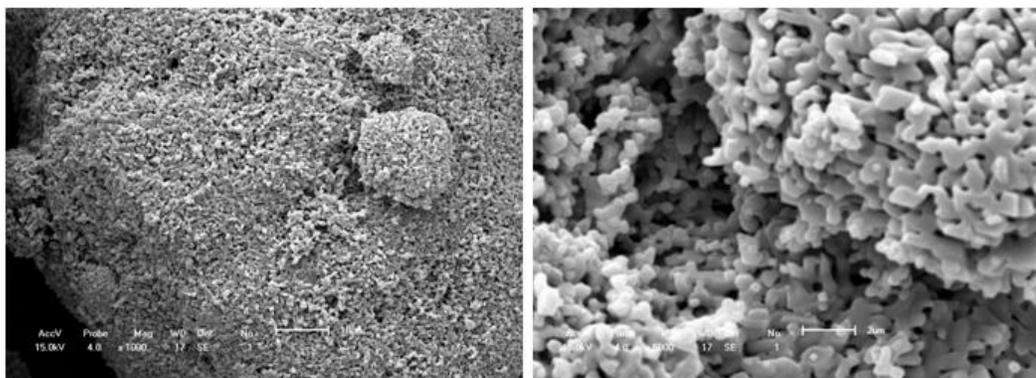


Figura 5.10. Micrografias do catalisador TiO_2 calcinado a 1000°C .

Na micrografia do dióxido de titânio calcinado a 500°C (Figura 5.8) e 700°C (Figura 5.9), observa-se que estes materiais apresentaram-se como um sólido poroso, constituído por partículas esféricas com tamanho de partícula próximo a $0,26\ \mu\text{m}$. Pires (2010) e Cação (2013) caracterizaram o TiO_2 da Kronos para utilização em fotocatalise e encontraram morfologia semelhante à encontrada neste trabalho.

Observa-se que o dióxido de titânio calcinado a 1000°C (Figura 5.10) apresentou-se com uma superfície porosa, mas com partículas alongadas com tamanho médio de

partícula de 1 μm , evidenciando a influência do tratamento térmico na estrutura do catalisador. Feltrin (2012) estudou a influência da temperatura de calcinação do TiO_2 Kronos e verificou que quando este foi calcinado a 1100°C ocorreu o aumento das partículas da titânia.

Nas Figuras 5.11 a 5.13 podem ser visualizadas as micrografias obtidas para o óxido de zinco calcinado a 500°C , 700°C e 1000°C , respectivamente.

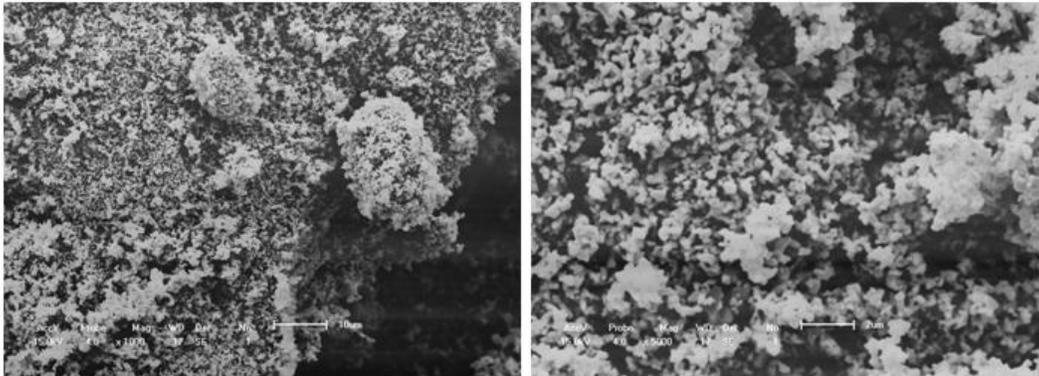


Figura 5.11. Micrografias do catalisador ZnO calcinado a 500°C .

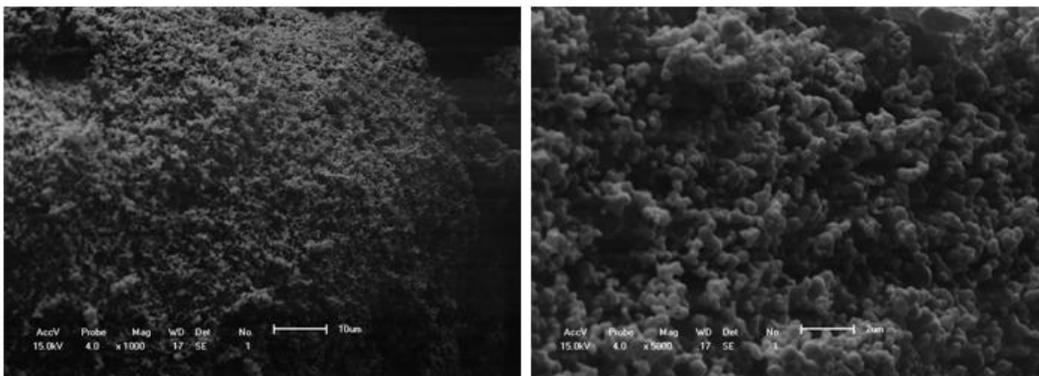


Figura 5.12. Micrografias do catalisador ZnO calcinado a 700°C .

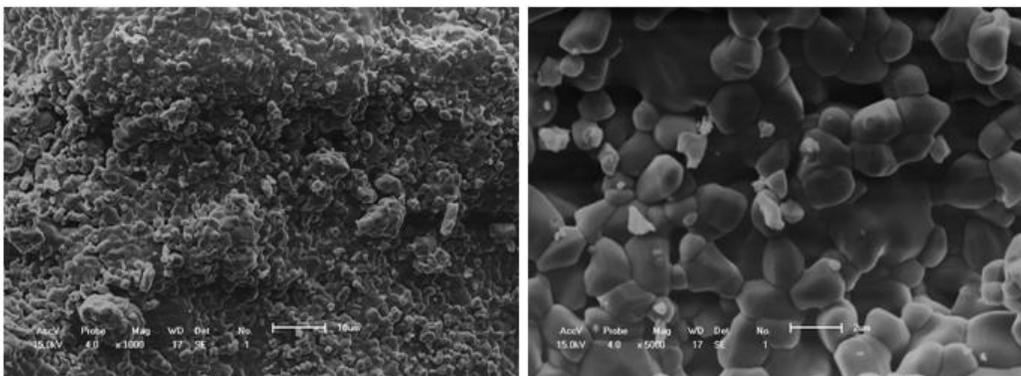


Figura 5.13. Micrografias do catalisador ZnO calcinado a 1000°C .

Observa-se que o óxido de zinco, independente da temperatura de calcinação, apresentou-se como um óxido poroso de forma arredondada. Verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação ocasionou um aumento do tamanho da partícula do catalisador. O catalisador calcinado a 500°C (Figura 5.11) teve tamanho médio de partícula de 0,22 μm , o calcinado a 700°C (Figura 5.12) apresentou tamanho médio de partícula de 0,45 μm e a 1000°C (Figura 5.13), tamanho médio de partícula de 2 μm . A 1000°C, verificou-se um aumento do tamanho de partícula de 900%.

As micrografias do Nb_2O_5 calcinado a 500°C, 700°C e 1000°C podem ser visualizadas nas Figuras 5.14 a 5.16, respectivamente.

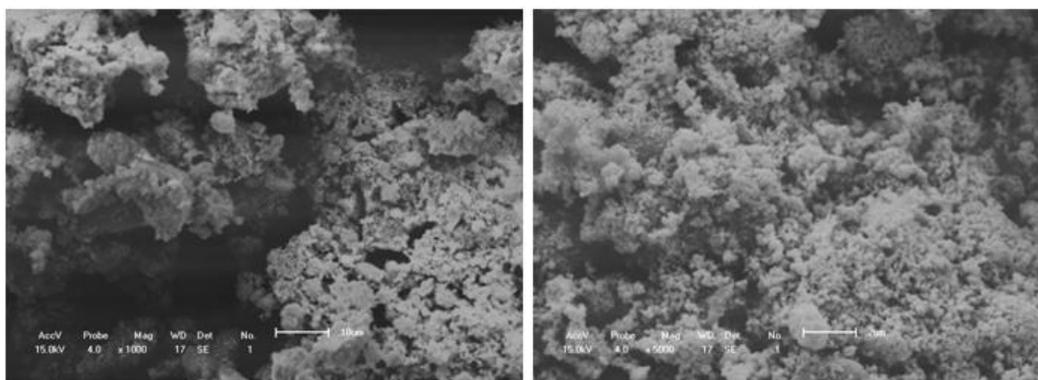


Figura 5.14. Micrografias do catalisador Nb_2O_5 calcinado a 500°C.

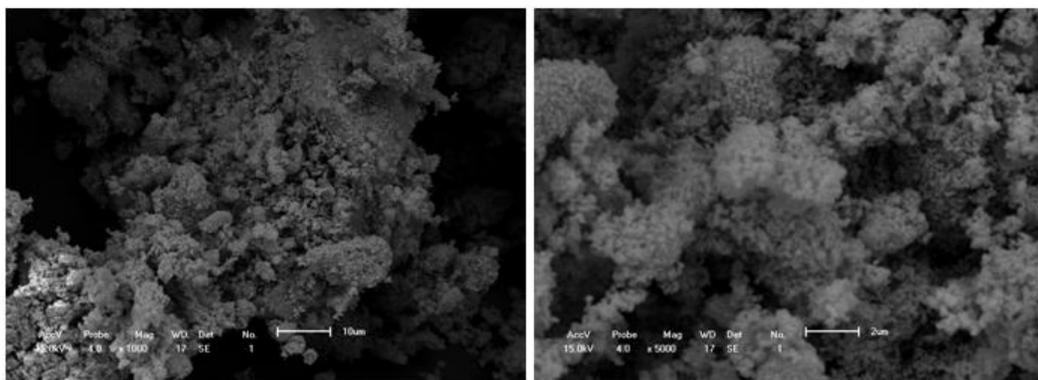


Figura 5.15. Micrografias do catalisador Nb_2O_5 calcinado a 700°C.

O pentóxido de nióbio demonstrou ser um óxido extremamente poroso. As micrografias do pentóxido de nióbio para as diferentes temperaturas de calcinação se mostraram semelhantes, com placas do Nb_2O_5 intercaladas com aglomerados de partículas, que são características destes compostos. Esse mesmo comportamento foi observado por Marques (2005) e Prado *et al.* (2008). O tamanho médio de partícula não pôde ser

corretamente determinado, devido à não uniformidade dos óxidos. As partículas têm formas esféricas e são intercaladas por placas.

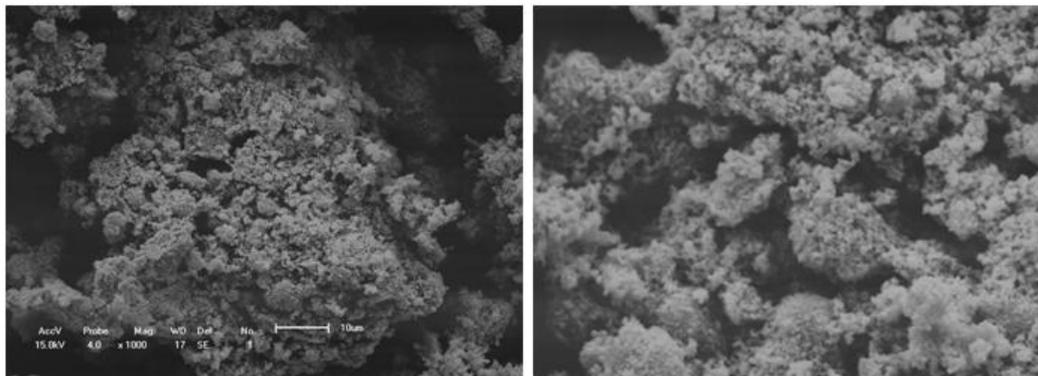


Figura 5.16. Micrografias do catalisador Nb_2O_5 calcinado a 1000°C .

Nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 podem ser visualizadas as micrografias do Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO impregnados com ferro, respectivamente. Pode-se observar na micrografia do Nb_2O_5 impregnado com ferro (Figura 5.17) que este catalisador apresentou as mesmas características do Nb_2O_5 puro, apresentando as placas características da nióbia e algumas partículas esféricas.

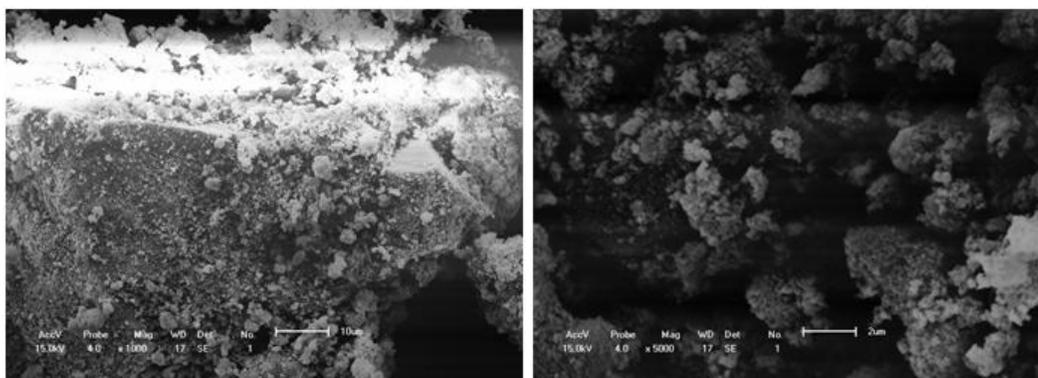


Figura 5.17. Micrografias do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Tanto o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Figura 5.18) quanto o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (Figura 5.19) apresentaram a mesma morfologia dos seus precursores puros. Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, não foi possível identificar os compostos de ferro adicionado ao catalisador.

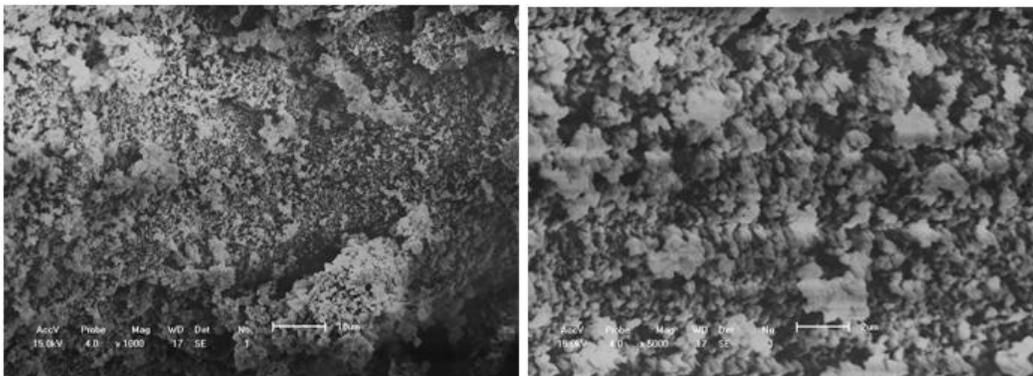


Figura 5.18. Micrografias do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

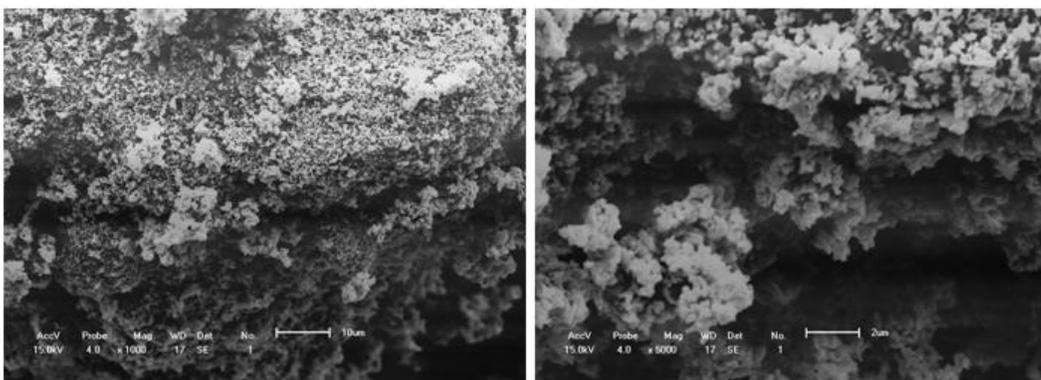


Figura 5.19. Micrografias do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

As micrografias dos catalisadores $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ podem ser visualizadas nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22, respectivamente.

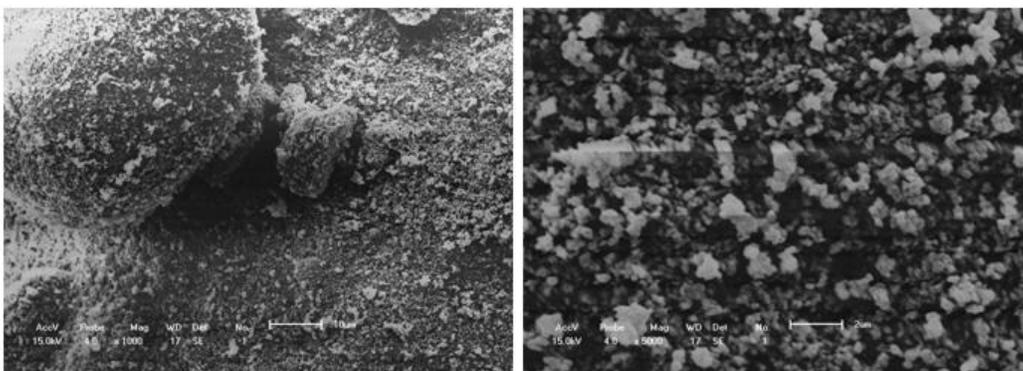


Figura 5.20. Micrografias do catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

Observa-se nas micrografias que a presença de prata manteve a morfologia dos precursores puros, não sendo possível identificar a prata nas micrografias. O mesmo

comportamento foi observado por Tsujioka e Andreo (2009) e Ramos (2012) que impregnaram prata ao dióxido de titânio.

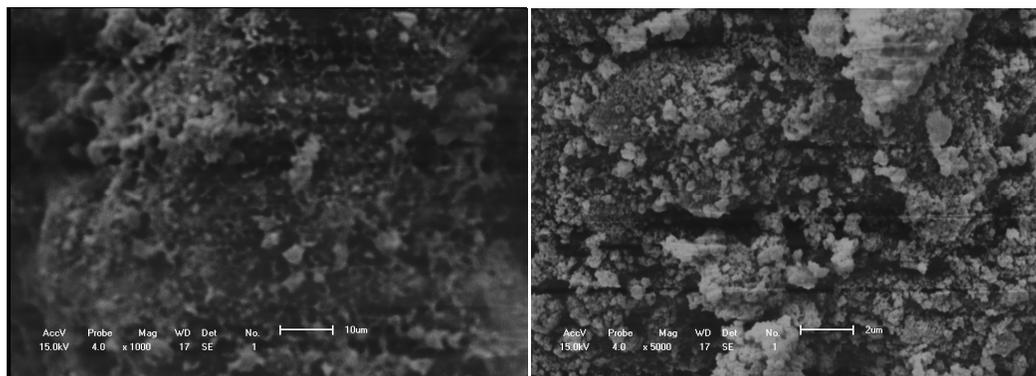


Figura 5.21. Micrografias do catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

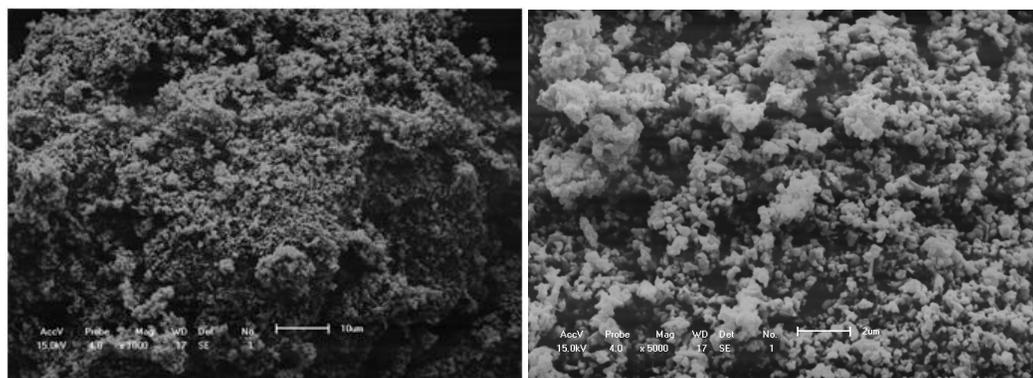


Figura 5.22. Micrografias do catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

As micrografias do dióxido de titânio suportado em esferas de vidro e em zeólita NaX podem ser observadas nas Figuras 5.23 e 5.24, respectivamente.

