

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**CÍNTIA ANDREIA ALVES PEREIRA  
MARIANA RIBOLI NAVA**

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE CELULOSE E  
PAPEL COM FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS VIA  
PRECURSORES DE  $\text{TiO}_2$**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2016**

CÍNTIA ANDREIA ALVES PEREIRA

MARIANA RIBOLI NAVA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE  
CELULOSE E PAPEL COM FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS  
VIA PRECURSORES DE TiO<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rubiane Ganascim Marques

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues

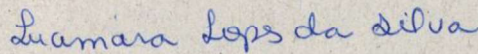
## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Estudo da fotodegradação de efluente de celulose e papel com fotocatalisadores sintetizados via precursores de TiO<sub>2</sub>**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 9.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.



Rubiane Ganascin Marques



Lucimara Lopes da Silva



Elídia Aparecida Vetter Ferri

## DEDICATÓRIA

Dedicamos este trabalho:

Aos nossos pais, irmãs e irmãos, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que nós chegássemos até esta etapa de nossas vidas.

Aos nossos amigos, que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho, nos incentivando a nunca desistir.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por ter nos conceder saúde e força para superar as dificuldades.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que concedeu a oportunidade de abrir a janela que hoje vislumbramos um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes.

A nossa orientadora Rubiane Ganascim Marques, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e principalmente pelos incentivos.

Aos nossos pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da nossa formação, o nosso muito obrigado!

**EPÍGRAFE**

As virtudes não se alcançam sem esforço;

Os defeitos não se corrigem sem luta!

(Autor desconhecido)

## RESUMO

PEREIRA, Cíntia Andreia Alves; NAVA, Mariana Riboli. Estudo da fotodegradação de efluente de celulose e papel com fotocatalisadores sintetizados via precursores de  $\text{TiO}_2$ . 2016. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

Atualmente todos os efluentes devem ser tratados antes do descarte nos corpos receptores, porém muitos efluentes são resistentes aos tratamentos convencionais, havendo a necessidade de estudar e desenvolver tratamentos alternativos de baixo custo e de fácil implantação industrial. Uma indústria que se destaca por conter efluentes de difícil tratamento, é a de celulose e papel. A qual é importante para o desenvolvimento socioeconômico brasileiro, mas também é responsável por consumir grandes quantidades de água e gerar volumes expressivos de efluentes. Estas indústrias empregam tratamentos físico-químicos e biológicos, visando reduzir a coloração, turbidez entre outros fatores de seus efluentes, e algumas ainda empregam a ultrafiltração como polimento final, porém este método possui baixa eficácia e um alto custo. Com isso uma alternativa promissora seria os processos oxidativos avançados (POAs), em especial a fotocatalise heterogênea, uma ótima alternativa para degradar estes poluentes emergentes. O processo é embasado na ativação de um semicondutor por radiação com um comprimento de onda adequado. A energia fornecida em forma de fótons ao catalisador deve ser igual ou superior a energia do band gap, permitindo que ocorra uma transição eletrônica entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Este mecanismo origina o par elétron-lacuna, sítios catiônicos e aniônicos ( $h^+/e^-$ ) de alto poder redox que promovem a oxirredução da matéria orgânica via radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) formados durante a reação catalítica. Em condições específicas o poluente poderá ser mineralizado em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), água e íons inorgânicos. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor mais utilizado nas reações fotocatalíticas, devido sua fotoestabilidade, baixo custo e não toxicidade. Com isto, este trabalho teve como objetivo estudar diferentes rotas de sínteses a base de precursores de  $\text{TiO}_2$  (n-butóxido e tetraisopropóxido de  $\text{TiO}_2$ ), pelo método sol gel. Estes foram testados com relação a sua eficiência fotocatalítica em um efluente modelo de lignina (Lig) e efluente real coletado depois do decantador biológico (DPS) de uma indústria de celulose e papel na região norte do Paraná. Avaliou-se também a relação entre a metodologia empregada na síntese e a

morfologia final do óxido. Realizou-se também estudos de dopagem com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) visando aumentar a eficácia do fotocatalisador. Os semicondutores obtidos foram caracterizados por difratometria de raio-x (DRX) e o semicondutor dopado foi caracterizado por análise térmica (TGA), difratometria de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). A síntese empregando precursor n-butóxido de  $\text{TiO}_2$  originou três óxidos (óxi 1, 2 e 3), com fase cristalina (comparada com os padrões contidos no banco de dados PDF2.DAT) anatase e rutilo para os óxi 1 e 3, e fase anatase para o óxi 2 que se mostrou termodinamicamente mais estável a  $500^\circ\text{C}$ . O óxido sintetizado via precursor tetraisopropóxido  $\text{TiO}_2$  (O.S.) originou fases anatase e rutilo a  $450^\circ\text{C}$ . Para o óxido dopado (O.S. dopado) foi constatado que o teor de prata utilizado não influenciou na morfologia das partículas, mas aumentou a estabilidade térmica da fase anatase e a eficiência fotocatalítica como esperado. A eficiência fotocatalítica foi avaliada pela redução da demanda química de oxigênio (DQO), cor e fenólicos totais. Dentre os semicondutores sintetizados o óxi 2 reduziu a cor e fenólicos totais, o O.S. com e sem dopagem reduziu significativamente a DQO, a cor e parcialmente os fenólicos dos efluentes estudados.

**Palavras Chave:** Síntese; dióxido de titânio; Sol gel; Prata; POAs; Fotocatálise Heterogênea; Efluente de celulose e papel.



## ABSTRACT

PEREIRA, Cíntia Andreia Alves; NAVA, Mariana Riboli. Study of photodegradation of cellulose and paper effluent with photocatalysts synthesized via TiO<sub>2</sub> precursors. 2016. 58 p. Course Completion Work (Bachelor of Industrial Chemistry) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

Currently all effluents must be treated before disposal in the receiving bodies, however many effluents are resistant to conventional treatments, and it is necessary to study and develop alternative low cost treatments that are of easy industrial implantation. An industry that stands out for containing effluents of difficult treatment, is the one of pulp and paper. This is an important industry for Brazilian socioeconomic development, but it is also responsible for consuming large amounts of water and generating significant volumes of effluents. These industries employ physico-chemical and biological treatments, aiming to reduce the color, turbidity among other factors of their effluents, and some even use ultrafiltration as final polishing, but this method has low efficacy and a high cost. A promising alternative would be advanced oxidative processes (AOPs), especially heterogeneous photocatalysis, an excellent alternative to degrade these emerging pollutants. The process is based on the activation of a semiconductor by radiation with a suitable wavelength. The energy supplied in the form of photons to the catalyst must be equal to or greater than band gap energy, allowing an electronic transition between the valence band (VB) and the conduction band (CB) to occur. This mechanism originates the electron-gap pair, cationic and anionic sites ( $h^+ / e^-$ ) of high redox power that promote the oxidation of the organic matter through hydroxyl radicals ( $HO \cdot$ ) formed during the catalytic reaction. Under specific conditions the pollutant may be mineralized into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), water and inorganic ions. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is the most used semiconductor in photocatalytic reactions, due to its photostability, low cost and no toxicity. The aim of this work was to study different synthesis routes based on TiO<sub>2</sub> precursors (n-butoxide and TiO<sub>2</sub> tetraisopropoxide) by the sol gel method. These were tested for their photocatalytic efficiency in a lignin effluent (Lig) and actual effluent collected after the biological decanter (DPS) of a pulp and paper industry in the northern region of Paraná. The relationship between the methodology used in the synthesis and the final morphology of the