De acordo com a imagem de MEV da Figura 5.23, o dióxido de titânio não cobriu totalmente a superfície da esfera de vidro e as partículas de dióxido de titânio se apresentaram com formato irregular, formando grumos. Este comportamento também foi observado nos catalisadores de titânio não suportado obtidos por Ferrari-Lima (2013), empregando mesma metodologia de preparo.

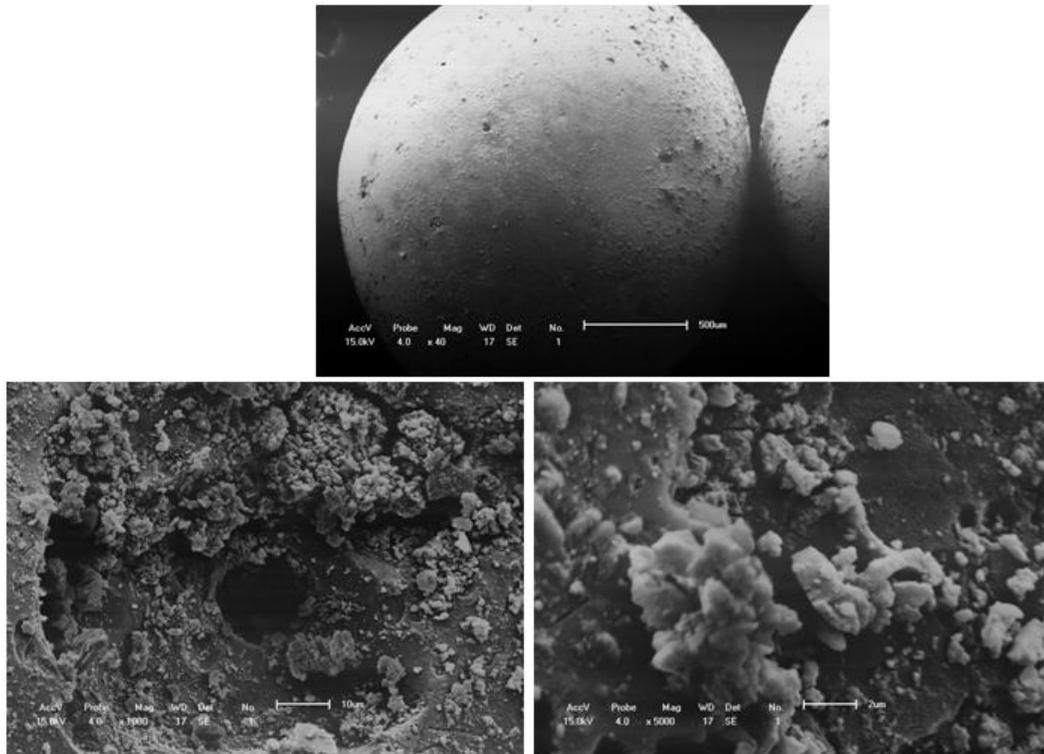


Figura 5.23. Micrografias do catalisador $\text{TiO}_2/\text{Vidro}$ (ampliação em 40x, 1000x e 5000x, respectivamente).

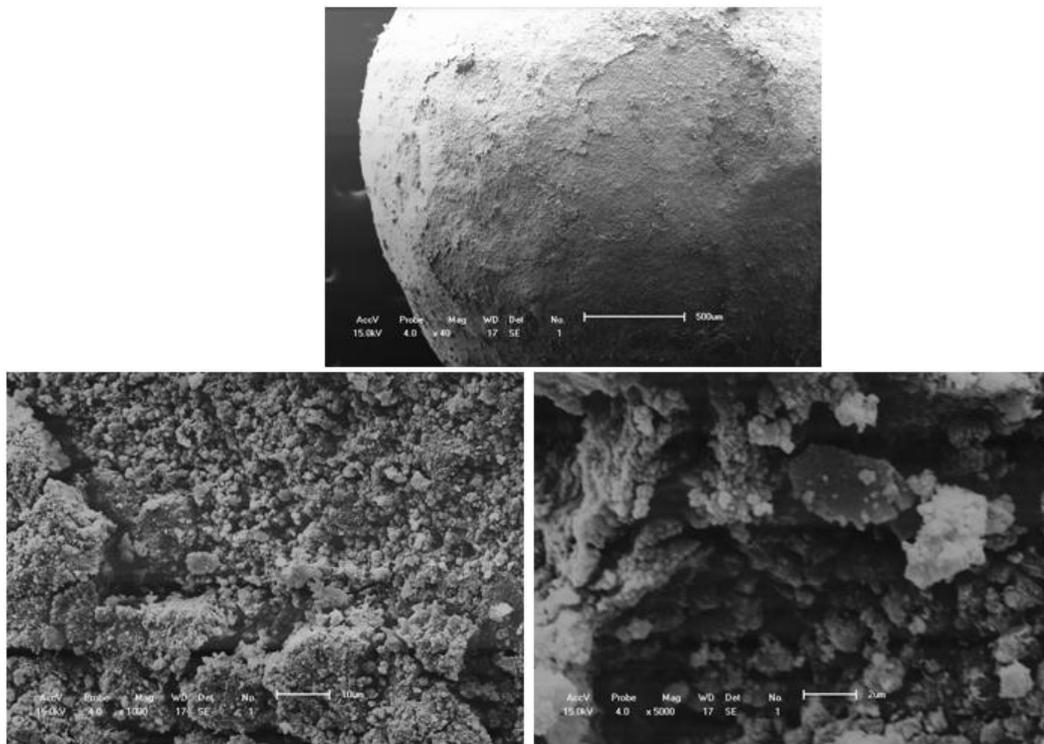


Figura 5.24. Micrografias do catalisador TiO_2/NaX (Ampliação: 40x, 1000x e 5000x, respectivamente).

Na Figura 5.24, observa-se que o dióxido de titânio suportado em zeólita teve uma maior aderência em comparação ao catalisador suportado em esferas de vidro (Figura 5.23). Pode-se verificar também uma superfície porosa irregular compostas por aglomerados de partículas irregulares.

5.1.3. Difração de Raios X (DRX)

Os catalisadores foram submetidos à análise de difração de raios X (DRX), e para identificar os planos cristalográficos das diferentes fases foi utilizado o banco de dados JCPDS-2000.

Na Figura 5.25 estão apresentados os difratogramas obtidos para o catalisador de dióxido de titânio calcinado nas temperaturas de 500°C, 700°C e 1000°C.

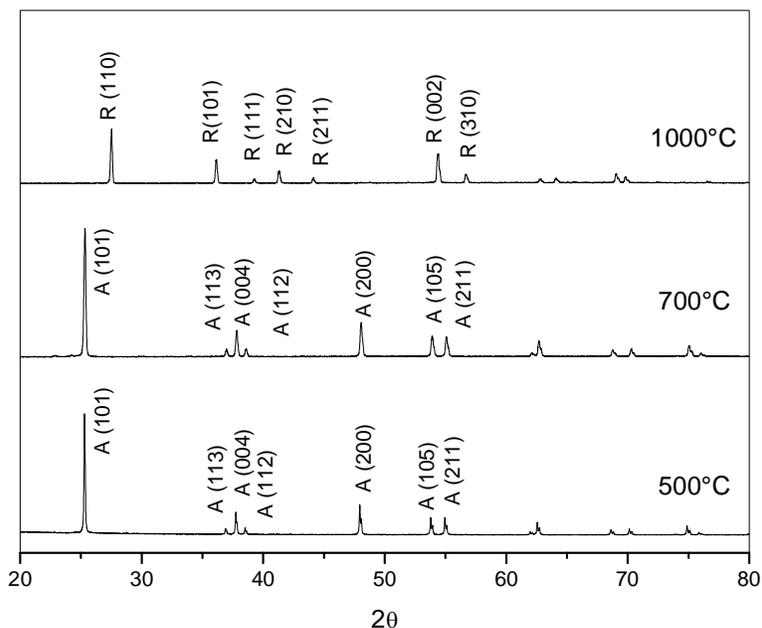


Figura 5.25. Difratogramas do dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas. Fases anatase (A) e rutile (R).

Verifica-se que o dióxido de titânio calcinado nas três temperaturas apresentou-se cristalino. Para o $\text{TiO}_2(500)$, foi observada a fase cristalina anatase com estrutura cristalina tetragonal, densidade calculada de $3,9 \text{ g/cm}^3$ e tamanho de cristal, calculado através da equação de Scherrer, de 1037 \AA . A mesma fase foi observada para o $\text{TiO}_2(700)$. A densidade encontrada foi de $3,9 \text{ g/cm}^3$ com tamanho de cristal igual a 670 \AA . A densidade

do catalisador não sofreu alteração com o aumento da temperatura, no entanto, houve redução de 35% no tamanho do cristal.

Já para $\text{TiO}_2(1000)$, o tratamento térmico mudou a estrutura cristalina de anatase para rutilo, com sistema cristalino tetragonal. A densidade calculada foi de $4,2 \text{ g/cm}^3$ com diâmetro de cristal igual a 780 \AA . Neste caso, a densidade aumentou ligeiramente e o tamanho de cristal ficou num valor intermediário aos obtidos para 500°C e 700°C .

Essa transformação de fase foi verificada também por Sakthivel *et al.* (2003) e Tian *et al.* (2009). Sakthivel *et al.* (2003) calcinaram a titânia em diferentes temperaturas e verificaram que os catalisadores calcinados a temperaturas inferiores a 800°C apresentaram fase cristalina anatase, enquanto que no catalisador calcinado a 1000°C , a fase anatase se transformou totalmente em fase rutilo. Essa mudança de fase pode explicar o decréscimo da área superficial observado após o tratamento térmico em elevadas temperaturas.

De acordo com os difratogramas do pentóxido de nióbio calcinado a 500°C , 700°C e 1000°C , que podem ser visualizados na Figura 5.26, o $\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$ apresentou cristalinidade com fase ortorrômbica, densidade calculada de $4,9 \text{ g/cm}^3$ e tamanho de cristal de 377 \AA .

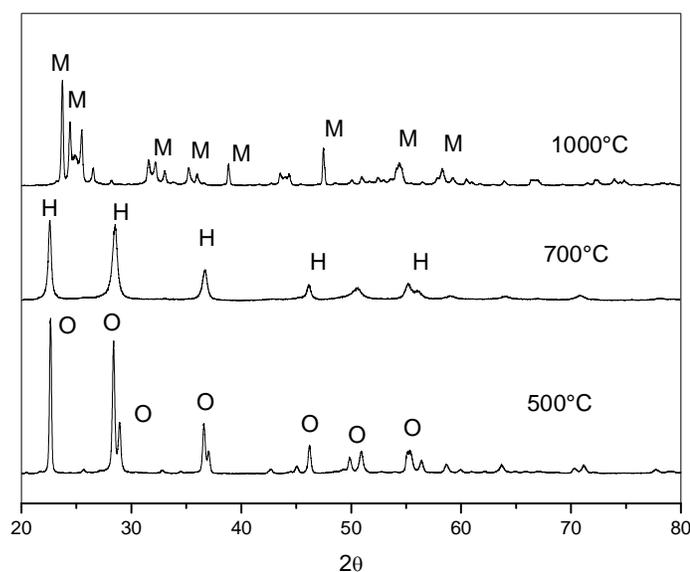


Figura 5.26. Difratogramas do pentóxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas. Fases ortorrômbica (O), hexagonal (H) e monoclínica (M).

Com a calcinação do Nb_2O_5 a 700°C (Figura 5.26), este se apresentou na fase hexagonal, ocorrendo mudança de fase. A densidade calculada foi de $4,9 \text{ g/cm}^3$ com tamanho de cristal de $161,1 \text{ \AA}$. Assim como para o TiO_2 , os catalisadores calcinados a

500°C e 700°C apresentaram a mesma densidade, porém observou-se redução de 57% no tamanho do cristal.

O catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5(1000)$ apresentou-se com fase cristalina monoclínica, densidade calculada de $5,0 \text{ g/cm}^3$ e tamanho de cristal de $312,4 \text{ \AA}$.

Podem-se observar na Figura 5.27 os difratogramas obtidos para o óxido de zinco calcinado a diferentes temperaturas.

A estrutura cristalina do óxido de zinco não foi alterada com o tratamento térmico, todos os três catalisadores apresentaram estrutura hexagonal, com densidade calculada de $5,7 \text{ g/cm}^3$. Foi verificado um aumento do tamanho de cristal com o tratamento térmico, sendo o tamanho de cristal de $1009,5 \text{ \AA}$, $1268,2 \text{ \AA}$ e $1463,1 \text{ \AA}$ para o ZnO calcinado a 500°C, 700°C e 1000°C, respectivamente. Esse mesmo comportamento também foi observado por Li e Haneda (2003). Entretanto em relação aos outros dois óxidos (TiO_2 e Nb_2O_5), seu comportamento foi bem distinto.

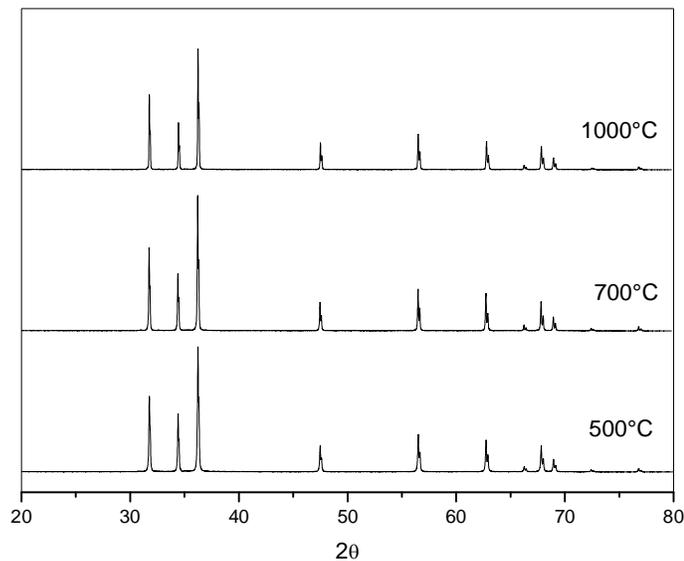


Figura 5.27 Difratogramas do óxido de zinco calcinado em diferentes temperaturas.

Os difratogramas dos catalisadores impregnados com ferro e com prata podem ser visualizados nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente.

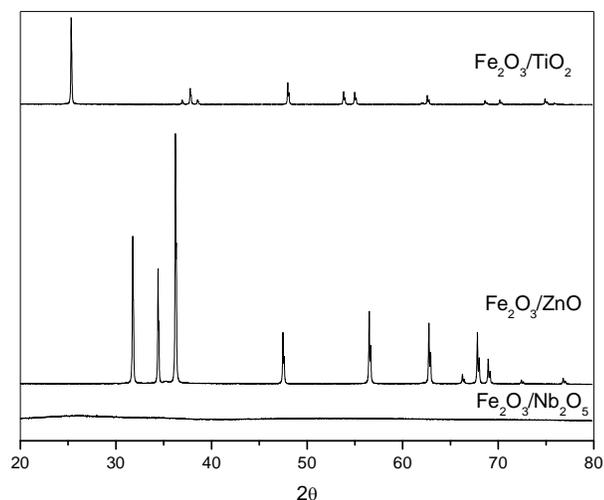


Figura 5.28. Difratogramas dos catalisadores impregnados com ferro calcinados a 500°C.

De acordo com os difratogramas da Figura 5.28, o Fe₂O₃/TiO₂ e Fe₂O₃/ZnO apresentaram comportamento semelhante aos dos óxidos puros, verificou-se apenas os picos do TiO₂ na fase anatase e do ZnO na fase zínite.

Nb₂O₅ impregnado com ferro apresentou-se sem cristalinidade, como um sólido amorfo. A interação entre o Fe₂O₃ e o Nb₂O₅, durante o preparo deste catalisador, ocasionou mudanças na estrutura, retardando o processo de cristalização, já que após a calcinação a 500°C o óxido puro apresentou-se cristalino.

Essa estrutura amorfa do Fe₂O₃/Nb₂O₅ está de acordo com estudos realizados por Oliveira *et al.* (2007) e Resende (2012), nos quais compostos de nióbio modificados com baixa concentração de cátion metálico (<5% m/m) apresentaram estrutura amorfa, mesmo quando calcinados a 500°C, o que não ocorreu com o óxido puro.

Os picos característicos do ferro não foram identificados nestes difratogramas (Figura 5.29), isto ocorreu devido ao pequeno tamanho das partículas de óxido de ferro.

Observam-se na Figura 5.29 os difratogramas obtidos para os catalisadores impregnados com prata.

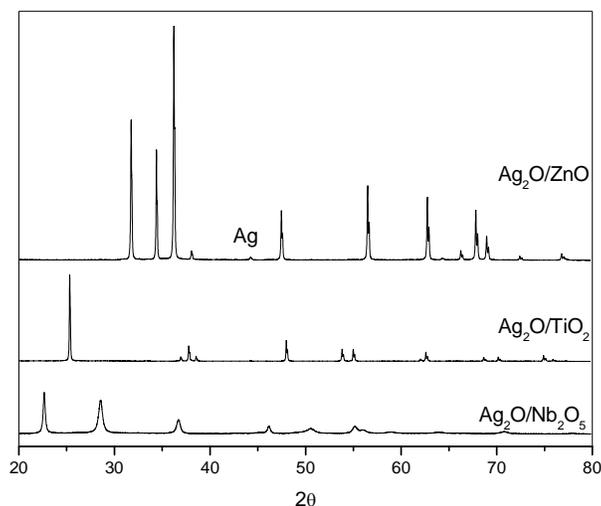


Figura 5.29. Difratogramas dos catalisadores impregnados com prata calcinados a 500°C.

Nos difratogramas dos catalisadores impregnados com prata (Figura 5.29), verificou-se apenas os picos referentes à fase cristalina dos óxidos puros (TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO), com exceção do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$, no qual foi possível identificar um pico relativo à prata. A interação entre prata e nióbio não foi significativa, permitindo que o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ se apresentasse cristalino.

Os difratogramas obtidos do TiO_2 suportado em esferas de vidro e em zeólita NaX estão apresentados na Figura 5.30.

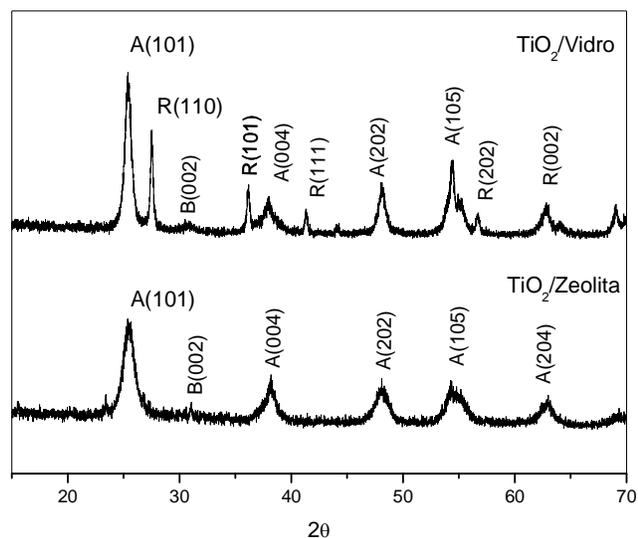


Figura 5.30. Difratogramas do dióxido de titânio suportado em esferas de vidro e TiO_2/NaX , calcinados a 500°C. Fases anatase (A), rutile (R) e brookite (B).

O dióxido de titânio produzido pelo método sol-gel apresentou-se com baixa cristalinidade. Para o TiO_2/NaX foram verificadas as fases anatase em maior intensidade e um pequeno pico relativo à fase brookite. Já o suportado em esferas de vidro apresentou três fases cristalinas: a fase anatase com maior intensidade, seguida pela fase rutilo e a brookite. Lenzi *et al.* (2011) observaram também as três fases cristalinas quando produziram dióxido de titânio por esta metodologia.

A fração de rutilo presente no TiO_2 preparado pelo método sol-gel e suportado em esferas de vidro foi de 45%, essa fração foi obtida pela equação 5.2, a qual foi empregada por Su *et al.* (2004):

$$F_R = \frac{1,26I_R}{I_A + 1,26I_R} \quad (5.2)$$

Onde I_R e I_A são as intensidades dos picos das fases rutilo (110) e anatase (101), respectivamente.

5.1.4. Espectroscopia Fotoacústica UV-VIS

Os fotocatalisadores foram submetidos à análise fotoacústica com o objetivo de se determinar a energia de “band gap” dos mesmos.

Os espectros de absorção UV-VIS obtidos por meio de espectroscopia fotoacústica para os catalisadores de dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 5.31.

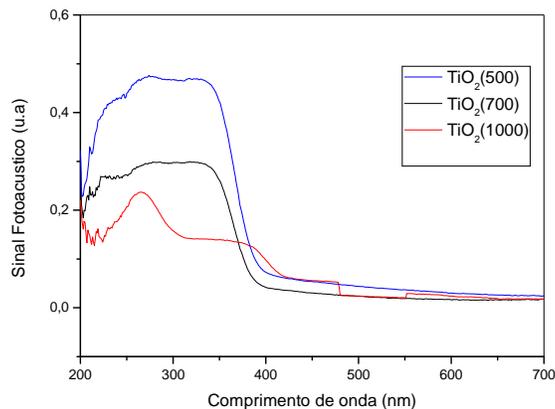


Figura 5.31. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS dos catalisadores $\text{TiO}_2(500)$, $\text{TiO}_2(700)$ e $\text{TiO}_2(1000)$.

Verifica-se que, com o aumento da temperatura de calcinação do TiO_2 , ocorreu a diminuição da absorção do feixe de luz, levando assim a um menor sinal fotoacústico. Em relação à absorção da luz emitida, verifica-se que existiu um recuo do espectro de absorção do catalisador $\text{TiO}_2(700)$ em relação ao $\text{TiO}_2(500)$. Já para o $\text{TiO}_2(1000)$, ocorreu um leve deslocamento do espectro de absorção para a região do visível, mostrando a capacidade desse catalisador absorver luz na região do visível (acima de 400 nm).

A partir dos espectros de absorção apresentados na Figura 5.32, foram construídos os gráficos (“Plot Tauc”) para a obtenção da energia de “band gap” (E_g) dos catalisadores. Os “Plot Tauc” para o $\text{TiO}_2(500)$, $\text{TiO}_2(700)$ e $\text{TiO}_2(1000)$ podem ser visualizados na Figura 5.33.

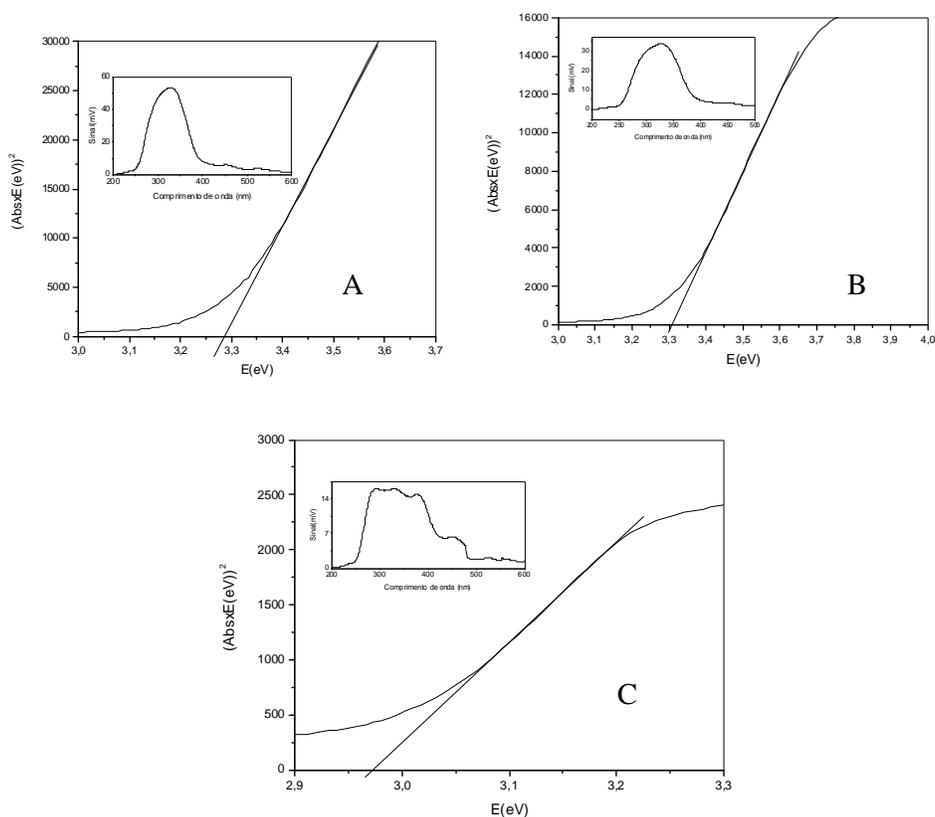


Figura 5.32. Energia de “band gap” do $\text{TiO}_2(500)$ (A), $\text{TiO}_2(700)$ (B) e $\text{TiO}_2(1000)$ (C).

Os valores de E_g para esses três catalisadores encontram-se na Tabela 5.8. Observa-se que, para os catalisadores que se apresentaram na mesma fase cristalina (TiO_2 calcinado a 500°C e 700°C), praticamente não houve alteração na E_g , sendo que estes catalisadores necessitam de radiação UV (375-379 nm) para serem excitados (Tabela 5.8). Quando ocorreu a mudança de fase cristalina do dióxido de titânio, ocasionada pela calcinação a

1000°C, verifica-se que o TiO₂(1000) apresentou uma energia de “band gap” (2,97 eV) menor que a dos outros dois catalisadores, consequentemente este pode ser fotoativado por radiação com comprimento de onda ótimo (máxima absorção) dentro da faixa da radiação visível.

Tabela 5.8. Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção dos catalisadores TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas.

Fotocatalisador	“band gap” (eV)	Comprimento de onda (nm)
TiO ₂ (500)	3,28	379
TiO ₂ (700)	3,31	375
TiO ₂ (1000)	2,97	417

A alteração do valor de “band gap” com a mudança de fase cristalina foi observada por Sakthivel *et al.* (2004). O “band gap” do catalisador sintetizado por via sol-gel passou de 3,20 eV (quando calcinado a 500°C) para 2,96 eV (quando calcinado a 1000°C). Já Silva e Lasarin (2013) verificaram a diminuição da energia de “band gap” com o aumento da temperatura de calcinação mesmo não ocorrendo mudança de fase no dióxido de titânio. Toyoda *et al.* (2000) estudaram a energia de “band gap” do dióxido de titânio na fase anatase e na fase rutilo e observaram um “band gap” de 3,2 eV para a fase anatase e 3,06 eV para a fase rutilo, ou seja, em todos os trabalhos foi observado que a fase rutilo pode ser ativada por radiações em comprimentos de onda menores.

Na Figura 5.33 observam-se os espectros de absorção fotoacústica UV-VIS obtidos para o óxido de zinco calcinado a diferentes temperaturas.

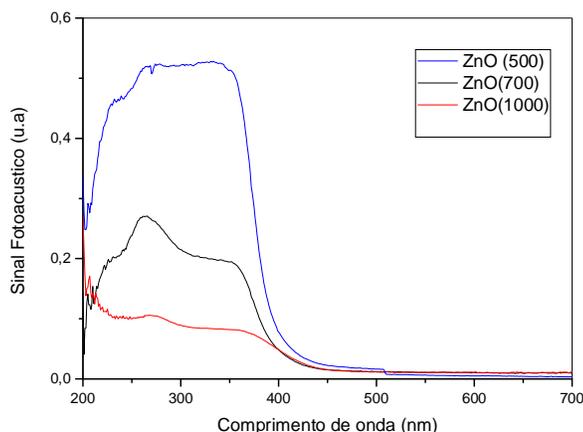


Figura 5.33. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS dos catalisadores de óxido de zinco calcinado a diferentes temperaturas.

Nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação do óxido de zinco ocorreu a diminuição significativa da intensidade do sinal fotoacústico, indicando a diminuição da energia absorvida pelo catalisador, principalmente para o ZnO calcinado a 1000°C.

A partir dos espectros de absorção fotoacústica (Figura 5.33), foram construídos os gráficos (Plot Tauc) para a obtenção da energia de “band gap” dos catalisadores, os quais encontram-se na Figura 5.35.

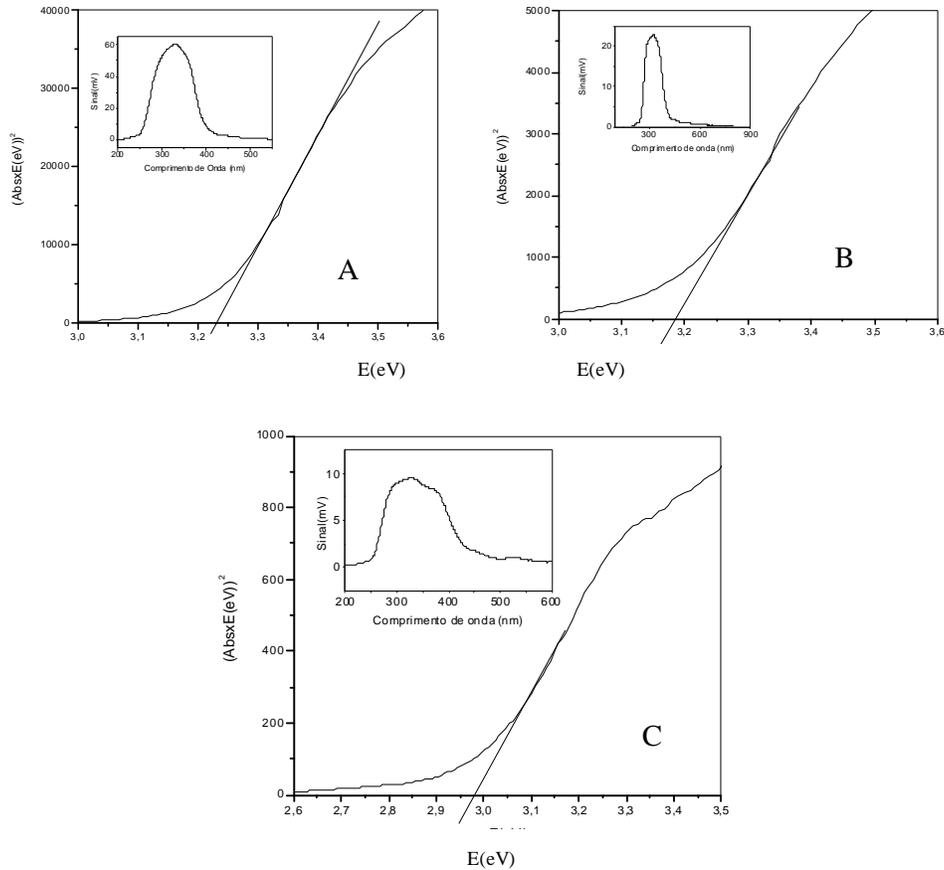


Figura 5.34. Energia de “band gap” do ZnO(500) (A), ZnO(700) (B) e ZnO(1000) (C).

Os valores de E_g para esses três catalisadores encontram-se na Tabela 5.9. Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação levou a uma redução da energia de “band gap” para o óxido de zinco, logo a máxima absorção passou da região UV para a região visível.

Tabela 5.9 -Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do ZnO calcinados a diferentes temperaturas.

Fotocatalisador	E_g (eV)	λ (nm)
ZnO(500)	3,23	384
ZnO(700)	3,19	389
ZnO(1000)	2,97	417

Na Figura 5.35, observam-se os espectros de absorção obtidos para os catalisadores de pentóxido de nióbio calcinado a 500°C, 700°C e 1000°C.

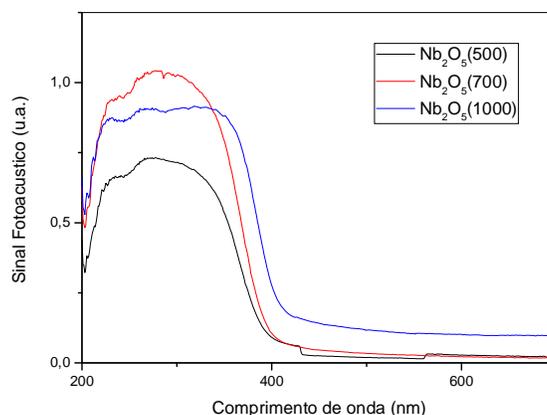


Figura 5.35. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS dos catalisadores de pentóxido de nióbio calcinado a diferentes temperaturas.

A energia absorvida pelo catalisador aumentou com o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 700°C e teve leve redução quando passou de 700°C para 1000°C, sendo que para o $Nb_2O_5(1000)$ ocorreu um deslocamento para região próxima à do visível no espectro de absorção. Segundo Qi *et al.* (2013), essa mudança no comportamento da absorção pode ser explicada devido ao óxido sofrer uma transição de fase cristalina durante a calcinação.

A partir dos espectros de absorção (Figura 5.35), foram construídos os gráficos (Plot Tauc) para a obtenção da energia de “band gap” dos catalisadores (Figura 5.36). Na Tabela 5.10 encontram-se os valores de E_g para o Nb_2O_5 calcinado a 500°C, 700°C e 1000°C.

Para o pentóxido de nióbio a temperatura de calcinação influi muito pouco nos valores de energia de “band gap” (Tabela 5.10), apesar de ter ocorrido mudança de fase

durante o tratamento térmico. Este resultado difere dos encontrados por Leindecker (2013) e Qi *et al.* (2013) que verificaram que o aumento da temperatura de calcinação do pentóxido de nióbio levou a uma diminuição da energia de “band gap” do óxido. Para o catalisador calcinado a 1000°C, foi observada ligeira diminuição do valor de “band gap” com comprimento de onda para fotoativação próximo ao visível (397 nm).

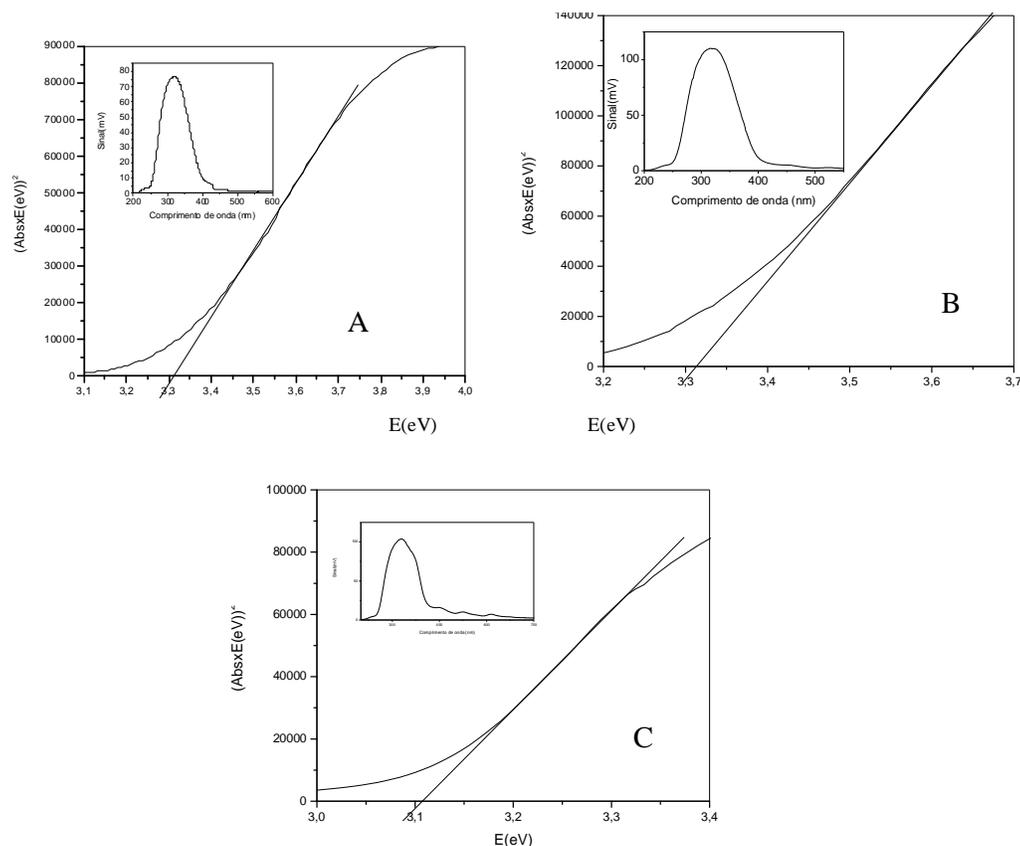


Figura 5.36. Energia de “band gap” do Nb₂O₅(500) (A), Nb₂O₅(700) (B) e Nb₂O₅(1000) (C).

Tabela 5.10. Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do Nb₂O₅ calcinados a diferentes temperaturas.

Fotocatalisador	“Band gap” (eV)	Comprimento de onda (nm)
Nb ₂ O ₅ (500)	3,31	375
Nb ₂ O ₅ (700)	3,31	375
Nb ₂ O ₅ (1000)	3,12	397

Nos três óxidos (TiO₂, ZnO e Nb₂O₅), verificou-se que a calcinação influenciou de forma a diminuir a quantidade de energia absorvida pelos catalisadores e suas respectivas

energias de “band gap”, o que leva o ZnO(1000) e TiO₂(1000) a absorverem radiação em comprimento de onda maior que o inicial (na região visível) e o Nb₂O₅, próximo à região do visível (397 nm).

Segundo Caglar *et al.* (2010), existem duas principais razões para a mudança no “band gap” dos semicondutores com a variação da temperatura de calcinação. A primeira razão é o efeito da expansão térmica da estrutura que está relacionada com a mudança de energia de elétrons com o volume, isto é, a variação da E_g com a temperatura pode ser atribuída a uma mudança nas posições relativas das bandas de valência e de condução devido à dilatação do retículo depender da temperatura. A segunda razão é a renormalização direta das bandas de energia, devido às interações elétron-fóton terem dependência com a temperatura.