oxide was also evaluated. Doping studies with silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) were also carried out to increase the efficiency of the photocatalyst. The obtained semiconductors were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and the doped semiconductor was characterized by thermal analysis (TGA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy) And zero charge point (pHPCZ). The synthesis employing  $\text{TiO}_2$  n-butoxide precursor gave three oxides (oxy 1, 2 and 3), with crystalline phase (compared to the standards contained in the PDF2.DAT database) anatase and rutile for oxy 1 and 3, and Anatase phase for oxy 2 which was shown to be thermodynamically more stable at  $500^\circ\text{C}$ . The oxide synthesized via  $\text{TiO}_2$  tetraisopropoxide precursor (O.S.) gave anatase and rutile phases at  $450^\circ\text{C}$ . For the doped oxide (doped O.S.) it was found that the silver content used did not influence the particle morphology, but increased the thermal stability of the anatase phase and the photocatalytic efficiency as expected. The photocatalytic efficiency was evaluated by reduction of chemical oxygen demand (COD), color and total phenolics. Among the synthesized semiconductors, oxy 2 reduced the color and total phenolics, the O.S. with and without doping significantly reduced COD, color and partially the phenolics of the studied effluents.

**Keywords:** Synthesis; titanium dioxide; Sol gel; Silver; AOPs; Heterogeneous Photocatalysis; Effluent of cellulose and paper.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>18</b>
3.1	Desenvolvimento/Meio Ambiente.....	18
3.2	Fenólicos Totais .....	18
3.3	Fontes de Poluição .....	18
3.3.1	Indústria de celulose papel .....	18
3.4	Processos Oxidativos Avançados – POAS .....	20
3.5	Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise Heterogênea.....	21
3.6	Dióxido de Titânio.....	22
3.7	Rotas de Sínteses – Via Sol Gel.....	24
3.7.1	Etapas da síntese do semicondutor .....	26
3.8	Catalisadores Dopados.....	28
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
4.1	Reagentes e Equipamentos.....	30
4.2	Síntese dos Três Óxidos a Base de Precursor n-Butóxido de Titânio IV.....	31
4.3	Síntese do Óxido a Base de Precursor Tetraisopropóxido de Titânio IV.....	32
4.4	Síntese do Óxido Dopado com Nitrato de Prata e Peróxido de Hidrogênio .....	32
4.5	Caracterização dos Óxidos por DRX.....	33
4.6	Testes Fotolíticos e Fotocatalíticos.....	33
4.7	Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).....	34
4.8	Determinação de Fenólicos .....	35
4.9	Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	35
4.10	Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
5.1	Caracterização dos Óxidos .....	36
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) .....	41
5.4	Análise Térmica.....	43
5.5	Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).....	43
5.6	Análise Quantitativa .....	44
5.7	Fenólicos Totais .....	46
5.8	Resultados dos Testes Fotocatalíticos .....	48
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sugestão da estrutura molecular da Lignina. ....	19
Figura 2 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor. ....	21
Figura 3 - Estrutura do Dióxido de Titânio na forma rutilo (a) e anatase (b). ....	23
Figura 4 - Representação do processo sol-gel e possíveis produtos. ....	25
Figura 5 - Etapas da síntese via sol-gel. ....	26
Figura 6 - Mecanismo proposto para etapa de hidrólise na síntese do óxido. ....	26
Figura 7 - Mecanismo proposto para etapa de condensação. ....	27
Figura 8 - Representação do par elétron-lacuna em um semiconductor dopado com prata. ....	28
Figura 9 - Fluxograma da síntese do óxido dopado. ....	32
Figura 10 - Reator fotoquímico. ....	34
Figura 11 - Cristais formados na síntese, utilizando as metodologias distintas. ....	36
Figura 12 - Etapas da síntese do O.S. dopado. (a) sol gel; (b) antes e após a calcinação. ....	37
Figura 13 - Caracterização por DRX para o óxido 1, 2 e 3. ....	37
Figura 14 - DRX para o óxido 2, calcinado em diferentes temperaturas. ....	39
Figura 15 - DRX do O.S via precursor tetraisopropóxido de titânio com e sem dopagem. ....	40
Figura 16 - Micrografias do O.S. dopado. ....	41
Figura 17 - Ligações da rede cristalina TiO <sub>2</sub> . ....	42
Figura 18 - Infravermelho do O.S. dopado, comparado com o padrão P25. ....	42
Figura 19 - Curva de TG/DTG para o O.S. dopado. ....	43
Figura 20 - Determinação do ponto de carga zero do O.S. dopado. ....	44
Figura 21 - Gráfico DQO empregando tratamentos fotolíticos e fotocatalíticos. ....	46
Figura 22 - Redução dos fenólicos totais após os tratamentos no efluente lignina. ....	47
Figura 23 - Redução dos fenólicos presente no DPS após os tratamentos. ....	47
Figura 24 - Redução dos fenólicos presente no ATS após os tratamentos. ....	48
Figura 25 - Gráfico de redução de cor do efluente modelo. ....	50
Figura 26 - Gráfico de redução de cor do efluente real DPS. ....	51
Figura 27 - Gráfico de redução de cor do efluente ATS. ....	52

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Condições e quantidade de reagentes para cada óxido sintetizado..... 33

Tabela 2 – Resultados dos parâmetros DBO, DQO e Fenólicos para efluentes trabalhados. ..45

## LISTA DE ACRÔNIMOS

POAs - Processos Oxidativos Avançados

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valência

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de Titânio

DRX - Difractometria de raio-x

TGA - Análise Térmica

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

IV - Espectroscopia na Região do Infravermelho

pH<sub>PCZ</sub> - Ponto de Carga Zero

Óxi 1 - Óxido Sintetizado Empregando Precursor n-Butóxido de Titânio seguindo a Metodologia 1

Óxi 2 - Óxido Sintetizado Empregando Precursor n-Butóxido de Titânio seguindo a Metodologia 2

Óxi 3 - Óxido Sintetizado Empregando Precursor n-Butóxido de Titânio seguindo a Metodologia 3

O.S. - Óxido sintetizado Empregando Precursor Tetraisopropóxido de Titânio IV

O.S. dopado - Óxido sintetizado Empregando Precursor Tetraisopropóxido de Titânio IV, Dopado Com Nitrato de Prata e Peróxido de Hidrogênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DBO - Demanda Biológica de Oxigênio

HO· - Radical Hidroxila

CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono

h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> - Par Elétron-Lacuna

UV - Radiação Ultravioleta

UV-vis - Ultravioleta Visível

ATS - Efluente Coletado Antes do Decantador Biológico

DPS - Efluente Coletado Depois do Decantador Biológico

Lig - Efluente Modelo de Lignina

ADS - Adsorção

## 1 INTRODUÇÃO

Os problemas sociais que surgiram com a revolução industrial, devido ao crescimento desordenado e a produção em massa de lixos e efluentes nos centros urbanos, impulsionaram a criação das leis de proteção ao meio ambiente, aos cursos hídricos e o surgimento dos primeiros processos de tratamentos de águas, (ROCHA et al., 2004). Assim, desta forma todo esgoto ou água residual devem ser tratados antes de serem lançados aos rios, visando reduzir seu impacto no ambiente e na saúde pública (CONAMA, 2005).

Destaca-se entre as indústrias, a de papel e celulose, devido ao seu poder socioeconômico e por se enquadrar entre as indústrias que mais consomem recursos naturais, e geram poluentes. Seus efluentes são ricos em carga orgânica, possuem elevada coloração, alta turbidez e são de difícil tratamento biológico, devido à complexidade das moléculas e toxicidade (ALI e SREEKRISHNAN, 2001; OLIVEIRA, 2010).

A dificuldade em degradar estes compostos orgânicos presentes no efluente por tratamentos convencionais, exige-se que novos métodos sejam adotados para a completa mineralização.

Uma alternativa seria os processos oxidativos avançados (POAs), mecanismo que se baseia na formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), um radical livre altamente oxidante e não seletivo, capaz de desencadear uma reação redox no meio, que em condições específicas poderá mineralizar os poluentes a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água e íons inorgânicos (NOGUEIRA, 1998; POLEZI, 2003).

Os POAs podem ser associados em conjunto aos tratamentos convencionais, como pré-tratamentos para facilitar o tratamento biológico, ou como pós-tratamento para mineralizar os compostos recalcitrantes formados em outros tratamentos.

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, um processo embasado na ativação de um semicondutor por radiação, com um comprimento de onda adequado. A absorção desta radiação em forma de fótons, permite uma transição eletrônica entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), originando o par elétron-lacuna, sítios catiônicos e aniônicos ( $\text{h}^+/\text{e}^-$ ) de alto poder redox que promovem a oxirredução da matéria orgânica (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A fotocatalise heterogênea, quando aplicada em processos de tratamento, tem apresentado grande eficiência para degradar as substâncias recalcitrantes ao tratamento biológico, assim como eliminar a cor residual dos tratamentos secundários (REYES et al., 1998; KSIBI et al., 2003; GHALY et al., 2011).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor mais empregado na fotocatalise, devido a sua fotoestabilidade e suas propriedades de espalhamento e reflexão de raios ultravioletas (UV). Devido a isso, o  $\text{TiO}_2$  absorve uma boa parte destes raios favorecendo a formação de radicais  $\text{HO}\cdot$  em meio aquoso (ALMEIDA, 2011).

O  $\text{TiO}_2$  possui três fases cristalinas distintas (anatase, rutilo e bruquita) porém, a fase rutilo e anatase com estrutura cristalina tetragonal são as de interesse no processo fotocatalítico (KAFIZAS et al., 2014). A fase anatase é metaestável e polimórfica, fato que favorece uma recombinação mais lenta entre os pares elétron-lacuna e uma maior mobilidade dos elétrons. Além disso, essa fase favorece a formação de radicais  $\text{HO}\cdot$ , o que facilita a fotocatalise e aumenta a eficiência do catalisador (FELTRIN, 2013).

O método de preparação, o precursor utilizado, a adição de aditivos e a atmosfera presente na transformação do óxido influenciará diretamente na estrutura cristalina, na morfologia da superfície/interface, além de definir os defeitos e impurezas presentes no semicondutor final. Considerando estes fatos, o presente trabalho teve como objetivo: sintetizar e caracterizar semicondutores a base de precursores de titânio, além de avaliar a influência da metodologia de síntese nas propriedades dos óxidos catalíticos. Na sequência, estes foram aplicados na degradação de um efluente modelo de lignina (Lig) e efluentes reais de celulose e papel coletados antes (ATS) e depois (DPS) do decantador biológico, via fotocatalise heterogênea. Além de escolher o óxido de melhor eficácia para dopá-lo com nitrato de prata e peróxido de hidrogênio, visando aumentar ainda mais a eficiência fotocatalítica por intermédio do tempo de separação entre o elétron e a lacuna.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar catalisadores a base de precursores de dióxido de titânio por diferentes rotas de síntese, utilizando o método sol gel. Caracterizar e testar a degradação fotocatalítica do efluente modelo de lignina e nos efluentes reais coletados antes e depois do decantador biológico da indústria de celulose e papel situada na região norte do Paraná.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos a base de precursor n-butóxido de titânio IV 97% utilizando três metodologias distintas;
- Sintetizar um óxido a base de precursor tetraisopropóxido de titânio IV 98%.
- Dopar o óxido de melhor eficiência com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,2 mol/L (1%) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) PA (1%).
- Avaliar a fotólise direta sobre a solução de lignina e os efluentes reais (ATS) e (DPS);
- Estudar a fotocatalise, em conjunto com a adsorção (ADS), na reação fotocatalítica;
- Testar a eficiência fotocatalítica pela redução demanda química de oxigênio (DQO), cor e fenólicos totais.
- Verificar a coloração dos efluentes por Espectrometria de Absorção UV-visível;
- Avaliar as características físicas e estruturais do melhor material obtido, por técnicas difratometria de raio-x (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{Pcz}}$ ) e análise termogravimétrica (TGA).

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Desenvolvimento/Meio Ambiente

Na metade do século XIX, no período da Revolução Industrial, ocorreu um crescimento sem infraestrutura, tanto populacional quanto industrial. Junto com este crescimento surgiram os problemas sociais, gerados pelas mudanças do ar, do solo e das águas, comprometendo a saúde, a sobrevivência e atividades dos seres vivos. Com isso, houve a necessidade de criar legislações e os órgãos responsáveis em fiscalizarem o ambiente, visando a proteção ambiental.

Atualmente estes problemas ainda são preocupantes e acredita-se que há a necessidade de desenvolver novas técnicas de tratamento de efluentes/resíduos, e aperfeiçoar as existentes. Possibilitando um baixo custo, acessibilidade e fácil implantação nas indústrias, além de garantir níveis baixos de contaminante aos corpos receptores.

#### 3.2 Fenólicos Totais

A elevada contaminação das águas e os resíduos adentrados no meio ambiente, provocam a degradação dos ecossistemas e dos recursos naturais disponíveis na Terra, sendo muitas substâncias de natureza frequente, como os compostos fenólicos. O acúmulo de resíduos e ineficiência de processos de tratamento destes, são os fatores principais de contaminação química do ambiente (ZANIN, et. al.).

Um dos processos de contaminação química é atribuída, principalmente, por compostos fenólicos encontrados em águas residuais de empresas, como a de celulose e papel. Compostos fenólicos se encaixam nos resíduos resultantes de biodegradação de resíduos naturais, fazendo parte dos principais poluentes tóxicos residuais descartados por esta indústria. Estes, apresentam alta toxicidade e são de difícil degradação (ZANIN et. al.).