Na Figura 5.37 podem ser visualizados os espectros de absorção fotoacústica do TiO₂ puro e impregnado com ferro e prata.

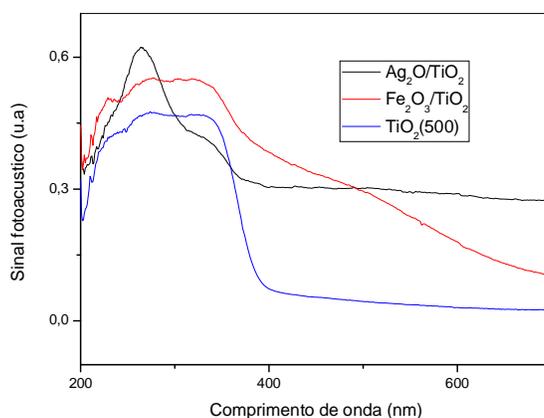


Figura 5.37. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do Fe₂O₃/TiO₂, Ag₂O/TiO₂ e TiO₂(500).

Observando a Figura 5.37, verifica-se que a adição de ferro ao dióxido de titânio levou a um aumento da faixa de absorção do sinal fotoacústico em relação ao titânio puro. Em compensação, a adição de prata ocasionou uma diminuição na área do espectro de absorção do sinal fotoacústico.

A adição de ferro e prata ao dióxido de titânio levou a um leve deslocamento da banda de absorção em direção ao comprimento de onda visível, porém esses fotocatalisadores ainda necessitam de radiação UV para serem ativados. Isto foi verificado também por Silva *et al.* (2013), que impregnaram prata em dióxido de titânio e obtiveram resultados semelhantes.

Através dos dados obtidos com o sinal fotoacústico foram construídos os gráficos para a obtenção da energia de “bandgap” dos catalisadores impregnados com ferro e com prata (Figura 5.38). Os valores da E_g desses fotocatalisadores podem ser visualizados na Tabela 5.11.

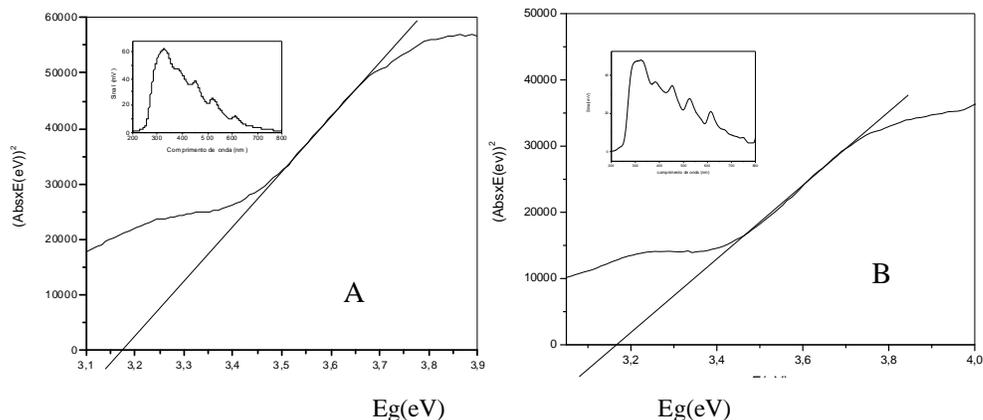


Figura 5.38. Energia de “band gap” do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (A) e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (B)

Tabela 5.11 Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do TiO_2 impregnado com ferro e prata.

Fotocatalisador	“Band gap” (eV)	Comprimento de onda (nm)
$\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$	3,28	379
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	3,15	393
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	3,15	393

Observa-se que, com a adição de ferro ou de prata, a energia de “band gap” teve leve redução (Tabela 5.11), levando assim a um aumento do comprimento de onda mínimo (393 nm) para a fotoexcitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, porém não chegou à região do visível.

Os gráficos de absorção fotoacústica do Nb_2O_5 impregnado com ferro e prata podem ser observados na Figura 5.39. Verifica-se que a adição de ferro ou de prata ao pentóxido de nióbio levou a um aumento de absorção do sinal fotoacústico, além de um alargamento no pico de absorção do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

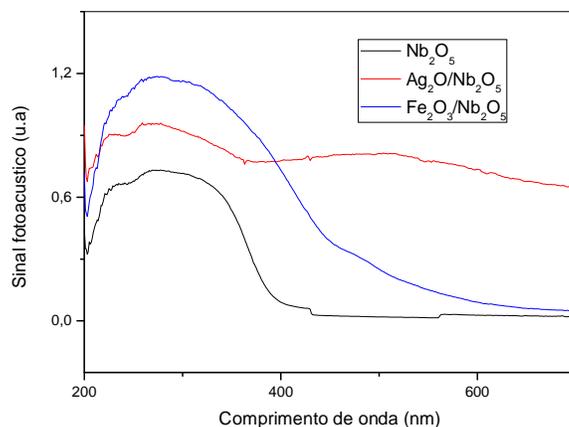


Figura 5.39. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do Fe₂O₃/Nb₂O₅, Ag₂O/Nb₂O₅ e Nb₂O₅(500°C).

Os gráficos para a obtenção da energia de “band gap” do Nb₂O₅ impregnado com ferro e prata foram obtidos a partir dos dados de absorção fotoacústica (Figura 5.39) e encontram-se na Figura 5.40. Os valores de E_g podem ser visualizados na Tabela 5.12.

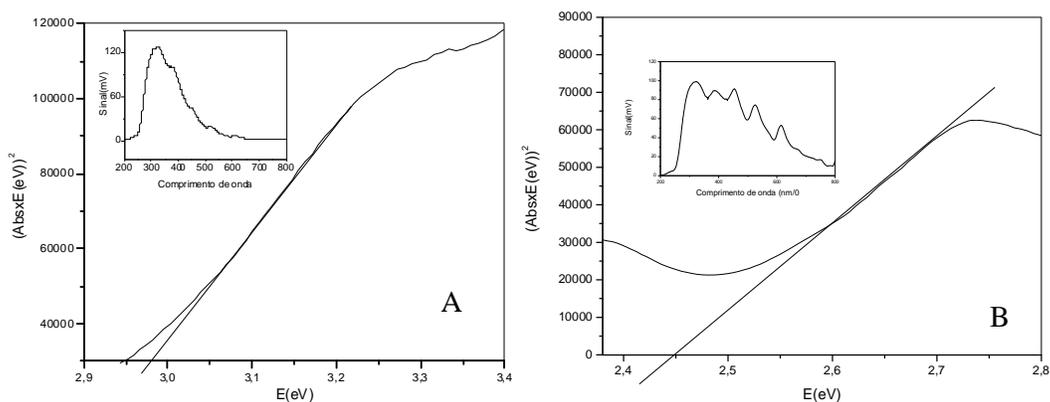


Figura 5.40. Energia de “band gap” do pentóxido de nióbio impregnado com ferro (A) e com prata (B).

Com a adição de metal ao Nb₂O₅, a energia de “band gap” do catalisador foi reduzida, principalmente com a adição de prata (Tabela 5.12), passando este a absorver em comprimento de onda na faixa do visível (506 nm para o Ag₂O/Nb₂O₅ e 420 nm para o Fe₂O₃/Nb₂O₅). Habibi e Mokhtari (2011) e Lin *et al.* (2011) verificaram que a adição de óxidos ou metais ao pentóxido de nióbio levou o semiconductor impregnado a absorver (ser ativado) na faixa de radiação visível.

Tabela 5.12 Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do Nb₂O₅ impregnado com ferro e prata.

Fotocatalisador	“Band gap” (eV)	Comprimento de onda (nm)
Nb ₂ O ₅ (500°C)	3,31	375
Fe ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	2,95	420
Ag ₂ O/Nb ₂ O ₅	2,45	506

O efeito da adição de ferro e prata ao ZnO em relação às características eletrônicas pode ser avaliado na Figura 5.41 que apresenta os espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do ZnO(500°C), Ag₂O/ZnO e Fe₂O₃/ZnO. Verifica-se que a adição de ferro ou de prata ao óxido de zinco levou a um ligeiro aumento da absorção do sinal fotoacústico, diferindo bem dos outros dois óxidos (TiO₂ e Nb₂O₅).

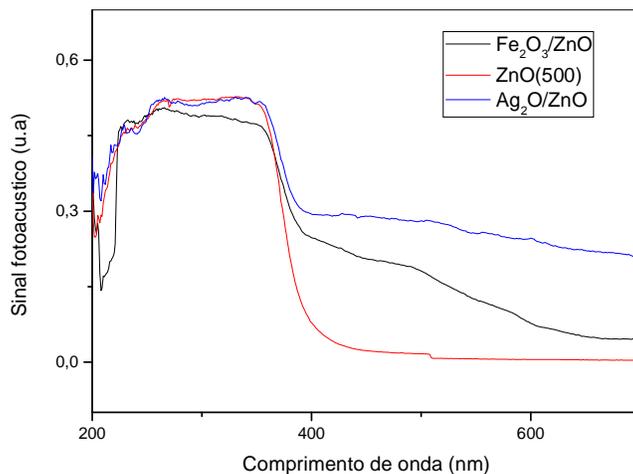


Figura 5.41. Espectros de absorção fotoacústica UV-VIS do óxido de zinco puro e impregnado com ferro e prata.

Através dos dados obtidos com o sinal fotoacústico (Figura 5.41) foram construídos os gráficos (Plot Tauc) para a obtenção da energia de “band gap” (Figura 5.42) dos catalisadores de ZnO impregnados. Os valores obtidos para o “band gap” estão apresentados na Tabela 5.13.

A impregnação tanto de prata quanto de ferro ao ZnO levou à diminuição da energia de “band gap” do semiconductor (Tabela 5.13), e a impregnação com a prata levou a um valor de “band gap” menor em comparação à adição de ferro.

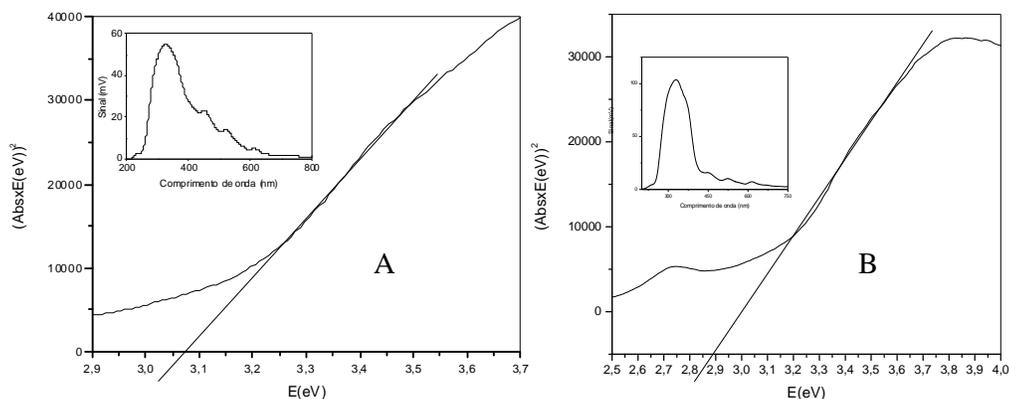


Figura 5.42. Energia de “band gap” do óxido de zinco impregnado com ferro (A) e prata (B).

Tabela 5.13 Energia de “band gap” e comprimento de onda de máxima absorção do ZnO impregnado com ferro e prata.

Fotocatalisador	“Band gap” (eV)	Comprimento de onda (nm)
ZnO(500)	3,23	384
Fe ₂ O ₃ /ZnO	3,06	405
Ag ₂ O/ZnO	2,92	429

Ahmed *et al.* (2012) e Cheng e Ma (2009) observaram uma diminuição do “band gap” do ZnO com a adição de ferro. Já Ruby *et al.* (2010) verificaram que a adição de prata ao óxido de zinco levou a uma diminuição da energia de “band gap” do mesmo.

Segundo Cheng e Ma (2009), a diminuição da energia de “band gap” com a adição de compostos promotores não é regra, essa introdução pode acarretar um aumento ou uma diminuição da E_g . Nos três óxidos utilizados a impregnação tanto de ferro quanto de prata levou a um aumento do comprimento de onda mínimo para que ocorra a fotoativação do catalisador, permitindo a absorção na região do visível.

5.1.5. Determinação da acidez

Por meio do método térmico de dessorção à temperatura programada, foi possível encontrar, quais catalisadores apresentaram quimissorção de amônia. A análise foi realizada para todos os catalisadores que foram calcinados a 500°C. Os resultados dos catalisadores ácidos encontram-se na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Resultados de adsorção de amônia nos catalisadores com sítios ácidos.

Catalisador	Nb ₂ O ₅ (500)	Fe ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	Fe ₂ O ₃ /ZnO	Ag ₂ O/Nb ₂ O ₅
μmol de NH ₃ /g cat	14,82	213,3	30,6	27,23	40,63

Os demais catalisadores não adsorveram amônia, não apresentando assim sítios ácidos, sendo classificados como neutros ou básicos.

Verifica-se que o pentóxido de nióbio é um catalisador que contém sítios ácidos, e que a impregnação com ferro acarretou no aumento da quantidade de sítios ácidos no pentóxido de nióbio e o surgimento destes sítios nos catalisadores de dióxido de titânio e óxido de zinco. Apesar do óxido de prata não possuir caráter ácido, sua impregnação em pentóxido de nióbio tornou o catalisador Ag₂O/Nb₂O₅ mais ácido.

5.2. Resultados dos testes fotocatalíticos

5.2.1. Testes em reator batelada

Foram feitos testes preliminares de adsorção do efluente nos catalisadores e de fotólise, tanto com radiação UV quanto visível. Não foi verificada redução de cor real e de absorbância nos testes de adsorção e de fotólise. Estes resultados indicam que os catalisadores não agem como adsorventes, eles precisam ser ativados pela radiação (UV ou VIS) para promoverem a degradação do efluente, da mesma forma que apenas a radiação não foi capaz de quebrar as moléculas presentes no efluente. Logo, a combinação radiação e catalisador é estritamente necessária para a eficiência do processo.

a) Influência da temperatura de calcinação

Os primeiros testes foram realizados com lâmpada de 125 W emitindo preferencialmente UV (125 W), nos quais foram testados todos os catalisadores mássicos puros (TiO₂, ZnO e Nb₂O₅) calcinados a 500°C, 700°C e 1000°C com o intuito de se avaliar a influência da temperatura de calcinação.

Na Figura 5.43 estão apresentados os resultados obtidos para a degradação do efluente de celulose e papel empregando os catalisadores de TiO₂. A concentração de

lignina/clorolignina foi calculada segundo metodologia empregada por Santos (1997), conforme equação (4.1). A concentração inicial de compostos de lignina/clorolignina presentes no efluente de celulose e papel foi de 100 mg/L.

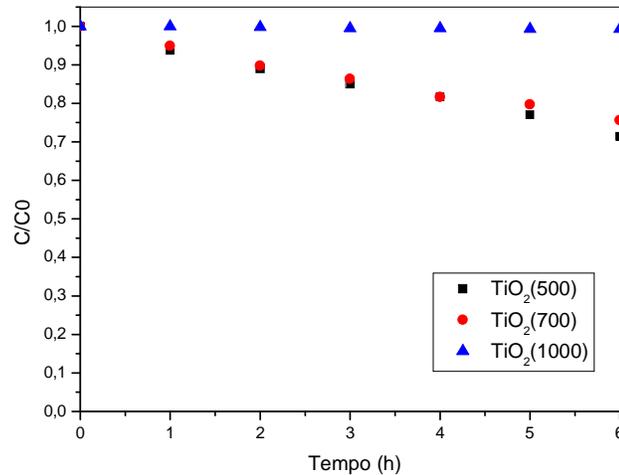


Figura 5.43. Degradação do efluente de celulose e papel empregando TiO₂.

Observando a Figura 5.43, verifica-se que os catalisadores calcinados a 500°C e 700°C apresentaram fotoatividades próximas, isso pode ser explicado pelo fato dos dois catalisadores apresentarem características semelhantes. A atividade dos catalisadores TiO₂(500) e TiO₂(700) foi maior do que a do calcinado a 1000°C. Essa superioridade pode estar relacionada ao fato desses catalisadores apresentarem a fase anatase (verificada na análise de DRX) que é uma fase fotocataliticamente mais ativa, enquanto que o TiO₂ calcinado a 1000°C se apresentou na fase rutile, além de ter uma área superficial menor. Apesar do TiO₂(1000) ter apresentado um “band gap” menor que o do TiO₂(500) e TiO₂(700), isso não foi fator predominante para a atividade, uma vez que está se trabalhando com radiação ultravioleta. Além disso, as partículas do dióxido de titânio calcinado a 1000°C mostraram-se mais densas, o que levou ao acúmulo das mesmas no fundo do reator, dificultando assim a homogeneização do catalisador dentro do fotorreator e conseqüentemente, sua ativação.

Durante os testes, observou-se que a homogeneização do TiO₂(500) foi melhor que a do TiO₂(700), no entanto o catalisador calcinado a 500°C perdeu a sua agregação tornando-se pó em suspensão durante a fotorreação, retornando a pó fino sem peletização, enquanto que o calcinado a 700°C manteve sua forma peletizada (tamanho de partícula maior), com isso ocorreu uma melhor dispersão do óxido semiconductor.

Na Figura 5.44 são apresentados os espectros de absorção do efluente antes e após 6 h de reação com o catalisador $\text{TiO}_2(500)$. Observa-se que ocorreu a redução de absorbância ao longo de todo espectro de absorção do efluente utilizando o $\text{TiO}_2(500)$.

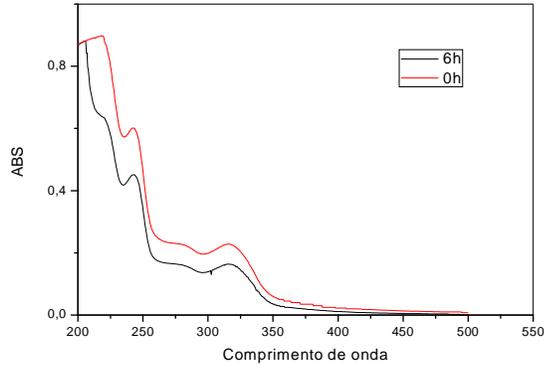


Figura 5.44. Espectros de absorção do efluente utilizando o catalisador de TiO_2 calcinado a 500°C .

Os resultados da degradação do efluente com o catalisador de óxido de zinco estão apresentados na Figura 5.45. Verifica-se que a fotoatividade dos catalisadores foi reduzida com o aumento da temperatura de calcinação, sendo que o $\text{ZnO}(500)$ foi o mais eficiente, seguido do $\text{ZnO}(700)$. Já o $\text{ZnO}(1000)$ não foi capaz de reduzir a concentração de compostos de lignina/cloroligninas.

Observou-se, na microscopia eletrônica de varredura feita com estes catalisadores (Figuras 5.11 a 5.13), o crescimento do tamanho de partícula com o aumento da temperatura de calcinação, podendo levar assim a um maior volume do catalisador, isto é um fator determinante na homogeneização dentro do fotorreator. O $\text{ZnO}(500)$ teve uma melhor homogeneização que o $\text{ZnO}(700)$, o que pode explicar a maior atividade do óxido de zinco calcinado na temperatura de 500°C em relação ao calcinado a 700°C , já que as demais características desses óxidos foram similares. Hayat *et al.* (2011) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação entre 400 e 700°C e verificaram também que o aumento da temperatura de calcinação de ZnO levou a um decréscimo na eficiência fotocatalítica do mesmo quando aplicado a uma solução aquosa de fenol sob radiação UV, encontrando como melhor temperatura de calcinação a de 500°C .