#### 3.3 Fontes de Poluição

##### 3.3.1 Indústria de celulose papel

As indústrias de celulose e papel contribuem para o desenvolvimento socioeconômico do Brasil, além de se destacar como uma das indústrias mais importantes no mundo (KO et al., 2009). No entanto, estas indústrias possui um elevado potencial poluidor (ALI e SREEKRISHNAN, 2001).

Os efluentes gerados nestas indústrias dependem do tipo de polpação, da qualidade de matéria prima empregada e do produto final desejado. O processo predominante é a polpação

Kraft (CARDOSO, 2006), o qual gera um efluente de alta carga de cor, alta demanda química de oxigênio (DQO), alta demanda biológica de oxigênio (DBO), além de turbidez e baixa concentração de oxigênio dissolvido. Estes poluentes são divididos em: gasoso, líquido, particulados e sólidos. O alvo deste estudo é a mistura dos efluentes líquidos contendo a lignina, uma macromolécula complexa (Figura 1).

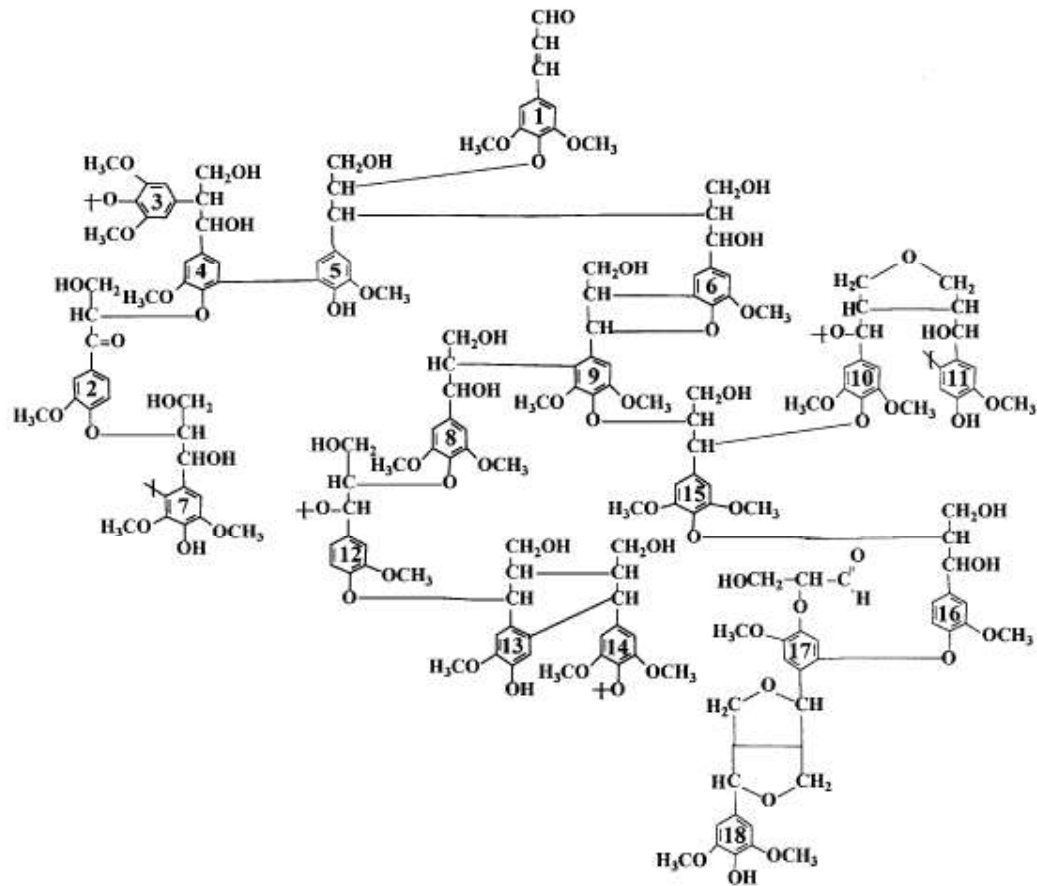


Figura 1 – Sugestão da estrutura molecular da Lignina.  
Fonte: PILÓ-VELOSO et al., (1993)

Atualmente, os efluentes gerados nestas indústrias são tratados em três etapas: tratamento primário, onde são empregados processos físico-químicos, tratamento secundário empregando o processo biológico e tratamento terciário em que o efluente recebe o tratamento final, considerado o polimento antes de ser conduzido aos corpos receptores (MARQUES, 2014).

No tratamento final, geralmente é aplicado a ultrafiltração com membranas, com a finalidade de reduzir sólidos sedimentáveis e a quantidade de DQO. Entretanto este método possui altos custos e uma baixa eficiência (MARQUES, 2014).

Visando um tratamento mais eficaz para este efluente, o presente trabalho direciona-se para a fotocatalise heterogênea, uma alternativa promissora para degradar matéria orgânica biorecalcitrantes via radicais HO• (JARDIM e TEIXEIRA, 2004).

### 3.4 Processos Oxidativos Avançados – POAs

Os processos oxidativos vem sendo citados em diversos estudos, como uma das mais viáveis formas de tratamento de efluentes com elevada carga orgânica. Isso se justifica pelo tratamento não gerar resíduos, sendo considerado um processo limpo e não seletivo (AMORIM et al., 2009; TARR, 2003).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), este processo é eficiente na remoção da cor e da matéria orgânica presente nas águas residuais. O processo consiste na formação de radicais HO•, sendo estes altamente oxidantes, que reagem com a matéria orgânica levando-a a degradação.

Dentro dos POAs, a fotocatalise heterogênea é a mais usual para a deterioração de efluentes tóxicos e de difícil degradação, apresentando bons resultados na mineralização de contaminantes presente nas águas residuais (MIRANDA-GARCÍA et al., 2010; YAP et al., 2010; FERRARI-LIMA et al., 2013).

Para que ocorra a fotocatalise, é necessário que haja uma superfície catalítica (semicondutor), um componente oxidante (geralmente o oxigênio) e pôr fim a emissão de um fóton, com um comprimento de onda ideal ao catalisador (LASA et al., 2005)

O processo inicia-se com a ativação do semicondutor, o qual absorve um fóton com energia equivalente ou superior a energia band gap, promovendo os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando então o par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ). A formação do par elétron-lacuna é apresentada na Figura 2.