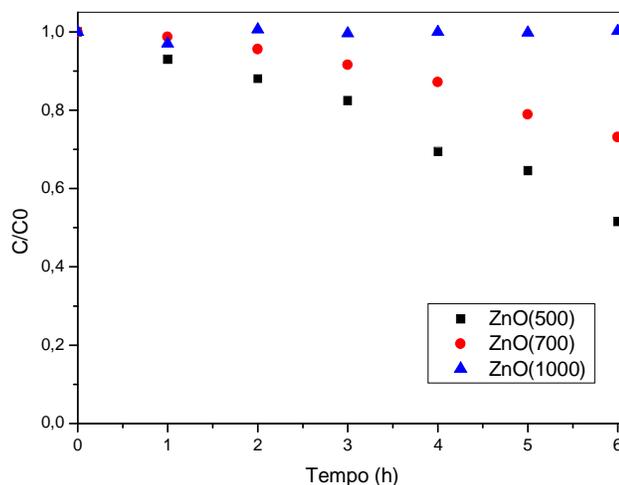


Figura 5.45 Degradação do efluente de celulose e papel empregando ZnO.

Para o catalisador calcinado a 1000°C, verificou-se que a diminuição da área superficial do catalisador e o aumento do tamanho de partícula (conforme verificado na análise textural e no MEV do ZnO) foram devidos ao crescimento do cristal e à sinterização do catalisador, fatos que possivelmente levaram esse catalisador a não apresentar atividade fotocatalítica, mesmo apresentando propriedades cristalográficas semelhantes e uma energia de “band gap” menor que a do ZnO(700) e ZnO(500).

Os resultados da degradação do efluente com o catalisador de pentóxido de nióbio estão apresentados na Figura 5.46, onde se observa que apenas o pentóxido de nióbio calcinado a 500°C apresentou uma pequena atividade fotocatalítica. Não foi notada uma grande redução dos compostos de lignina/clorolignina para o efluente quando tratado com o catalisador de pentóxido de nióbio.

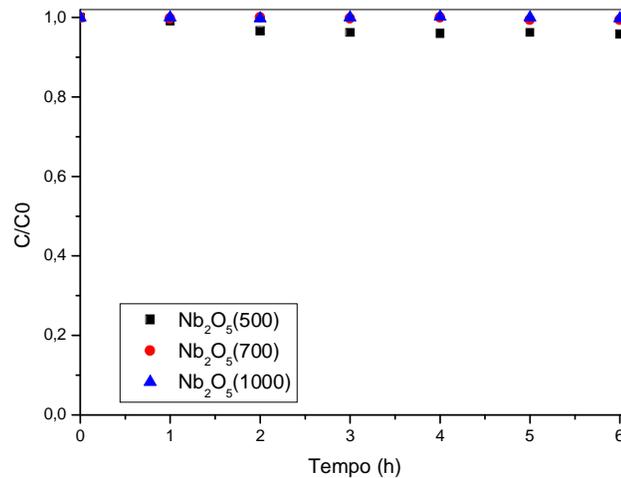


Figura 5.46 Degradação do efluente de celulose e papel empregando Nb₂O₅.

Com os resultados obtidos, foram modeladas cinéticas de redução dos compostos de lignina/cloroligninas no sistema fotocatalítico. Para todos os testes fotocatalíticos utilizando radiação de 125 W (UV), verificou-se que a degradação do efluente seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem segundo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, condizente com as cinéticas de degradação de compostos derivados de lignina encontradas por Amat *et al.* (2005). Os valores da velocidade específica de reação dos catalisadores que se ajustaram a cinética de primeira ordem, encontram-se na Tabela 5.15. A baixa degradação com Nb₂O₅ não levou a um bom ajuste da cinética de primeira ordem. O mesmo aconteceu com o ZnO(1000).

Tabela 5.15. Velocidade específica de reação dos testes empregando radiação de 125 W (UV) e os óxidos calcinados em diferentes temperaturas.

Catalisador	TiO ₂		ZnO	
	k _{ap} (h ⁻¹)	R ²	k _{ap} (h ⁻¹)	R ²
Temperatura de calcinação				
500°C	0,054	0,99	0,093	0,93
700°C	0,047	0,99	0,043	0,90
1000°C	0,001	0,91	-	-

O catalisador que apresentou o melhor desempenho entre os catalisadores calcinados a 500°C foi o ZnO, com uma velocidade específica de reação de 0,093 h⁻¹ e uma

redução de 38% da concentração de compostos de lignina/cloroligninas. O segundo catalisador mais eficiente foi o $\text{TiO}_2(500)$ que apresentou uma velocidade de reação de $0,054 \text{ h}^{-1}$ com uma redução de 28% da concentração de compostos de lignina/cloroligninas. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados por Gouvêa *et al.* (2000) e Santos (2007), cujos resultados mostraram uma atividade do ZnO superior à do TiO_2 na fotodegradação de corantes, sob radiação UV, e por Khodja *et al.* (2001) que verificaram maior atividade do ZnO em relação ao TiO_2 para a degradação de compostos fenólicos. Isso mostra que a atividade fotocatalítica depende também da afinidade entre o fotocatalisador e o efluente.

Um resumo dos resultados obtidos com os três óxidos calcinados em diferentes temperaturas sob radiação de 125 W (UV) pode ser visualizado na Figura 5.48.

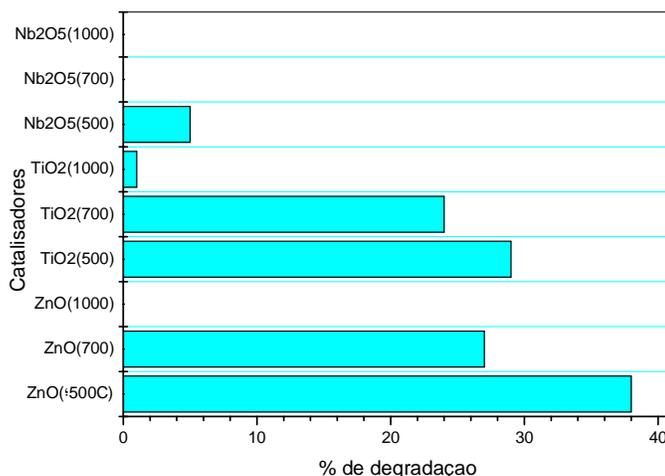


Figura 5.47. Redução da concentração de compostos de lignina/clorolignina no efluente utilizando radiação de 125 W (UV).

Com as mudanças morfológicas e óticas ocorridas nos catalisadores durante o tratamento térmico levou a uma diminuição da atividade fotocatalítica dos mesmos para a degradação dos compostos de lignina/clorolignina.

Como os catalisadores que apresentaram as maiores fotoatividades foram os calcinados a 500°C , os demais testes foram realizados com estes catalisadores, sempre calcinados a 500°C .

b) Influência da fonte de irradiação

Para se avaliar a influência da fonte de irradiação, foram realizados testes empregando lâmpada de luz negra (43 W (UV)) e lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (250 W (UV) e 250 W (VIS)), além dos testes já realizados com radiação de 125 W (UV).

Observa-se na Figura 5.48 a degradação do efluente de celulose e papel utilizando irradiação com lâmpada de luz negra (43 W (UV)). Fica evidente o fraco desempenho dos catalisadores.

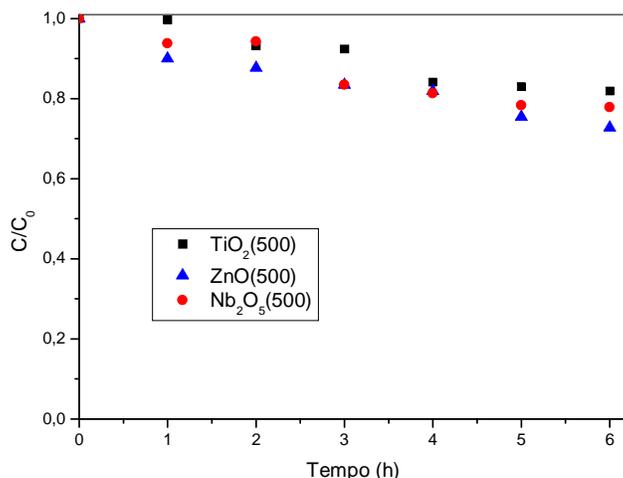


Figura 5.48. Degradação dos compostos de lignina/cloroligninas presentes no efluente utilizando radiação de 43 W (UV).

Observa-se que para o óxido de zinco e para o dióxido de titânio ocorreu uma perda na atividade fotocatalítica em relação à reação sob radiação de 125 W (UV). Já o pentóxido de nióbio teve um aumento na sua atividade fotocatalítica com a lâmpada de luz negra, reduzindo 23% dos compostos de lignina/clorolignina.

Na Figura 5.49 são apresentados os resultados de degradação dos compostos de lignina/cloroligninas obtidos com a fonte de radiação da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (UV). É possível notar um aumento da atividade de todos os catalisadores, evidenciando a necessidade de uma fonte de irradiação com uma alta potência.

A degradação dos compostos de lignina/clorolignina teve um ganho em relação aos testes utilizando radiação de 125 W (UV) e 43 W (UV) para os três óxidos avaliados. Novamente, o ZnO foi o mais fotoativo, seguido pelo Nb₂O₅ e TiO₂, que tiveram desempenho semelhante.

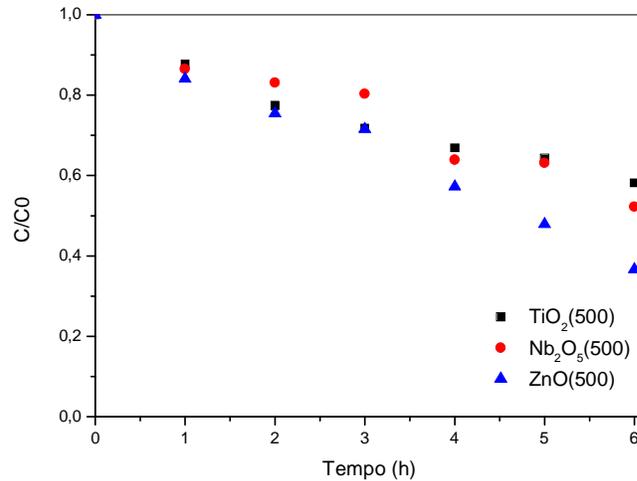


Figura 5.49. Degradação dos compostos de lignina/clorolignina presentes no efluente utilizando radiação de 250 W (UV).

Os resultados de degradação dos compostos de lignina/clorolignina empregando radiação de 250 W (VIS) estão apresentados na Figura 5.50.

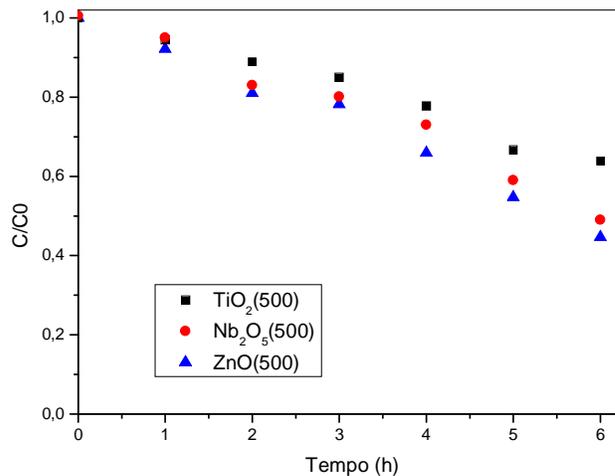


Figura 5.50. Degradação dos compostos de lignina/cloroligninas presentes no efluente utilizando radiação de 250 W (VIS).

Verifica-se que o óxido de zinco foi o catalisador que apresentou um melhor desempenho de redução da concentração dos compostos de lignina/clorolignina, seguido pelo pentóxido de nióbio e pelo dióxido de titânio.

Com os resultados obtidos empregando as diferentes fontes luminosas, foram modeladas cinéticas de redução dos compostos de lignina/clorolignina através da cinética

de pseudo-primeira ordem do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Os resultados de velocidade específica de reação estão apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16. Velocidade específica de reação do $\text{TiO}_2(500)$, $\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$ e $\text{ZnO}(500)$ com diferentes fontes de radiação.

Catalisador	$\text{TiO}_2(500)$		$\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$		$\text{ZnO}(500)$	
	$k_{\text{ap}} (\text{h}^{-1})$	R^2	$k_{\text{ap}} (\text{h}^{-1})$	R^2	$k_{\text{ap}} (\text{h}^{-1})$	R^2
125 W (UV)	0,054	0,99	-*	-*	0,093	0,93
43 W (UV)	0,035	0,93	0,047	0,93	0,055	0,95
250 W (UV)	0,095	0,95	0,100	0,95	0,150	0,97
250 W (VIS)	0,071	0,96	0,100	0,93	0,118	0,95

*os dados não se ajustaram à cinética de pseudo-primeira ordem.

Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com a radiação de 250 W (UV) (Tabela 5.16), na qual os catalisadores se apresentaram mais fotoativos. Com estes resultados verificou-se que a fonte de radiação influi significativamente no processo fotocatalítico. Para o dióxido de titânio e para o óxido de zinco, a radiação de 43 W (UV) apresentou uma menor atividade quando comparada com a de 125 W (UV), já para o pentóxido de nióbio observou-se um melhor atividade com a radiação de 43 W (UV) em comparação à de 125 W (UV).

Verifica-se que entre os catalisadores $\text{TiO}_2(500)$, $\text{ZnO}(500)$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$ o que apresentou melhor desempenho foi o óxido de zinco para a degradação dos compostos de lignina/clorolignina do efluente. Neste efluente estão presentes compostos derivados da lignina, os quais tem afinidade com meio básico (ALVES, 2011). A partir da análise de DPT de amônia, verificou-se que os catalisadores de ZnO e TiO_2 não apresentaram acidez, e pentóxido de nióbio apresentou-se com sítio ácido. Esta característica levou a um melhor desempenho do óxido de zinco em relação ao $\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$, pois segundo Martins *et al.* (2004) o óxido de zinco tem disponíveis sítios básicos, levando assim a uma melhor interação entre os componentes do efluente e o catalisador.

As porcentagens de degradação obtidas nos testes fotocatalíticos estão apresentadas na Tabela 5.17. Os melhores resultados foram obtidos para a potência de 250W. Devido a isso para os testes com os catalisadores impregnados com ferro e prata foram escolhidas as fontes de radiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (UV) e 250 W (VIS).

Tabela 5.17. Degradação de compostos lignina/clorolignina.

Catalisador	Fonte de radiação			
	125W (UV) (%)	43W(UV) (%)	250W(UV) (%)	250W (VIS) (%)
TiO ₂ (500)	29	22	42	36
ZnO(500)	47	27	63	55
Nb ₂ O ₅ (500)	4	18	48	51

Para o acompanhamento da degradação do efluente nos próximos testes foram avaliados os parâmetros de redução de DQO e de cor real do efluente ao invés de redução de lignina/clorolignina, pois para o lançamento do efluente no corpo receptor é necessário atender os valores de legislação para DQO e cor real.

c) Influência da adição de óxidos metálicos aos semicondutores

Observa-se na Figura 5.51 os resultados obtidos para redução de cor e de DQO do efluente de celulose e papel utilizando os catalisadores TiO₂(500), Ag₂O/TiO₂ e Fe₂O₃/TiO₂.

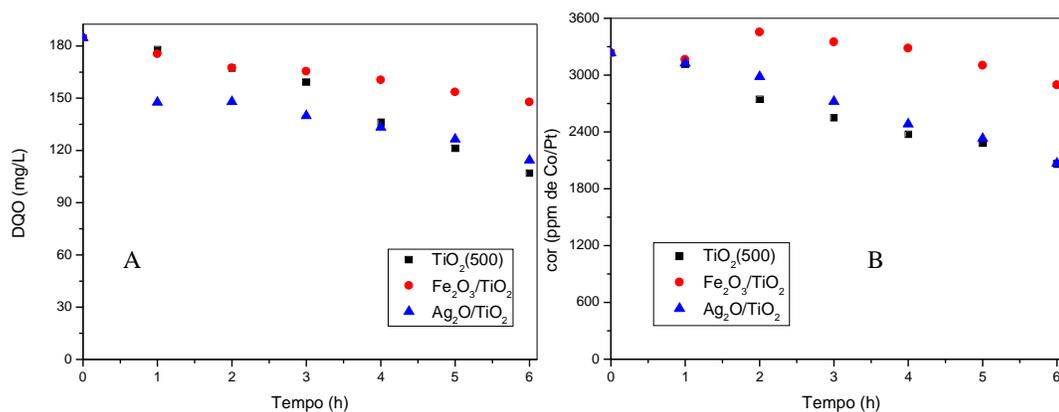


Figura 5.51. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores à base de TiO₂ e radiação de 250 W (UV).

Com o TiO₂(500), foram alcançados 42% de redução de DQO e 53% de redução na coloração do efluente. Estes resultados estão próximos ao encontrado por Kumar *et al.* (2011b) que obtiveram aproximadamente 48% de redução de DQO e 65% de redução de

cor de um efluente industrial de fábrica integrada de celulose e papel utilizando dióxido de titânio sob radiação ultravioleta.

Verifica-se que a impregnação de ferro e prata ao TiO_2 não levou a um ganho efetivo na atividade fotocatalítica deste catalisador (Figura 5.51), pelo contrário a adição de ferro foi prejudicial, tanto em termos da redução de DQO (apenas 20%) quanto de cor (apenas 36%). A adição de prata ao TiO_2 favoreceu a redução de DQO nas primeiras 3 h de irradiação, após este período sua atividade foi similar à do TiO_2 puro. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e TiO_2 tiveram comportamento semelhante em relação à redução de cor.

A cor do efluente diminuiu durante os testes com $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e TiO_2 , mas com o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ocorreu um aumento da cor depois de uma hora de teste e esta começou a reduzir novamente após a segunda hora. O mesmo comportamento foi observado por Peralta-Zamora *et al.* (1998), que afirmaram que este comportamento é devido à possibilidade de que, com as transformações fotoquímicas ocorridas durante a reação, se forme um intermediário com radicais cromóforos, levando ao aumento da cor do efluente num primeiro instante, para depois com a degradação deste intermediário ocorrer a redução dessa cor, enquanto se verifica uma contínua redução de DQO durante todo o teste fotocatalítico.

Os resultados de redução de DQO e de cor utilizando os catalisadores Nb_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e radiação de 250 W (UV) estão apresentados na Figura 5.52.

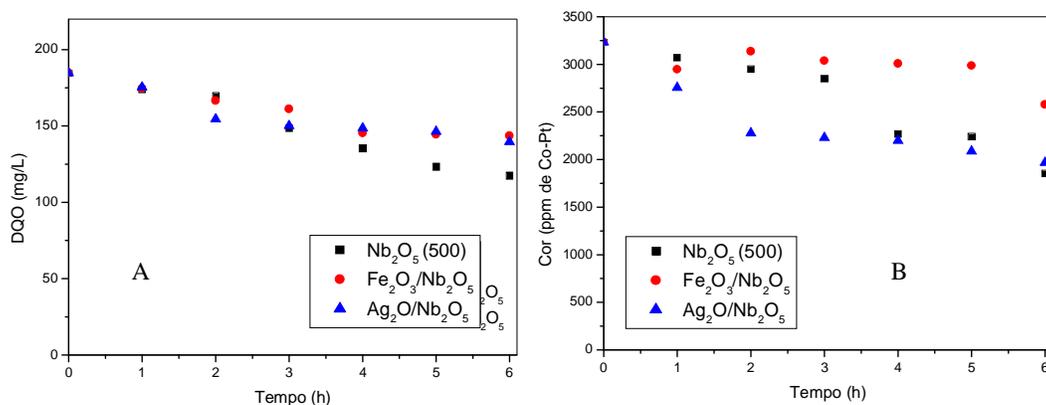


Figura 5.52. Redução de DQO(A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores à base de Nb_2O_5 e radiação de 250 W (UV).

Para os testes com o pentóxido de nióbio, verifica-se que o $\text{Nb}_2\text{O}_5(500)$ continuou sendo o fotocatalisador mais ativo em termos da redução de DQO, já em relação à redução de cor do efluente o Nb_2O_5 impregnado com prata teve um melhor desempenho ao longo

do tempo reacional, principalmente nas duas primeiras horas. Gao *et al.* (2011) verificaram que a adição de 1% de prata ao pentóxido de nióbio levou a um aumento na atividade fotocatalítica do mesmo para a degradação de um corante.

Os resultados da redução de cor e de DQO do efluente utilizando os catalisadores ZnO, Ag₂O/ZnO e Fe₂O₃/ZnO estão apresentados na Figura 5.53.

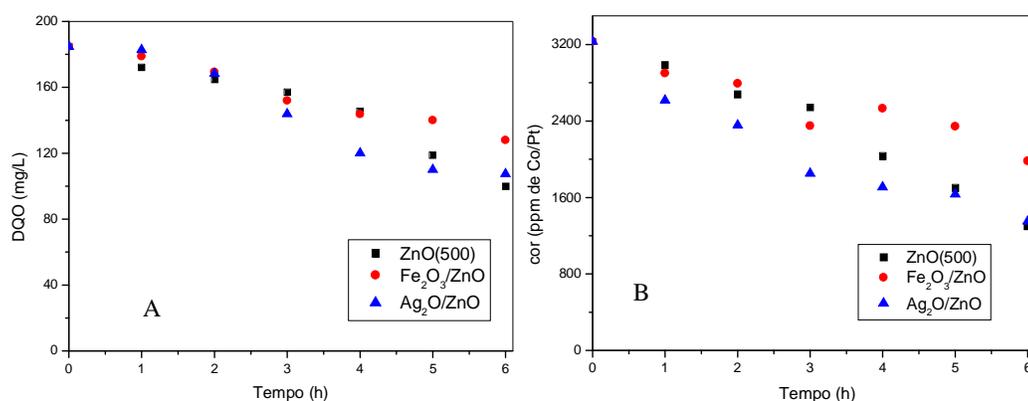


Figura 5.53. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores a base de ZnO e radiação de 250 W (UV).

A redução de DQO foi de 46% utilizando o ZnO(500), 31% utilizando o Fe₂O₃/ZnO e de 42% utilizando o Ag₂O/ZnO. Como pode ser observado, a adição de ferro também não levou a um aumento na atividade fotocatalítica do zinco, já a adição de prata levou a um melhor desempenho deste catalisador, principalmente em relação à redução de cor (Figura 5.53.B).

Ohnishi *et al.* (1989), em seus estudos com dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de ferro, verificaram que o Fe₂O₃ apresentou atividade nula para a degradação da lignina, e que o óxido de zinco teve uma melhor performance em comparação ao dióxido de titânio, utilizando radiação ultravioleta.

Em muitos estudos (HUNG *et al.*, 2001; WONG e CHU, 2003; CHANG *et al.*, 2004), a redução da demanda química de oxigênio e da coloração foram propostas e seguiram o mecanismo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood. Seguindo estes estudos e a partir dos dados experimentais foram modeladas as cinéticas de redução de DQO e redução de cor do efluente como uma reação de pseudo-primeira ordem.

Os valores da velocidade específica para redução de DQO e de cor dos diferentes catalisadores (puros e impregnados) utilizando radiação de 250 W (UV) estão apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 Velocidade específica de reação utilizando radiação de 250 W (UV) e os diferentes catalisadores (puros e impregnados).

Catalisador	$k_{apDQO}(h^{-1})^*$	R^2	$k_{apCor}(h^{-1})^{**}$	R^2
TiO ₂ (500)	0,080	0,92	0,074	0,98
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	0,037	0,97	0,042	0,94
Ag ₂ O/TiO ₂	-	****	0,066	0,96
Nb ₂ O ₅ (500)	0,075	0,97	0,079	0,90
Fe ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	0,048	0,94	-	****
Ag ₂ O/Nb ₂ O ₅	-	****	-	****
ZnO(500)	-	****	0,128	0,92
Fe ₂ O ₃ /ZnO	0,059	0,97	-	****
Ag ₂ O/ZnO	0,093	0,93	0,150	0,95

* k_{apDQO} – Velocidade específica de redução de DQO do efluente;

** k_{apCor} – Velocidade específica de redução de cor do efluente.

*** os dados não se ajustaram à cinética de pseudo-primeira ordem.

A adição de óxidos metálicos ao catalisador geralmente leva a uma melhora na atividade catalítica do mesmo, pois inibe o processo de recombinação elétron-lacuna, favorecendo assim o processo fotocatalítico. Este comportamento foi verificado por diversos autores como Wang *et al.* (2006), Vu *et al.* (2010), Gao *et al.* (2011), Welderfael *et al.* (2013), dentre outros. Neste trabalho para os óxidos impregnados com prata, verificou-se que houve um aumento na atividade catalítica dos catalisadores Ag₂O/ZnO e Ag₂O/TiO₂ em termos da redução de DQO. Já para o Ag₂O/Nb₂O₅, verificou-se uma diminuição na atividade fotocatalítica do mesmo, mostrando que nem sempre a adição de um metal ao óxido semicondutor leva a um melhor desempenho do catalisador. Este comportamento deve-se ao fato do Ag₂O/Nb₂O₅, ter tido uma acidez maior que seu precursor levando a uma menor interação entre o catalisador e o efluente comparado com o Nb₂O₅ puro.

Em todos os catalisadores impregnados, ocorreu um aumento da área superficial do óxido semicondutor em relação ao não impregnado, aumentado assim a quantidade disponível de sítios ativos para o processo fotocatalítico, mas verificou-se que mesmo com uma área superficial maior os catalisadores impregnados com o óxido de ferro não apresentaram uma atividade elevada. Isto ocorreu devido ao fato de todos os catalisadores impregnados com ferro terem tido aumento na quantidade de sítios ácidos em sua

superfície quando comparados com os óxidos puros, e esta característica pode ter levado a uma diminuição da interação entre os compostos de lignina do efluente e o catalisador, diminuindo assim sua atividade catalítica.

Além da afinidade do efluente com os sítios básicos, outra razão para o menor desempenho dos óxidos promovidos pode ser explicada por Wang *et al.* (2006) e Vu *et al.* (2010), que verificaram que para a adição de metais favorecer o processo fotocatalítico existe um limite máximo do teor impregnado no óxido semicondutor, o qual é dependente do metal e do semicondutor a ser impregnado. Como não foi estudada a variação da concentração de metais nos óxidos, o catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e os catalisadores impregnados com ferro podem ter tido uma dosagem de metal superior à ideal, ocorrendo assim uma maior recombinação do par elétron-lacuna levando a uma atividade inferior à do óxido puro.

Em relação à redução de cor do efluente, verificou-se que o catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ foi o catalisador mais eficiente com uma velocidade específica aparente de redução de cor de $0,150 \text{ h}^{-1}$, seguido do $\text{ZnO}(500)$ com uma velocidade específica de redução de $0,128 \text{ h}^{-1}$ (Tabela 5.16). O pentóxido de nióbio e o dióxido de titânio apresentaram resultados semelhantes.

Para a redução de cor, o mesmo comportamento foi encontrado com os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, demonstrando que a adição de ferro ao catalisador pode ter modificado o mecanismo reacional, levando à formação de um composto mais cromóforo durante a reação fotocatalítica, quando irradiado com lâmpada de 250 W (UV). Para estes catalisadores não foi possível fazer o ajuste cinético ao mecanismo de primeira ordem.

Os resultados de redução de DQO e de cor do efluente utilizando os catalisadores de ZnO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ e radiação de 250 W (VIS) estão apresentados na Figura 5.54. Observa-se que o catalisador que teve maior eficiência no processo, principalmente em relação à redução de DQO, foi o óxido de zinco impregnado com prata que levou a uma redução de 66% de DQO, enquanto o $\text{ZnO}(500)$ acarretou uma redução de DQO de 59% e o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, de 42%.

Verifica-se que a utilização da lâmpada de vapor de mercúrio emitindo preferencialmente radiação visível levou a uma melhora no processo fotocatalítico com os catalisadores impregnados em relação à radiação UV, isso se deve ao fato da adição de prata ter levado a um deslocamento da absorção de luz pelo catalisador para a radiação visível (conforme verificado na análise fotoacústica). O melhor resultado com a prata pode

ser explicado devido à adição de prata modificar as propriedades estruturais do catalisador, como foi observado nas análises de caracterização deste material.

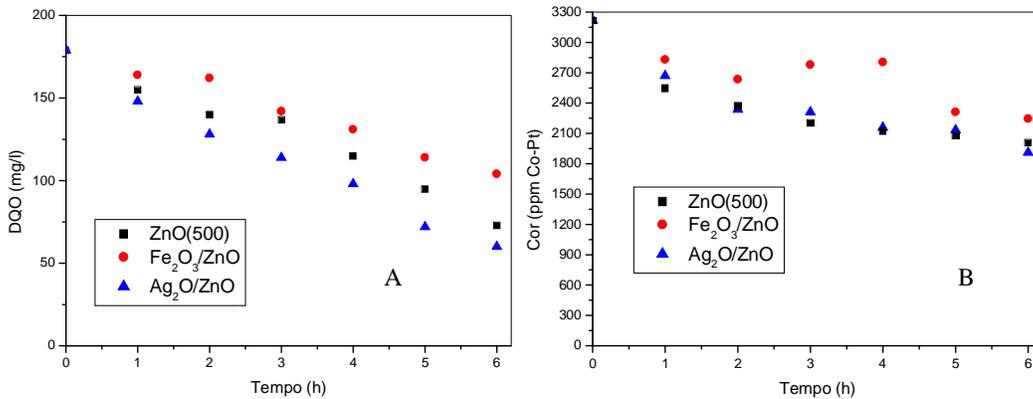


Figura 5.54. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente com os catalisadores de ZnO e radiação de 250 W (VIS).

Apesar da adição de ferro também aumentar o comprimento de onda de absorção de radiação, o mesmo não se mostrou mais eficiente que o ZnO e o Ag₂O/ZnO na degradação fotocatalítica do efluente de celulose e papel.

Os resultados de redução de DQO e de cor do efluente utilizando os catalisadores TiO₂, Fe₂O₃/TiO₂ e Ag₂O/TiO₂ e radiação de 250 W Vis estão apresentados na Figura 5.55. Verifica-se que o catalisador impregnado com óxido de ferro foi o menos ativo tanto em relação à redução de cor quanto de DQO. Novamente, a adição de prata favoreceu a degradação do efluente de celulose e papel, seguido pelo dióxido de titânio puro.

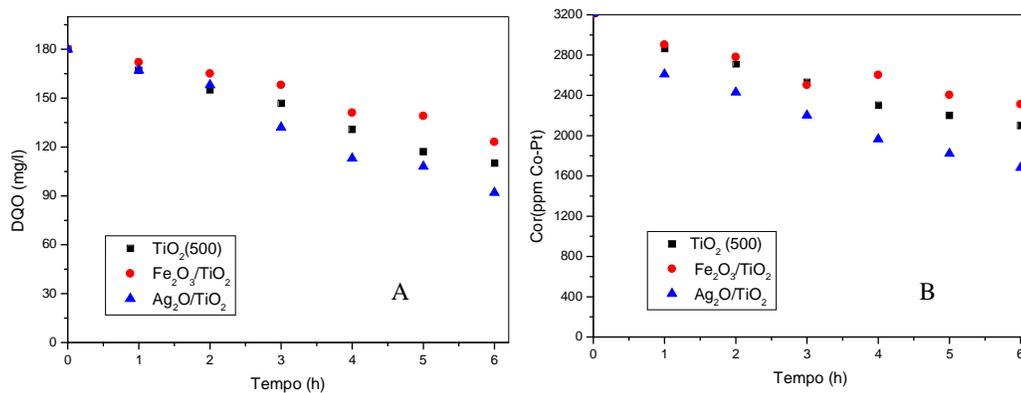


Figura 5.55. Redução de DQO(A) e de cor (B) do efluente com os catalisadores de TiO₂ e radiação de 250 W (VIS).

A redução de DQO, utilizando radiação de 250 W (VIS), foi de 39% com o $\text{TiO}_2(500)$, 32% com o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e 49% com o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Observa-se que a mudança de radiação acarretou em uma maior atividade para os catalisadores impregnados, evidenciando que o processo de dopagem faz com que os catalisadores possam ser ativados por radiação visível permitindo, assim, a utilização de radiação solar. Já para o óxido puro, a radiação ultravioleta mostrou-se mais eficiente.

Os resultados obtidos com os catalisadores à base de Nb_2O_5 e radiação de 250 W VIS estão apresentados na Figura 5.56.

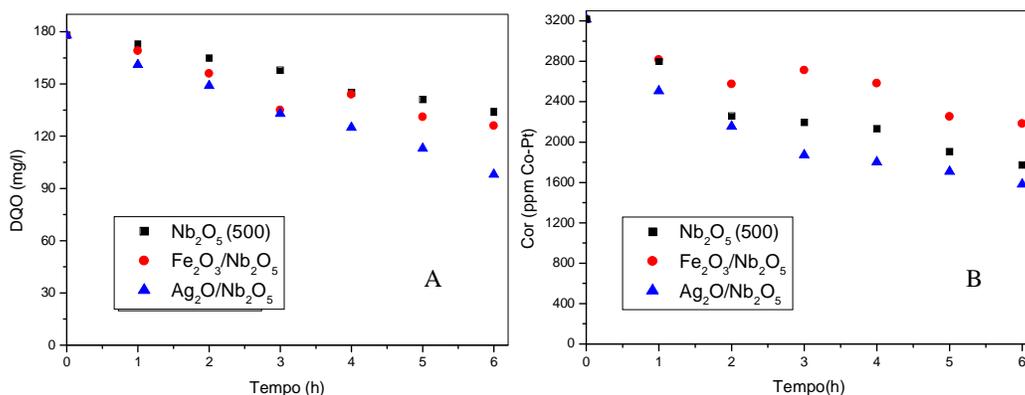


Figura 5.56. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente com os catalisadores de pentóxido de nióbio e radiação de 250 W (VIS).

Para o pentóxido de nióbio, verifica-se que tanto o catalisador impregnado com ferro quanto o com prata tiveram um desempenho melhor para a redução de DQO do efluente que o pentóxido de nióbio puro. Já em relação à redução de cor, o mesmo comportamento não foi verificado, com o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ houve uma menor redução de cor em comparação ao Nb_2O_5 . Isso se deve ao fato que durante a quebra das moléculas derivadas da lignina pode ocorrer a formação de intermediários com radicais cromóforos, levando a um aumento da cor real do efluente, a qual posteriormente foi reduzida (YEBER *et al.*, 2000).

Observa-se que a formação desses intermediários cromóforos se inicia após 3 h de reação quando utilizados os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, já para o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ esse intermediário forma-se anteriormente, a partir da segunda hora de reação, quando empregada radiação visível. Com a radiação ultravioleta, esse comportamento se inverte, o intermediário é formado a partir da 3ª hora com o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e a partir da segunda hora com os outros dois catalisadores.

As velocidades específicas de reação obtidas para todos os catalisadores empregando radiação de 250 W (VIS) encontram-se na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 Velocidade específica de reação utilizando radiação de 250 W (VIS).

Catalisador	$k_{apDQO}(h^{-1})^*$	R^2	$k_{apCor}(h^{-1})^{**}$	R^2
TiO ₂ (500)	0,079	0,99	0,076	0,97
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	0,056	0,95	-	-
Ag ₂ O/TiO ₂	0,106	0,97	0,116	0,95
Nb ₂ O ₅ (500)	0,046	0,98	-	***
Fe ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	0,061	0,90	-	***
Ag ₂ O/Nb ₂ O ₅	0,094	0,99	-	***
ZnO(500)	0,129	0,94	-	***
Fe ₂ O ₃ /ZnO	0,085	0,97	-	***
Ag ₂ O/ZnO	0,172	0,98	-	***

* k_{apDQO} – Velocidade específica de redução da DQO do efluente;

** k_{apCor} – Velocidade específica de redução da cor do efluente.

*** os dados não se ajustaram à cinética de primeira ordem.

Observando as Tabelas 5.18 e 5.19, verifica-se que o dióxido de titânio não teve uma grande variação no valor da velocidade específica com a mudança de radiação ultravioleta para visível (0,080 h⁻¹ para 0,079 h⁻¹). O pentóxido de nióbio teve uma redução de 38% em sua atividade fotocatalítica quando utilizada a radiação visível.

A utilização de radiação visível foi mais efetiva para redução de DQO para todos os catalisadores impregnados, isto é devido ao deslocamento do espectro de absorção do catalisador para a região visível. Vu *et al.* (2010) obtiveram melhores resultados de degradação do p-xileno com catalisadores dopados sob radiação visível.

Os valores finais obtidos para a degradação de DQO e cor, tanto para radiação visível quanto para ultravioleta, após 6h de reação estão apresentados na Tabela 5.20.

O mesmo comportamento verificado com a DQO não foi observado para todos os catalisadores na redução de cor, o óxido de zinco tanto puro quanto impregnado apresentou uma redução de cor inferior sob radiação visível em relação à radiação ultravioleta. Isto se deve à formação de diferentes intermediários com radicais cromóforos durante a reação.

Tabela 5.20 Valores de DQO e Cor após 6h de reação

Catalisador	Fonte de radiação			
	250W (UV)		250W (VIS)	
	DQO* (mg/L)	Cor** (ppm Co-Pt)	DQO* (mg/L)	Cor** (ppm Co-Pt)
TiO ₂ (500)	106	2064	110	2101
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	147	2895	123	2311
Ag ₂ O/TiO ₂	114	2069	92	1682
Nb ₂ O ₅ (500)	117	1854	134	1774
Fe ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	143	2577	126	2182
Ag ₂ O/Nb ₂ O ₅	140	1967	98	1581
ZnO(500)	99	1301	73	2010
Fe ₂ O ₃ /ZnO	127	1982	104	2244
Ag ₂ O/ZnO	107	1350	60	1912

* Valor inicial 184mg/L; ** Valor inicial 3220 ppm de Co-Pt

d) Testes com catalisadores suportados.

Para o TiO₂ suportado em esferas de vidro e zeólita NaX foram realizados testes com radiação de 250 W (UV) apenas, pois o dióxido de titânio apresentou um melhor desempenho neste tipo de radiação. Os resultados de redução de DQO e de cor do efluente encontram-se na Figura 5.57. Foi realizado também teste com o TiO₂ sintetizado, mas sem estar suportado, chamado de “livre”, para verificar o efeito do suporte.