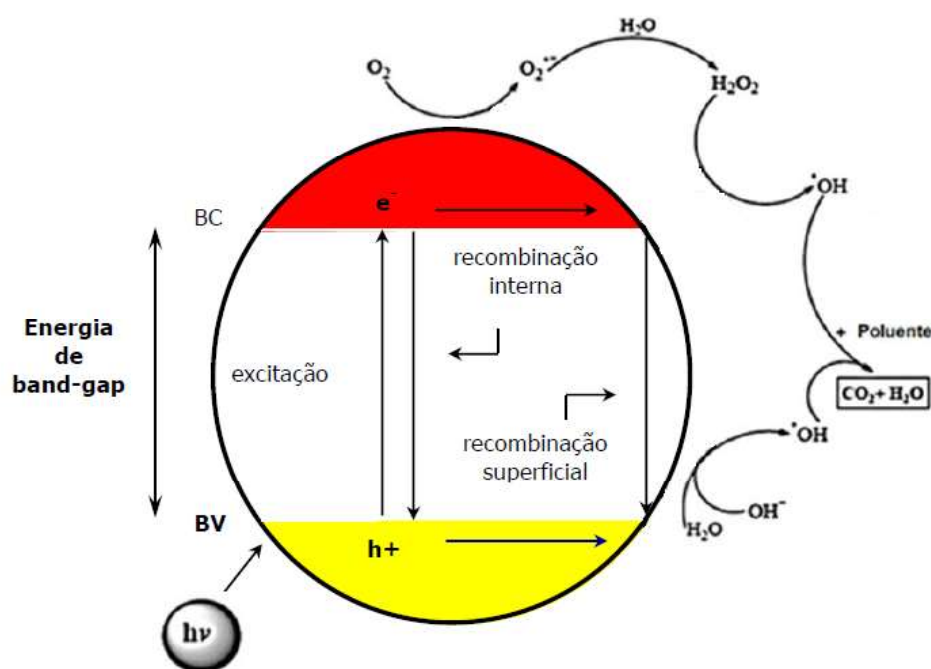


Figura 2- Esquema representativo da partícula de um semicondutor.  
Fonte: Adaptado - TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

O potencial gerado neste processo é capaz de hidrolisar as moléculas de água adsorvidas na BV do semicondutor, gerando radicais hidroxilas. Neste mesmo processo o elétron da BC reage com o  $O_2$  (oxigênio) do ar, produzindo compostos reativos, como o peróxido e ânions superóxidos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Devido à alta reatividade dos radicais  $HO\bullet$  formados, pode ocorrer em condições ideais, a decomposição dos compostos orgânicos para  $CO_2$  e água (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A fotocatalise é empregada em tratamentos complementares as técnicas clássicas, como digestão por lodo ativado, microbiológica e tratamentos físico-químicos tradicionais (HOFFMANN et al, 1995). Porém este mecanismo é empregado a poucos compostos/efluentes reais, tendo um custo semelhante aos tratamentos convencionais. Sendo necessário aprofundar o conhecimento dos mecanismos envolvidos nos processos, com o propósito de otimizar e possibilitar o uso industrial (ALMEIDA, 2011).

### 3.5 Vantagens e Desvantagens da Fotocatalise Heterogênea

Segundo Teixeira e Jardim (2004), as principais vantagens da fotocatalise heterogênea consiste em:

1. Mineralizar o poluente e não somente transferi-lo de fase;
2. Pode ser utilizada na degradação de compostos refratários a outros tratamentos;
3. Transformar produtos refratários em compostos biodegradáveis;

4. Pode ser utilizada como pré ou pós-tratamento em conjunto com outros processos;
5. Possui forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
6. Geralmente não necessita de um pós-tratamento ou disposição final;
7. Geralmente melhora as qualidades organolépticas da água tratada;
8. Possibilita tratamento *in situ*;
9. O catalisador pode ser reutilizado diversas vezes.

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

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

### 3.6 Dióxido de Titânio

O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais estudado na fotocatalise, por não apresentar toxicidade, possuir baixo custo e alta fotoestabilidade. Outro fator importante é que ao dividi-lo em partículas nanométricas, este se torna transparente à luz visível mas mantém suas propriedades de espalhamento e reflexão de raios ultravioletas (UV). Devido a isso, o  $\text{TiO}_2$  absorve uma boa parte destes raios, favorecendo a formação de radicais  $\text{HO}\cdot$  em meio aquoso, o que beneficia a fotocatalise (ALMEIDA, 2011).

Este possui estrutura polimórfica, com três formas alotrópicas, rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica), sendo a anatase e rutilo (Figura 3) as formas mais comuns (THOMPSON e YATES, 2006; DIEBOLD, 2003).

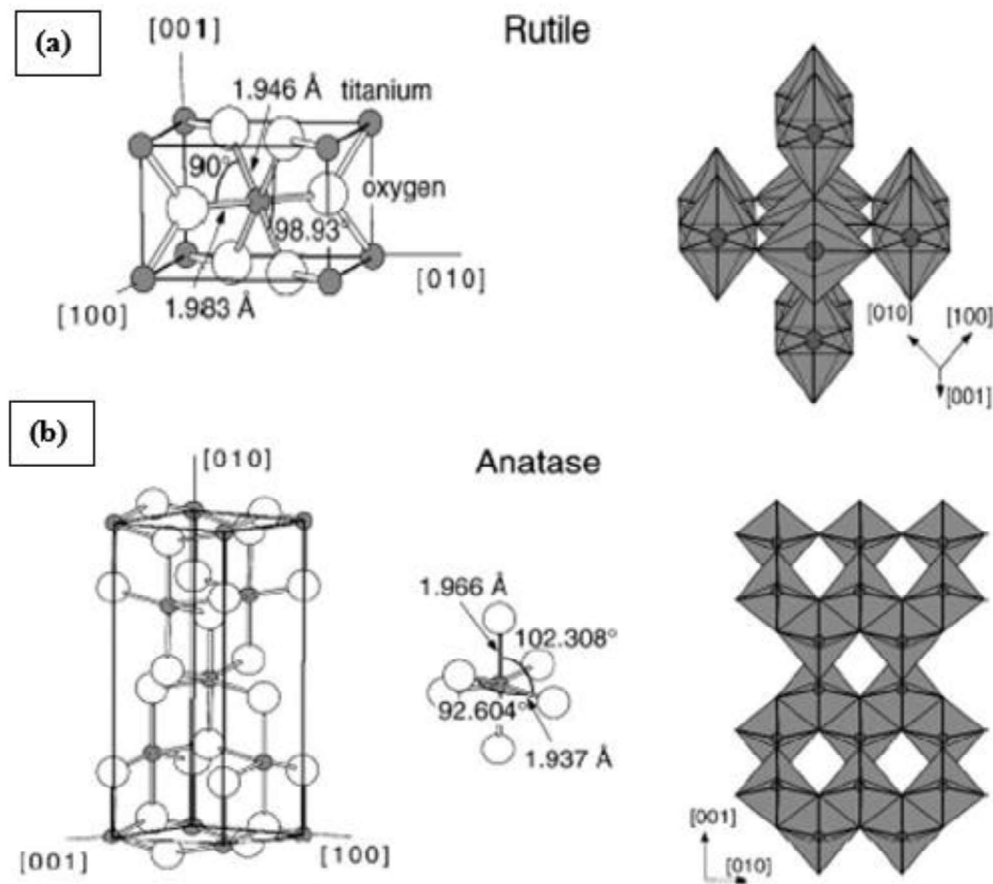
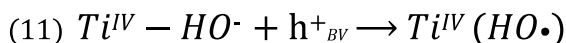
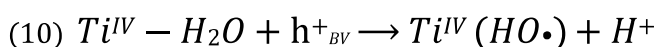
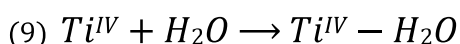
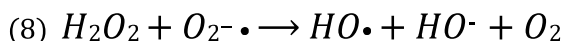


Figura 3 - Estrutura do Dióxido de Titânio na forma rutilo (a) e anatase (b)  
Fonte: DIEBOLD, 2003.