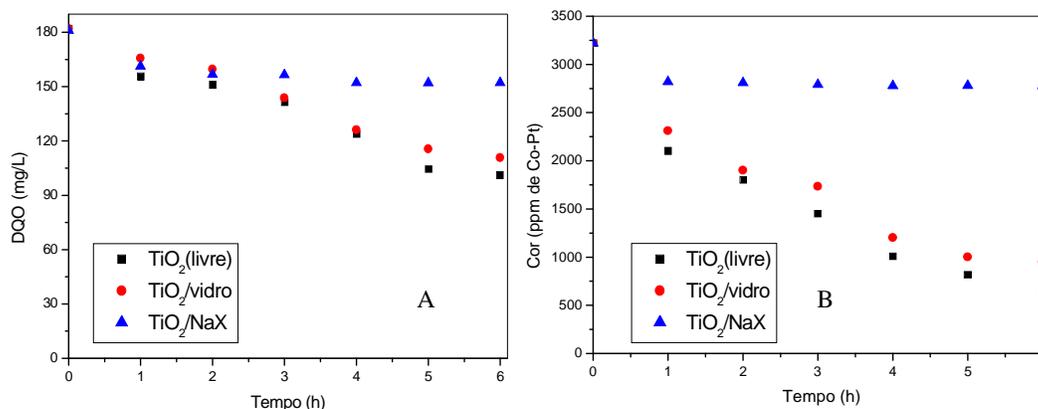


Figura 5.57. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente empregando os catalisadores suportados e radiação de 250 W (UV).

O TiO₂ (livre) apresentou redução de 45% de DQO e 80% de cor, seguido pelo TiO₂/vidro com 39% e 70% de redução de DQO e cor, respectivamente. O TiO₂/NaX apresentou atividade fotocatalítica apenas na primeira hora de reação, com 16% de redução de DQO e 13% de redução de cor.

Em relação aos catalisadores suportados, o TiO₂/vidro teve uma eficiência maior que o TiO₂/NaX, isso se deve a dois fatores: (1) durante a realização dos testes ocorreu o desprendimento de dióxido de titânio das esferas de vidro, levando a um comportamento muito próximo ao do dióxido de titânio em suspensão e (2) o TiO₂/vidro apresentou as fases cristalográficas rutilo e anatase (conforme análise de DRX) na proporção de 45% de rutilo para 55% de anatase. Segundo Kafizas *et al.* (2012), essa sinergia entre rutilo e anatase é positiva entre as composições de 29% a 83% de rutilo no catalisador. Essa combinação de fases levou a um melhor desempenho fotocatalítico, devido à redução da recombinação do par elétron-lacuna (Li *et al.*, 2009).

Os valores da constante de velocidade específica para os testes empregando os catalisadores suportados e radiação de 250 W (UV) estão apresentados na Tabela 5.21. Como pode ser verificado, apenas o TiO₂(livre) apresentou ajuste cinético segundo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem. Apesar do TiO₂/vidro ter apresentado comportamento semelhante ao do TiO₂, não foi possível fazer o ajuste dos dados experimentais.

Tabela 5.21 Velocidade específica de reação para oTiO₂ suportado em esferas de vidro e zeólita NaX sob radiação de 250 W (UV).

Catalisador	$k_{apDQO}(h^{-1})^*$	R ²	$k_{apCor}(h^{-1})^{**}$	R ²
TiO ₂ (livre)	0,101	0,96	0,275	0,98
TiO ₂ /vidro	0,086	0,87 ^{***}	0,223	0,95
TiO ₂ /NaX	-	- ^{***}	-	- ^{***}

* k_{apDQO} – Velocidade específica de redução da DQO do efluente;

** k_{apCor} – Velocidade específica de redução da cor do efluente.

*** os dados não se ajustaram à cinética de primeira ordem.

Na tabela 5.22 estão apresentados os resultados finais obtidos com os catalisadores sintetizados. O catalisador sintetizado TiO₂(livre) apresentou um melhor desempenho que o catalisador comercial TiO₂(500) esse fato se deve principalmente às características morfológicas diferentes. O catalisador sintetizado apresentou as duas fases cristalinas

anatase e rutilo, e uma alta área superficial ($103 \text{ cm}^2/\text{g}$). O catalisador comercial apresentou apenas a fase anatase e baixa área superficial ($9 \text{ cm}^2/\text{g}$) comparado ao sintetizado. Em termos de redução de cor o catalisador sintetizado TiO_2 (livre) foi o que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico reduzindo 80% da coloração. Esses resultados evidenciam a necessidade de síntese de um catalisador com maior porosidade para um melhor desempenho.

Tabela 5.22 Valores de DQO e Cor após 6h de reação, influência do suporte, sob radiação de 250 W (UV).

Catalisador	DQO* (mg/L)	Cor** (ppm de Co-Pt)
TiO_2 (livre)	95	650
TiO_2 /vidro	101	950
TiO_2 /NaX	152	2775

* Valor inicial 184mg/L; ** Valor inicial 3220 ppm de Co-Pt

5.2.2. Reator batelada com reciclo

Após os testes em reator batelada foram realizados testes com os catalisadores $\text{TiO}_2(500)$, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em reator batelada com reciclo, utilizando radiação de 250 W (UV e VIS). Os resultados de redução de DQO e de cor sob radiação de 250 W, UV e VIS, estão apresentados nas Figuras 5.58 e 5.59, respectivamente.

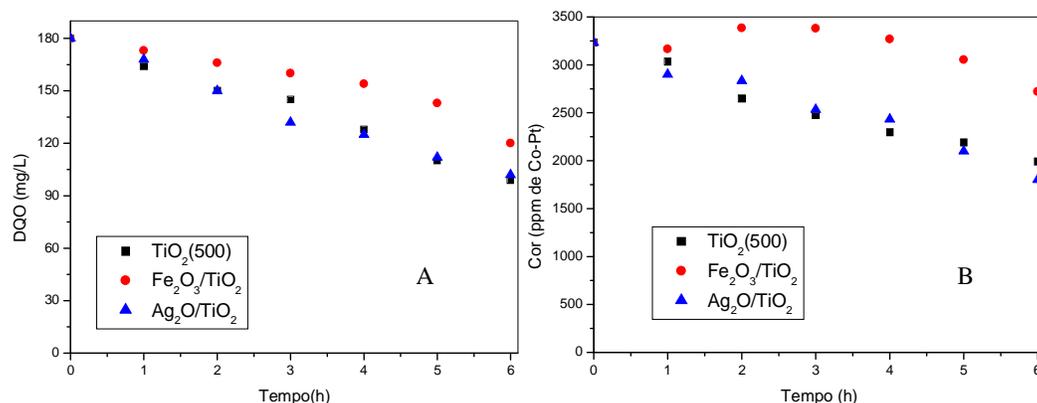


Figura 5.58. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente em reator batelada com 100% de reciclo e radiação de 250 W (UV).

Nos testes em reator batelada com 100% de reciclo, observa-se que o catalisador impregnado com prata apresentou desempenho semelhante ao do dióxido de titânio puro,

com uma redução de 46% e 43% de DQO para o $\text{TiO}_2(500)$ e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, respectivamente. Já o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ reduziu apenas 15% da DQO inicial do efluente (Figura 5.58.A).

Em relação à cor, observa-se na Figura 5.58.B, que o catalisador impregnado com prata apresentou elevada fotoatividade, com 44% de redução de cor contra 39% de redução de cor utilizando o $\text{TiO}_2(500)$. O menos eficiente foi o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com apenas 15% de redução na coloração do efluente, possivelmente devido à formação de intermediários ativos a partir de uma hora de reação.

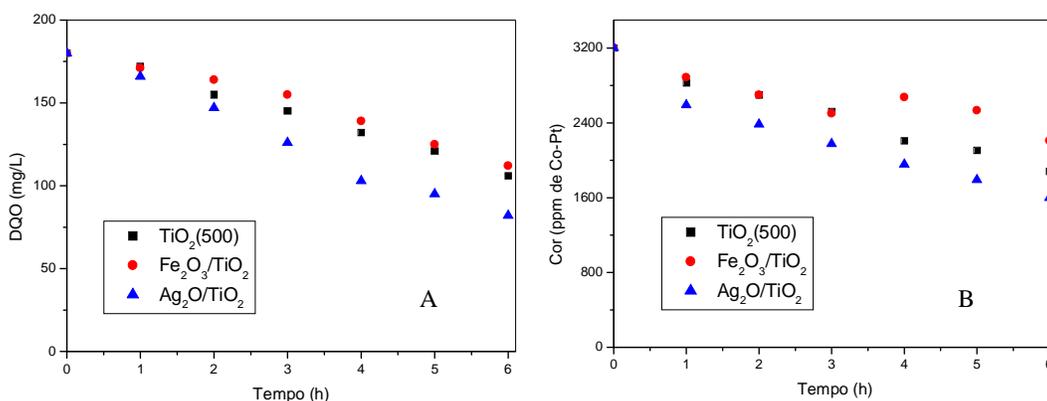


Figura 5.59. Redução de DQO (A) e de cor (B) do efluente em reator contínuo com reciclo total e radiação de 250 W (VIS).

Observa-se que o dióxido de titânio impregnado com prata levou a uma redução de 54% de DQO e 50% de cor do efluente quando utilizada a radiação visível (Figura 5.59), aumentando a sua eficiência em relação à radiação ultravioleta (Figura 5.58). O mesmo comportamento pode ser verificado com o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, que promoveu uma redução de 38% e 31% de DQO e cor, respectivamente. A eficiência do $\text{TiO}_2(500)$ em relação à redução de DQO diminuiu quando se trabalhou com radiação visível, obtendo-se 41% de redução de DQO, mas em relação à coloração do efluente praticamente não houve alteração em comparação à radiação ultravioleta, verificando-se 40% de redução de cor para o $\text{TiO}_2(500)$ (Figura 5.59).

Com os dados experimentais obtidos foram feitos os ajustes das curvas cinéticas dos testes em reator batelada com reciclo, segundo o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, os quais se encontram na Tabela 5.23.

Observa-se, a partir dos dados das Tabelas 5.23 e 5.19 e 5.20, que a utilização do reator batelada com reciclo total levou a um aumento nas velocidades específicas de

redução de DQO com todos os catalisadores. Isto se deve principalmente à melhor homogeneização do meio reacional com o reciclo.

Observa-se na Tabela 5.24 que a utilização do reciclo no reator batelada levou a uma melhoria tanto para redução da DQO quanto para a redução da cor, mostrando que a agitação do meio reacional é um fator que influi de forma positiva na eficiência do processo, isso porque com uma agitação mais efetiva o catalisador fica com toda sua superfície disponível para a reação.

Tabela 5.23. Velocidade específica para as reações em reator batelada com reciclo.

Radiação	Catalisador	$k_{apDQO}(h^{-1})^*$	R^2	$k_{apCor}(h^{-1})^{**}$	R^2
250 W (UV)	TiO ₂ (500)	0,093	0,97	0,082	0,98
	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	-	-***	-	-***
	Ag ₂ O/TiO ₂	0,096	0,99	0,087	0,95
250 W (VIS)	TiO ₂ (500)	0,081	0,96	-	-***
	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	0,070	0,94	0,058	0,98
	Ag ₂ O/TiO ₂	0,128	0,98	0,121	0,95

* k_{apDQO} – Velocidade específica de redução da DQO do efluente;

** k_{apCor} – Velocidade específica de redução da cor do efluente.

*** os dados não se ajustaram à cinética de primeira ordem.

Tabela 5.24. Valores de DQO e Cor após 6h de reação: influência do reator.

Radiação	Catalisador	Batelada com reciclo		Batelada	
		DQO	Cor	DQO	Cor
250 W (UV)	TiO ₂ (500)	99	1993	106	2064
	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	120	2721	147	2895
	Ag ₂ O/TiO ₂	102	1802	114	2069
250 W (VIS)	TiO ₂ (500)	106	1883	110	2101
	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	112	2209	123	2311
	Ag ₂ O/TiO ₂	82	1598	92	1682

* Valor inicial 184mg/L; ** Valor inicial 3220 ppm de Co-Pt

O corpo receptor em que este efluente é descartado tem como características uma DQO de 7 mg/L e uma coloração de 233 ppm de Co-Pt. Apesar de estas serem as características do rio, os padrões de lançamento exigidos pela legislação vigente, são DQO

inferior a 300 mg/L e cor que não altere as características físicas e químicas do corpo receptor.

Em todos os testes realizados, verificou-se que a DQO e a coloração do efluente diminuíram, chegando a uma DQO de 60 mg/L, valor abaixo do estipulado pela legislação, portanto o efluente se enquadra na legislação para ser lançado em recursos hídricos, não precisando de um pós-tratamento para o descarte do mesmo.

A menor redução de coloração obtida está ainda muito superior à do corpo receptor, mas, com o valor de 650 ppm de Co-Pt, já não se tem alterações nos aspectos físicos do mesmo, devido à alta vazão do rio em questão (Oliveira*, 2014).

Uma alternativa ao descarte deste efluente é a sua reutilização na fábrica. Para que isto ocorra a DQO não deve ser superior a 50 mg/L e devem ser removidos os sais residuais contidos no mesmo (Pesch**, 2014), por isso seria necessário ainda outro tratamento para diminuir a DQO e retirar estes sais; uma alternativa seria a adsorção.

*OLIVEIRA, V., 2014; Eng. Químico;

**PESCH; L.R., 2014; Eng. Mecânico;

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A fotocatalise heterogênea mostrou-se eficiente como um tratamento final para o efluente da indústria de celulose e papel.

A partir da análise textural, verificou-se que o tratamento térmico levou a modificações nas propriedades texturais dos catalisadores, principalmente em relação às suas áreas superficiais, que foram reduzidas com o aumento da temperatura de calcinação, e que a impregnação de ferro e prata nos óxidos semicondutores ocasionou um aumento na área superficial dos óxidos.

Foi determinado, por DRX, em que estrutura cristalina cada catalisador se encontrava, sendo que dióxido de titânio calcinado a 500°C e 700°C apresentaram-se na fase anatase e que ocorreu mudança de fase de anatase para rutilo quando o TiO_2 foi calcinado a 1000°C. O tratamento térmico também ocasionou transformação de fase no catalisador Nb_2O_5 , passando de ortorrômbico (quando calcinado a 500°C) para hexagonal (a 700°C) e monoclinico (a 1000°C). Já o óxido de zinco não apresentou mudanças em sua fase cristalina durante a calcinação.

A partir dos difratogramas também, verificou-se que os catalisadores impregnados apresentaram os picos característicos dos óxidos semicondutores, com exceção do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ que se mostrou amorfo. Porém identificou-se apenas um pico referente à prata no catalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$, não sendo possível visualizar picos referentes à prata ou ferro nos outros catalisadores. Já para os catalisadores suportados, observou-se que o TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel junto com as esferas de vidro apresentou uma mistura de fases (anatase, rutilo e brookite) em sua estrutura cristalina. O TiO_2 sintetizado juntamente com a zeólita NaX apresentou apenas as fases cristalinas anatase e brookite.

Na microscopia eletrônica de varredura, observou-se que os catalisadores ZnO e TiO_2 apresentaram uma maior uniformidade do que o catalisador de Nb_2O_5 e que todos os catalisadores apresentaram-se porosos.

Verificou-se que com o aumento da temperatura de calcinação houve uma diminuição no valor de “band gap” dos catalisadores. A adição de ferro ou prata também diminuiu o valor de “band gap” dos catalisadores, sendo que a adição de prata ao

pentóxido de nióbio e ao óxido de zinco deslocou o espectro de absorção destes catalisadores para a região da radiação visível.

Nas análises de DTP de amônia verificou-se que a adição de ferro aos óxidos levou a um aumento da quantidade de sítios ácidos para o pentóxido de nióbio, e ao surgimento de sítios ácidos para o óxido de zinco e dióxido de titânio.

Nos testes fotocatalíticos para determinação da melhor temperatura de calcinação, verificou-se que a temperatura que acarretou em uma maior atividade foi a de 500°C para os três óxidos puros.

A partir dos testes de influência da fonte luminosa, foi possível observar que tanto o tipo de radiação (UV ou VIS) quanto à potência proporcionaram comportamentos diferentes dos óxidos frente à degradação do efluente, sendo que a combinação: potência e tipo de radiação mais efetiva foram 250 W VIS.

Nos testes com os catalisadores impregnados, verificou-se que os catalisadores impregnados com prata tiveram maior eficiência que os óxidos puros e que os catalisadores impregnados com ferro, sendo que os impregnados com ferro levaram a uma redução na eficiência do processo fotocatalítico em relação à redução de DQO e cor do efluente da indústria de celulose e papel, devido provavelmente a sua característica de sítios ácidos.

O catalisador, dentre os comerciais e impregnados, que teve o melhor desempenho no sistema batelada foi o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ que proporcionou uma redução de 66% da DQO e de 40% na coloração submetido à radiação 250 W VIS.

O dióxido de titânio sintetizado apresentou desempenho superior ao comercial tanto para redução de DQO quanto para redução de Cor.

Em relação aos testes em reator batelada com reciclo, foi verificada uma melhora no processo fotocatalítico em relação ao processo em batelada, devido a uma melhor homogeneização do meio reacional. Neste sistema, o catalisador que se apresentou mais foto-ativo foi o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sob radiação de 250 W (VIS).

Com a adição de uma etapa de pós-tratamento ao fotocatalítico, como por exemplo de adsorção, o efluente poderia apresentar características de ser reutilizado na planta, diminuindo assim tanto a captação de água do corpo receptor como a quantidade gerada de efluente pela fábrica. Para isso são necessários mais estudos envolvendo diferentes tipos de adsorventes.

Para utilização do processo fotocatalítico como parte do tratamento do efluente na indústria, ainda são necessários alguns estudos. Para que o mesmo possa ser aplicado, o

catalisador deve ser suportado de forma que este não se desprenda do suporte durante a reação. Deve-se verificar também a vida útil do mesmo.

Com mais estudos a fotocátalise é uma técnica promissora para auxiliar no tratamento de efluentes de indústria de celulose e papel.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, F.; KUMAR, S.; ARSHI, N.; ANWAR, M. S.; KOO; B. H., 2012, “Morphological evolution between nanorods to nanosheets and room temperature ferromagnetism of Fe-doped ZnO nanostructures”, **CrystEngComm.**, pp. 4016–4026,
- ALI, M., SREEKRISHNAN, T.R.,2001, “Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review”, **Advances in Environmental Research**, v. 5, pp 175–196.
- ALVES, R. E., 2011, “Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução”, **Dissertação de mestrado**, Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos-SP.
- AMAL AL-KAHLOUT, 2014, Thermal treatment optimization of ZnO nanoparticles-photoelectrodes for high photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell, **Jounal of the association of Arab Univerisities for Basic and Applied Sciences.**
- AMARAL, K.J.,2006, Otimização e reuso da água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos., **Relatório Técnico**, Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- AMAT, A. M., ARQUES, A., LOPEZ, F., MIRANDA, M. A., 2005, Solar photo-catalysis to remove paper Mill wastewater pollutants, **Solar energy**, v. 79, pp. 393-401.
- ANDRADE, A. S., 2006, Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda L.*: Influência da idade e classe de produtividade, **Dissertação de mestrado**, UFPR.
- ANDRIONI, 2006, J. Luís. – Fabricação de Papel – Formação da Folha. Vol II – Ed: Senai, Curitiba.