A fase rutilo possui band gap 3,02 a 3,24 eV, sendo termodinamicamente mais estável, porém a fase anatase com band gap 3,23 a 3,59 eV, é a de maior interesse no processo fotocatalítico. Pois favorece uma recombinação mais lenta entre os pares elétron-lacuna e proporciona uma maior mobilidade dos elétrons, além de favorecer a formação de radicais HO·, o que facilita a fotocatalise e aumenta a eficiência do catalisador (FELTRIN, 2013).

Segundo Feltrin (2010), há uma provável sequência de reações que ocorre na superfície do semiconductor TiO<sub>2</sub>, desencadeadas pela formação do par elétron-lacuna.

- (1)  $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$
- (2)  $O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \cdot$
- (3)  $Ti^{IV} + e^-_{BC} \rightarrow Ti^{III}$
- (4)  $Ti^{III} + O_2 \rightarrow Ti^{IV} - O_2^- \cdot$
- (5)  $Ti^{IV} - O_2^- \cdot + H^+ \rightarrow Ti^{IV} - HO_2 \cdot$
- (6)  $Ti^{IV} - HO_2 \cdot + Ti^{IV} - HO_2 \cdot \rightarrow Ti^{IV} - H_2O_2 + O_2$
- (7)  $H_2O_2 + e^-_{BC} \rightarrow HO \cdot + HO^-$

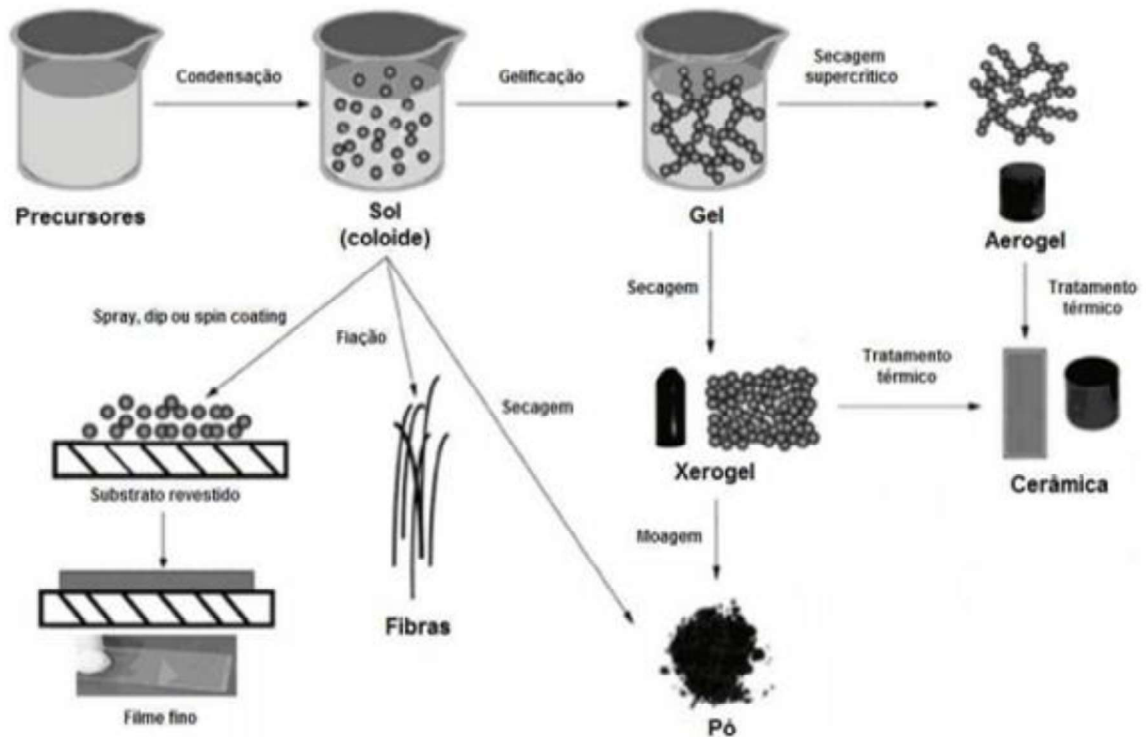


O material  $\text{TiO}_2$ , ao absorver as ondas eletromagnéticas superior a 3,2 eV (fase anatase/rutilo), promove seus elétrons para a BC deixando uma lacuna ( $\text{h}^+$ ) na BV. Esta lacuna induz o sequestro de um elétron da hidroxila, formando o radical  $\text{HO}\cdot$ ; o qual sequestra um elétron da molécula do poluente (eletrodoadora), sendo fragmentada em moléculas menores até se recombinar com uma espécie eletroativa. Simultaneamente o elétron da BC induz a formação de radicais ao reagir com o oxigênio do meio. Os radicais podem transferir o elétron excedente a moléculas eletroreceptoras promovendo a clivagem das ligações químicas até que o elétron excedente seja recebido por uma espécie eletrodeficiente. Se este mecanismo for completo, ocorre a mineralização do poluente (SILVA FILHO, 2007).

### 3.7 Rotas de Sínteses – Via Sol Gel

Sol-gel é o termo que enquadra diversas rotas de sínteses, caracterizada por uma reação em meio homogêneo definida como “sol”, que permite desestabilizar o meio reacional de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas definidas como “gel”. A reação neste processo ocorre em solução e a expressão sol-gel caracteriza a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida. A metodologia é embasada na condensação e hidrólise de precursores (BRINKER, SCHERER, 1990), tendo como vantagem o controle químico de cada uma das etapas da síntese do óxido (Figura 4).





**Figura 4 - Representação do processo sol-gel e possíveis produtos.**  
**Fonte: CATAURO e BOLLINO, 2012.**

A rota que utiliza precursores do tipo alcóxido, são mais efetivas, pois os materiais obtidos apresentam melhores propriedades, sendo mais uniformes (COLPINI, 2005). A velocidade com que a reação ocorre é influenciada diretamente pelo tamanho do grupo alcóxido e sua elétronegatividade, sendo o n-butóxido e o tetraisopropóxido de titânio IV os mais utilizados atualmente (VALENTE et. al., 2005).

A Figura 5 mostra as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel, onde o sistema inicialmente é formado por partículas coloidais dispersas, resultante da polimerização do monômero. As variáveis do meio reacional, como temperatura e pH, influenciam diretamente na forma como as partículas irão se juntar, podendo formar cadeias lineares ou ramificadas tridimensionais, conhecidas como microgel. Estas cadeias crescem significativamente, aumentando a viscosidade do meio até atingir o ponto de gel, se comportando como um sólido elástico. A partir deste ponto as cadeias crescem até formar uma rede contínua (COLPINI, 2005).

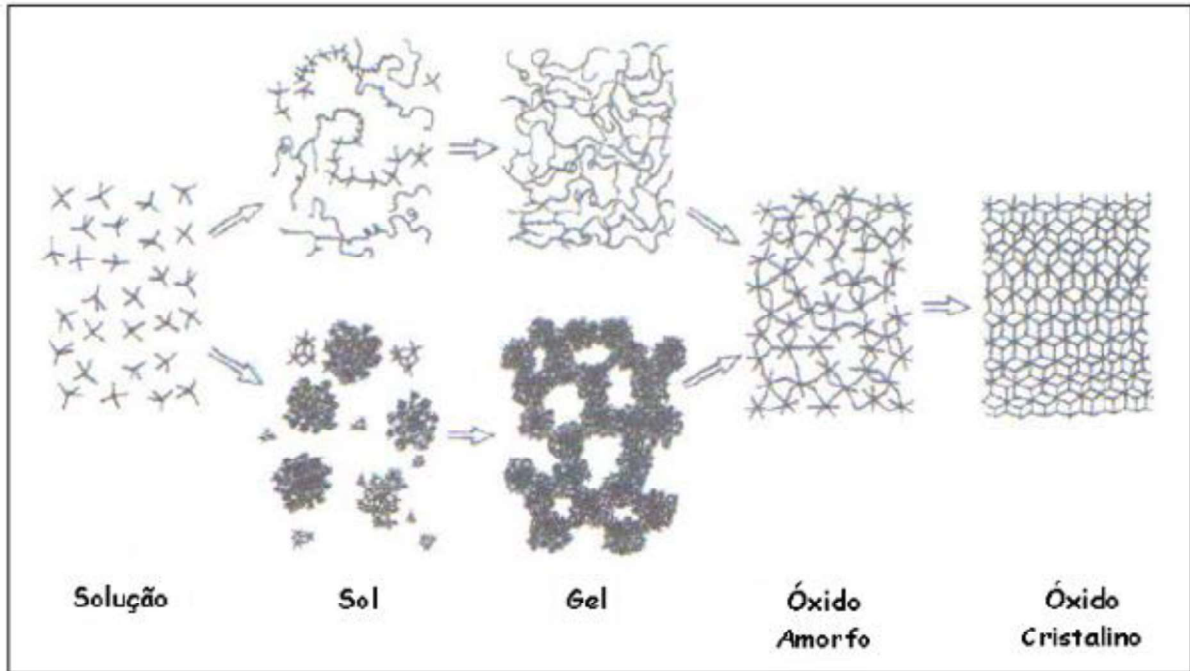


Figura 5 -Etapas da síntese via sol-gel.  
Fonte: SILVA FILHO, 2007.

### 3.7.1 Etapas da síntese do semiconductor

Os precursores alcóxidos, em contato com a água, sofrem um processo conhecido como hidrólise, originando hidróxido e álcool (Figura 6). A reação ocorre quando o átomo de titânio sofre um ataque nucleofílico dos átomos de oxigênio presente na molécula de água, ocorrendo a transferência de um próton da molécula de água para o grupo alcóxido ligado inicialmente ao titânio e por fim moléculas de álcool resultantes são liberadas (SILVA FILHO, 2007).

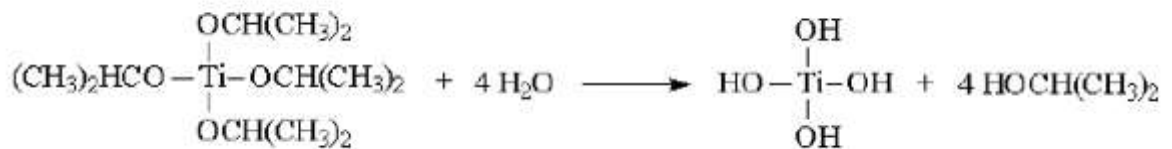
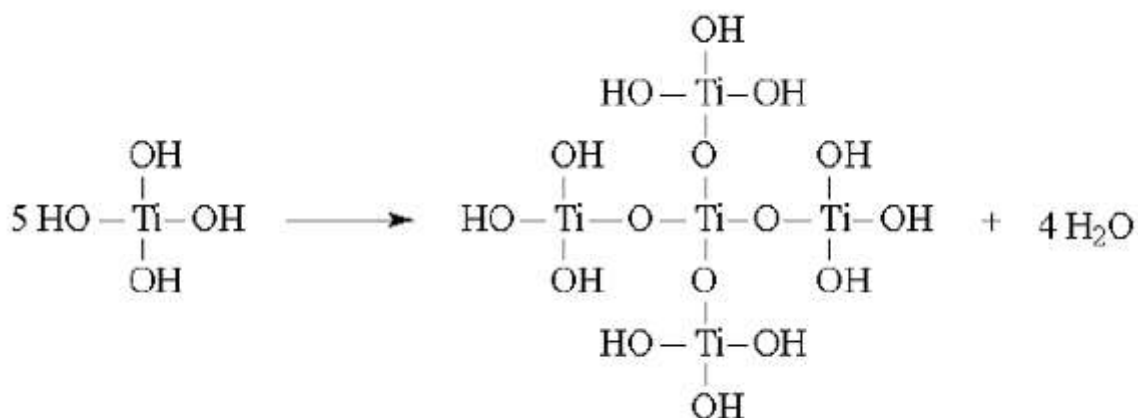


Figura 6 - Mecanismo proposto para etapa de hidrólise na síntese do óxido.  
Fonte: SILVA FILHO, 2007.

As moléculas de hidróxido ao se encontrarem sofrem condensação (Figura 7).



**Figura 7 - Mecanismo proposto para etapa de condensação.**  
**Fonte: SILVA FILHO, 2007.**

Tanto as reações de hidrólise, como as reações de condensação, formam núcleos de partículas primárias (sol) que irão se desenvolver em agregados de partículas (gel). Este processo simultâneo forma partículas por intermédio da policondensação, originando uma rede com múltiplas ligações (Ti – O – Ti) com condensação cruzada. Nesta etapa são formadas estruturas que se dão tridimensionalmente a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio, com propriedades determinadas pelo tamanho da partícula e extensão das ligações cruzadas destas, isso durante o processo de formação do gel. Estas partículas podem evoluir em cadeias tridimensionais ou lineares, dependendo do precursor (SILVA FILHO, 2007).

As condições empregadas como: relação estequiométrica, temperatura, pH e homogeneização do meio influenciam na estrutura e no tamanho do poro do gel formado. Sendo esta etapa a mais importante para obtenção da morfologia do material, pois é um processo irreversível (CAMARGO, 2005).

A etapa de secagem necessita ser realizada com controle, para não haver a cristalização e perda da porosidade, visto que o sol adquire uma estrutura tridimensional e porosa, após sua completa formação. Os subprodutos mais voláteis são evaporados, restando um produto hidratado e com impurezas, chamado xerogel (CAMARGO, 2005).

Na etapa de calcinação ocorre a remoção dos resíduos orgânicos e da água, formando o óxido puro. A cristalização da fase de interesse deve ocorrer após a eliminação completa dos subprodutos formados na síntese, sendo conveniente utilizar rampas de aquecimento com intervalos de temperatura adequados. A temperatura de calcinação e a atmosfera influenciam diretamente na morfologia final do material (CAMARGO, 2005).