- BEYDOUN D., AMAL R., LOW G., MCEVOY, S., 1999, “Role of nanoparticles in photocatalysis”, **Journal of Nanoparticle Research**, v. 1, pp. 439–458.
- BRITES, F. F., 2011, Efeito do Suporte na Degradação Fotocatalítica de efluente Têxtil, **Dissertação de Mestrado**, PEQ/DEQ/Universidade Estadual de Maringá.
- CAÇÃO, A. D. A., 2013, “Camadas fotocatalíticas de TiO₂ em substratos de alumínio”, **Dissertação de mestrado**, Universidade de Aveiro.
- CAGLAR, M., CAGLAR, Y., AKSOY, S., HINCAN, S. 2010, Temperature dependence of the optical band gap and electrical conductivity of sol-gel derived undoped and li doped ZnO films, **Applied Surface Science**, v. 256, pp. 4966-4971.
- CARDOSO, G., 2006, **Fabricação de Celulose**. Vol. 1, Ed: Senai. Curitiba – PR.
- CATALKAYA, E. C., KARGI, F., 2008., “Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals”, **Journal of Environmental Management**, v. 87, pp. 396–404
- CHANG, C. N., MA, Y. S., FANG, G. G., CHAO, A. C., TSAI, M. C., SUNG, H. F., 2004, Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process., **Chemosphere**, v. 56, pp. 1011-1017.
- CHENG, W., MA, X.; 2009, “Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO” Symposia D, E and F from MRS International Materials Research Conference IOP Publishing, **Journal of Physics: Conference Series** 152.
- CIOLA, R., 1981, **Fundamentos da Catálise**. 1ª Ed. São Paulo. Editora da USP. Moderna.
- CUI, H., DWIGHT, K., SOLED, S., WOLD, A., 1999, “Surface Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅/TiO₂ Photocatalysts”, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 115, pp. 187-191.
- DIAS, G. O., 2009, Propriedades Ópticas e Elétricas de Nanoestruturas de Si, **Tese de doutorado**, Unicamp.
- DIEBOLD, U., 2003, “The surface science of titanium dioxide”, **Surface Science Reports**, v. 48, pp. 53-229.

- EATON, A. D. ; AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION.; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION.; WATER ENVIRONMENT FEDERATION; 2005, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Edition, APHA-AWWA-WEF.
- FELTRIN C. W., 2012, Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica, **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FERRARI, A. M. C. C., 2011, Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível: Coagulação/Floculação/Fotocatálise, **Dissertação de mestrado**, Universidade Estadual de Maringá.
- FERRARI-LIMA, A. M., 2013, Fotodegradação de Efluente de Terminal de Combustível com Catalisadores Dopados, **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- FERREIRA, I. V. L., 2005, Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto secundário, **Tese de doutorado**, Escola de engenharia de São Paulo, São Carlos.
- FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA-RIBEIRO, F.;1989, **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- FOGLER, H. S., 2012, **Elementos de Engenharia Das Reações Químicas**, Ltc, 4ª Ed.
- GAO, B., FU, J., HUO, K., ZHANG, W., XIE, Y., CHU, P.K., 2011, “Quasi-Aligned Ag-Nb₂O₅ Nanobelt Arrays with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities”, **Journal American Ceramic Society**, v. 94, pp. 2330-2338.
- GHALY, M. Y.; JAMIL, T. S.; EL-SEESY, I. E.; SOUAYA, E. R. NASR, R. A., 2011, “Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂” **Chemical Engineering Journal**, v.168, pp 446–454.

- GOUVÊA, C. A. K., WYPYCH, F., MORAES S., G., DURÁN, N., PERALTA-ZAMORRA, P., 2000., “Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and Kraft effluent by Ag-doped ZnO”, **Chemosphere**, v. 40, pp. 427-432
- HABIBI, M. H.; MOKHTARI, R.; 2011, “Novel sulfur-doped niobium pentoxide nanoparticles: fabrication, characterization, visible light sensitization and redox charge transfer study”, **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 59, pp. 352–357
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C., 2011, “Review of the anatase to rutile phase transformation”, **Journal of Materials Science**, v.46, pp. 855-874.
- HAYAT, K., GONDAL, M. A., KHALED, M. M., AHMED, S., SHEMSI, A. M., “Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water.”, **Applied Catalysis A: General**, v. 393, pp. 122–129
- HIDALGO, M.C., SAKTHIVEL, S., BAHNEMANN, D., 2004, “Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass”, **Applied Catalysis A: General** v. 277, pp. 183-189.
- HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W., 1995 “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”, **Chemical Reviews**, v. 95, pp. 69-96.
- HOFSTADLERT, K., BAUER, R., NOVALIC S., HEISLER, G , 1994, New Reactor “Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol”, **Environmental Science Technology**, v. 28, n. 4, pp. 670–674.
- HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., 2009, “**Princípios de análise instrumental**”, 6^{ed.} , Bookman, Porto Alegre-RS.
- <http://recursoshidricos.pr.gov.br>, Acesso em 8 de fevereiro de 2012
- <http://www.celuloseonline.com.br>, Acesso em 5 junho de 2014
- <http://www.reviverde.org.br/papel.htm>, Acesso em 15 de dezembro de 2011.

<https://sistemas.dnppm.gov.br>, Acesso em 12 de fevereiro de 2012

HUANG, Y., ZHANG Y., HU, X., 2003, “Structural, morphological and electrochromic properties of Nb₂O₅ films deposited by reactive sputtering”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, pp. 155-162.

HUNG, C-H, CHIANG, P-C, YUAN, C ; CHOU, C-Y ;2001, “Photocatalytic degradation of azo dye in TiO₂ suspended solution”, **Water Science & Technology**, v. 43, n. 2 pp. 313–320.

IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988; Escola Teobaldo De Nigris. São Paulo, SP.

JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data, 2000, Pensilvânia, USA, (CDROM),

KAFIZAS, A. , NOOR, N. , CARMICHAEL, P. , SCANLON, D. O. , CARMALT, C. J. , PARKIN, I. , 2014, “Combinatorial Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of F:TiO₂; the Relationship between Photocatalysis and Transparent Conducting Oxide Properties”, **Advanced Functional Materials**, v. 24, pp. 1758–1771

KAFIZAS, A., CARMALT, C. J., PARKIN, I. P., 2012, “Does a Photocatalytic Synergy in an Anatase–Rutile TiO₂ Composite Thin-Film Exist?”, **Chemistry - A European Journal**, v. 18, pp. 13048–13058.

KANSAL , S. K., SINGH, M., SUD, D., 2008, “Effluent quality at Kraft/soda agro-based paper mills and its treatment using a heterogenous photocatalytic system”, **Desalination**, v.228, pp. 183-190.

KARUNAKARAN, C., DHANALAKSHMI, R., GOMATHISANKAR, P., MANIKANDAN, G., 2010, “Enhanced phenol-photodegradation by particulate semiconductor mixtures: Interparticle electron jump.”, **Jounal of Hazardous Materials**, v.176, pp. 799-806.

KLOCK , U., 2000, Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoides* H. E. Moore, **Tese de Doutorado**, Programa de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná.

- KO, C. H., HSIEH, P. H., CHANG, M.W., CHERN, J. M., CHIANG, S. M., TZENG, C. J., 2009, "Kinetics of pulp Mill effluent treatment by ozone-based process", **Journal of Hazardous Materials**, v.168, pp. 875-881.
- KSIBI, M., AMOR, S. B., CHERIF, S., ELALOUI E., HOUAS, A., ELALOUI, M., 2003, "Photodegradation of lignin from Black liquor using a UV/TiO₂ system", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 154, pp. 211-218.
- KUMAR, P. , KUMAR, S., BHARDWAJ, N. K., CHOUDHARY, A. K.; 2011a, "Advanced Oxidation of Pulp and Paper Industry Effluent", **International Conference on Environmental and Agriculture Engineering**, IPCBEE vol.15, IACSIT Press, Singapore.
- KUMAR, P., KUMAR, S., BHARDWAJ, N. K., KUMAR, S., 2011b, "Titanium dioxide photocatalysis for the pulp and paper industry wastewater treatment", **Indian Journal of Science and Technology**, v. 4, pp. 327- 332.
- LASA, H., SERRANO, B., SALAICES, M., 2005, "**Photocatalytic Reaction Engineering**", 1^oed., Springer Science-Business Media, New York.
- LEE, J. D.; 1997, "Química inorgânica não tão concisa", Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 4^o edição.
- LEINDECKER, G.C., 2013, "Síntese por Electrospinning de fibras de Nb₂O₅ e caracterização microestrutural e de propriedades ópticas", **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LENZI, G. G. , FÁVERO, C. V. B. , COLPINI, L. M. S., BERNABE, H., BAESSO, M. L., SPECCHIA, S., SANTOS, O.A.A., 2011, "Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods", **Desalination**, v. 270, pp. 241-247.
- LI, D., HANEDA, H., 2003, "Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis", **Chemosphere**, v. 51, pp. 129-137.
- LI, G., RICHTER, C. P., MILOT, R. L., CAI, L., SCHMUTTENMAER, C. A., CRABTREE, R. H., BRUDVIG, G. W., BATISTA, V. S., 2009, "Synergistic effect

- between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells”, **Dalton Transactions**, n. 45, pp. 10078-10085.
- LIAO, S., DONGGEN, H., YU, D., SU, Y., YUAN, G., 2004, “Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 168 pp. 7-13.
- LIMA, J. F., 2013, Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta, **Tese de doutorado**, Faculdade de Filosofia, ciências e Letras de Ribeirão Preto.
- LIN, S.H., CHIOU. C. H., CHANG, C. K., JUANG, R. S., 2011, “Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO₂ particles in aqueous suspensions under UV radiation”, **Journal of Environmental Mangement**, v. 92, pp.3098-3104.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR., 1995; “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces:Principles, Mechanisms, and Selected Results”. **Chemical Revist.**, v.95, pp. 735-758.
- LOPES, R. J. F.,2007, Relatório de estágio supervisionado realizado na indústria KLABIN unidade MONTE ALEGRE, no município de Telêmaco Borba-PR, UTFPR, Campo Mourão.
- MACHADO, A.E.H., MIRANDA, J.A., FREITAS, R.F., DUARTE, E.T.F.M., FERREIRA, L.F., ALBUQUERQUE, Y.D.T., RUGGIERO, R., SATTler, C., OLIVEIRA, L., 2003, “Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155 , pp. 232-241.
- MARQUES, R. G.,2005, Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial. **Dissertação de Mestrado**. PEQ/DEQ/Universidade Estadual de Maringá.
- MARTINS, J. B. L., SAMBRANO, J. R., LONGO, E., TAFT, C. A., 2004, “Análise teórica da interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO”, **Química Nova**, v.27, pp. 10-16

- MERG, J. C., ROSSETT, F. , PENHA, F. G., E PERGHER, S. B. C., PETKOWICZ, D. I., SANTOS, J. H. Z., 2010, “Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea”, **Química. Nova**, v. 33, n. 7, pp.1525-1528.
- NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F.M.S.; TAMBOURGI, E. B., 2007;“Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel”, **Revista Ciências & Tecnologia**, v1. pp. 1-5.
- OHLWEILLER, O. A., 1973a, **Química Inorgânica**, Vol 1, Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo.
- OHLWEILLER, O. A., 1973b, **Química Inorgânica**, Vol 2, Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, pg. 522.
- OHNISHI, H., MATSUMURA, M., TSUBOMURA, H., IWASAKI, M. , 1989, “Bleaching of lignin Solution by a Photocatalyzed reaction on Semiconductor Photocatalysis”, **Industrial & Engineering Chemistry Research.**, v.28, pp 719-724.
- OLIVEIRA, L.C.A., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M.C., RAMALHO, T.C., FABRIS, J.D., PEREIRA, M.C., SAPAG, K., 2007, “A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms”, **Applied Catalysis A: General**, v. 316, pp.117–124
- OLIVEIRA, S. C. T., 2010, Efeito do Tratamento do Hiperbárico na hidrólise de pasta Kraft com xilanase, **Dissertação de mestrado**, Universidade de Aveiro.
- PARILTI, N. B., AKTEN, D., 2011,“Optimization of TiO₂/Fe(III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents”, **Desalination**, v. 265, pp. 37–42.
- PAULIS, M., MARTÍN, M., SORIA, D. B., DÍAZ, A., ODRIZOLA, J. A., MONTES, M., 1999, “Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone”, **Applied Catalysis A: General**, v. 180, pp. 411-420.

- PERALTA-ZAMORA, P. ESPÓSITO, E. REYES, J. DURAN, N., 1997, Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**. v.20, pp.186-190.
- PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., PELEGRINE, R., FREIRE JR, M., REYES, J., MANSILLA, H., DURAN, N. , 1998, “Evaluation of ZnO, TiO₂, and ZnO supported ZnO on photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents.”, **Chemosphere**, v. 36, pp. 2119-2133.
- PETKOWICZ, D. I., 2009, Zeólita sintetizada com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais.
- PIRES, R. D. M. R.; 2010, “Otimização industrial de revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas”, **Dissertação de mestrado**, Universidade de Aveiro.
- POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. , 2004, “Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review” , **Science of the Total Environment**, v.333 , pp.37– 58.
- POZZOBOM , A. P. B., 2006, “Estudo e padronização do testes de Edge Soaking”, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina.
- PRADO, A. G. S; BOLZON, L. B; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. , 2008, “Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation.” **Applied Catalysis B: Environmental**, v.82, pp. 219–224.
- QI, S., ZUO, R., LIU, Y., WANG, Y., 2013, “Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers”, **Materials Research Bulletin**, v.48, pp.1213-1217.
- RAJ, K., VISWANATHAN, B., 2009, “Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile”, **Indian Journal Chemical A**, v.48, pp. 1378–1382.
- RAJESHWAR, K., TACCONI, N. R., CHENTHAMARAKSAHAN, C. R., 2001, “Semiconductor Based composite materials: Preparation, Properties, and Performance.”, **Chemical Materials**, v.13, pp. 2765-2782.

- RAMOS, D. D., 2012, “Estudo da degradação fotocatalítica do meilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag”, **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- RESENDE C. C., 2012, “Síntese e Caracterização de compostos de nióbio e ferro: Testes como catalisadores na decomposição de Azul de Metileno”, **Dissertação de mestrado**, universidade Federal de Lavras, MG.
- REYES, J., DEZOTTI, M., MANSILLA, H., VILLASEÑOR, J., ESPOSITO, E., DURÁN, N., 1998, “Biomass photochemistry-XXII: Combined photochemical and biological process for treatment of Kraft E1 effluent.”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.15, pp.211-219.
- RINTALA, J. A., PUHAKKA, J. A., 1994, “Anaerobic Treatment in Pulp and Paper-Mill Waste Management: A Review”, **Bioresource Technology**, v.47, pp.1-18.
- RISTIC, M., POPOVIC, S., MUSÍĆ, S., 2004, “Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders”, **Materials Letters**, v. 58, pp. 2658-2663.
- RUBY C., KUMAR A., CHAUDHARY, R. P., 2010, “Syntesis and Characterization of silver doped ZnO nanoparticles”, **Scholars Research Library**, v.2, pp.378-385
- SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V., 2003, “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, pp. 65- 85.
- SAKTHIVEL, S., SHANKAR, M.V., PALANICHAMY M., BANUMATHI, A., BAHNEMANN, D. W., MURUGESAN V., 2004, “Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ Catalyst”, **Water Research**, v.38, pp. 3001-3008.
- SANTANA, V. S., 2006, “Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob irradiação Vis, UV e solar”. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá.

- SANTANA, V. S., MITUSHASI, E. O., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., 2010, “Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅”, **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 1, pp. 55-61.
- SANTOS, A. Z., 1997, “Tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel com fungo filamentosso lignocelulósico”, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Maringá, Maringá –PR.
- SANTOS, S. K.; 2007, “Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes”, **Dissertação de mestrado**, COPPE–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SENAI – CETCEP – **Apostila de treinamento em tratamento de efluentes**, 1995, - Centro de Tecnologia em Celulose e Papel. Telemaco Borba, PR.
- SILVA, J. B., RODRIGUES, J. A. J., NONO, M. C. A., 2008, Caracterização de materiais catalíticos, **Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**, INPE, São José dos Campos.
- SILVA, W. L., LASARIN, M. A., 2013, “Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais.”, **Química nova**, v. 36, pp. 382-286.
- SOUZA, R. P., 2010, Redução da Toxicidade da Vinhaça: Tratamento combinado Coagulação/Floculação/Fotocatálise, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Maringá.
- SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M. , 2004, “Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide.” **Catalysis Today**, v. 96, pp. 119–126.
- SU, W., ZHANG, Y., LI, Z., WU, L., WANG, X., LI, J., FU, Z., 2008, “Multivalency Iodine Doped TiO₂: Preparation, Characterization, Theoretical Studies, and Visible-Light Photocatalysis”, **Langmuir**, v. 24, pp. 3422-3428.
- TEIXEIRA, C. P. A, JARDIM W. F., 2004, Caderno temático volume 3, **Processos oxidativos avançados**, Campinas.

- TENNAKONE, K., BANDARA, J., 2000, "Multiphoton semiconductor photocatalysis", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 60, pp. 361-365.
- TIAN, J., CHEN, L., YIN, Y., WANG, X., DAI, J., ZHU, Z., LIU, X., WU, P., 2009, "Photocatalyst of TiO₂/ZnO nano composite film: Preparation, Characterization and Photodegradation activity of methyl orange", **Surface & Coatings Technology**, v. 204, pp. 205-214.
- TOYODA, T., KAWANO, H., SHEN, Q., KOTERA, A. OHMORI, M., 2000, Characterization of Electronic States of TiO₂ Powders by Photoacoustic Spectroscopy, **Journal Applied Physics**, v 39, pp. 3160-3163.
- TSUJIOKA, R. Y. D., ANDREO, O. A.; 2009, Caracterização de catalisadores a base de titânia promovidos com prata, na fotodegradação catalítica de efluentes têxteis, **9º congresso de iniciação científica**, Universidade Federal de Uberlândia.
- VU A. T., NGUYEN, Q. T., BUI, H. L., TRAN, M. C., DANG, T. P. T., TRAN, T. K. H., 2010, "Synthesis and characterization of TiO₂ photocatalyst doped by transition metal ions (Fe³⁺, Cr³⁺ and V⁵⁺), **Advances in natural sciences nanoceince and nanotechnonology**, v. 1, pp. 1-4
- WACHS, I. E., 1992, "**Characterization of Catalytic Materials**", Bristish Library Cataloguig in Publications data, United of States of America.
- WANG, C., PAGEL, R., DOHRMANN, J. K., BAHNEMANN, J; 2006, "Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis", **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, pp. 761-773.
- WANG, J., ZHAO H., LIU, X., LIU, X., XU, P., HAN, X., 2009, "Formation of Ag nanoparticles on water-soluble anatase TiO₂ clusters and the activation of photocatalysis", **Catalysis Communications**, v. 10, pp. 1052-1056.
- WANG, S-H.; FERGUSON, J. F. & McCARTHY, J. L., 1992, "The decolorization and dechlorination of kraft bleach plant effluent solutes by use of three fungi: *Ganoderma lacidum*, *Coriolus versicolor* and *Hericium erinaceum*". **Holzforschung**, v. 46, pp. 219-223.

- WELDERFAEL, T.; YADAV, O. P.; TADDESSE, A. M.; KAUSHAL, J.; 2013, “Synthesis, characterization and photocatalytic activities of Ag-N-codoped ZnO nanoparticles for degradation of methyl red”, **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 27, n. 2, pp. 221-232.
- WONG, C. C.; CHU, W.; 2003, “The direct photolysis and photocatalytic degradation ofalachlor at different TiO₂ and UV sources”, **Chemosphere**,v. 50, pp. 981–987.
- WU, Y., ZHANG, J., XIAO, L., CHEN, F.,2009, “ Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for degradation of organic pollutants”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, pp. 525-532.
- YEBER, M. C.,RODRÍGUEZ, J., FREER, J. DURAN, N., MANSILLA, H. D., 2000, “Photocatalytic degradation off cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO”, **Chemosphere**, v. 41, pp. 1193-1197.
- ZHANG, Z., WANG, C. C, ZAKARIA, R., YING, J. Y., 1998,“Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts”, **Journal Physical Chemical. B**, v. 102, pp. 10871-10878
- ZHAO, L., YU, Y., HU, X., LARBOT, A, 2005, “Synthesis and characterization of nanostructured titania film photocatalysis”, **Applied Surface Science**, v. 239, pp. 285-291.