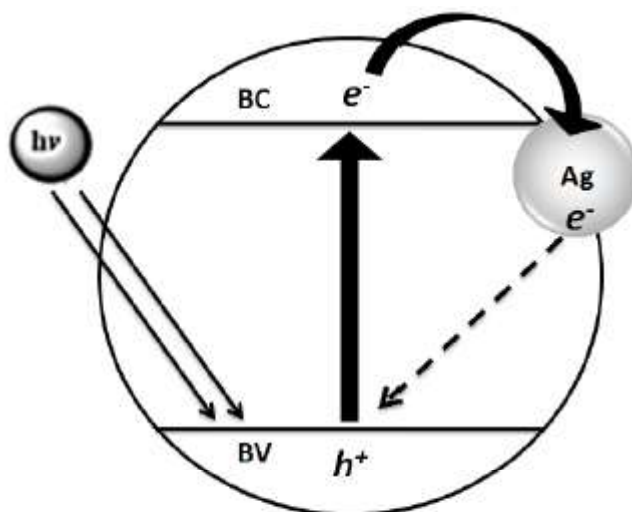
### 3.8 Catalisadores Dopados

Um elemento considerado dopante não apresenta atividade fotocatalítica sozinho, entretanto quando este é adicionado a um catalisador em baixas porcentagens, obtém-se um resultado melhor na atividade, estabilidade ou seletividade para a reação trabalhada, quando comparado a uma reação sem este (CIOLA, 1981).

Na fotocatalise um dos objetivos é evitar a recombinação do par elétron-lacuna, pois este processo acarreta uma redução da eficiência do catalisador utilizado. Com o intuito de minimizar a recombinação, estudos se direcionam para a adição de metais no fotocatalisador (HOFFMANN et al., 1995, ZHANG et al., 1998). SU et al., (2008) faz menção que, a adição de metais ao semicondutor cria um efeito sinérgico no mesmo, elevando a sua eficiência fotocatalítica, prolongando o tempo de vida das lacunas e melhorando a eficiência do catalisador.

Os metais mais utilizados como promotores em fotocatalise são: ferro, prata, ouro, platina, nitrogênio, dentre outros (MARQUES, 2014). A prata se destaca devido seu custo-benefício em relação aos demais metais nobres.

A Figura 8, ilustra o semicondutor  $\text{TiO}_2$  dopado com prata, em que o papel do metal é aprisionar os elétrons excitados na BC, retardando a recombinação do par elétron-lacuna, aumentando a eficiência do semicondutor (STROPA, 2013).



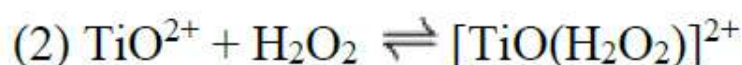
**Figura 8 - Representação do par elétron-lacuna em um semicondutor dopado com prata.**

Fonte: STROPA, 2013.

A dopagem do óxido pode ser realizada via sol gel, introduzindo o nitrato de prata na solução precursora de  $\text{TiO}_2$  permitindo que o metal se difunda na matriz, como partículas metálicas, originando um material heterofásico (CAVALHEIRO et al., 2008). Porém a prata, mesmo em pequena proporção quando dispersa na superfície  $\text{TiO}_2$ , se torna de difícil controle,

pois esta possui foto-redução prematura dos íons  $\text{Ag}^+$ , formando  $\text{Ag}^0$  durante a síntese (XIN et al., 2005). Este método promove uma interação entre a fase metálica e a fase óxido, formando um sistema metalóxido, que afetará diretamente na área, textura e fase cristalina.

A adição de peróxido de hidrogênio no meio reacional, ocorre conforme as reações (1 e 2), onde o mecanismo propõem uma interação do titânio com o peróxido de hidrogênio, originando um complexo de cor amarela.



O aquecimento promove a decomposição do complexo  $[\text{TiO(H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  gradualmente (ZHAO e CHEN, 2011). Esta decomposição se dá lentamente, originando partículas pequenas e uniformes. Zhao e Chen (2011), concluíram que o sol de  $\text{Ag/TiO}_2$  sintetizado por este método, resulta em um sol gel mais estável, evitando a adição de tensoativos. Devido a estes fatores, os estudos incluíram o peróxido de hidrogênio durante a síntese do O.S. dopado, visando obter um catalisador mais eficiente.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram divididos em cinco etapas. Na primeira etapa foi sintetizado três óxidos (óxi 1, óxi 2, óxi 3) a base do precursor n-butóxido de titânio IV 97% por rota sol gel, utilizando metodologias distintas.

Na segunda etapa, caracterizou-se os óxidos sintetizados por DRX, com o intuito de analisar a estrutura cristalina. Foram realizados também testes fotocatalíticos com os três óxidos em um reator de batelada utilizando o efluente Lig e o efluente DPS, com finalidade de identificar o semicondutor com melhor atividade catalítica. Nesta etapa também se realizou um estudo sobre a influência morfológica do óxido quando este é calcinado em diferentes temperaturas (450, 500, 550, 600 e 700°C).

Na terceira etapa, realizou-se a síntese de óxido empregando o precursor tetraisopropóxido de titânio IV 98%, que passou pelos mesmos procedimentos empregados na segunda etapa exceto a calcinação em diferentes temperaturas.

A quarta etapa consistiu em escolher o óxido com melhor atividade catalítica e dopá-lo com prata e peróxido de hidrogênio, visando aumentar mais sua eficiência. O mesmo passou pelos procedimentos da etapa 2. Realizou-se também sua caracterização por IV, TG, MEV e ponto de carga zero.

A quinta etapa consistiu em empregar os óxidos com melhor atividade fotocatalítica, no efluente ATS, um efluente mais complexo de ser degradado por não ter passado pelo tratamento biológico.

### 4.1 Reagentes e Equipamentos

- Álcool isopropílico PA;
- Álcool etílico PA;
- Ácido nítrico (65%) PA;
- Nitrato de prata 0,2 mol/L;
- Peróxido de hidrogênio PA;
- TiO<sub>2</sub> P25 comercial (EVONIX);
- Precursor n-butóxido de titânio IV 97% (SIGMA ALDRICH);
- Precursor tetraisopropóxido de titânio IV 98% (ACROS ORGANICS);
- Lignina sintética (Lig) e efluente real (ATS e DPS) de uma indústria de papel e celulose situada na região norte do Paraná;

- Solução ácido clorídrico (HCl) 1,0 mol/L, hidróxido de sódio (NaOH) 2,0mol/L;
- Chapa magnética com peixinho (modelo Logem Scientific);
- pHmetro.

#### 4.2 Síntese dos Três Óxidos a Base de Precursor n-Butóxido de Titânio IV

A síntese dos catalisadores foi realizada por rota de sol gel e empregou-se três metodologias diferentes, com o intuito de avaliar a estrutura cristalina de interesse fotocatalítico.

- Óxido 1

Misturou-se: 5,3 mL de ácido nítrico (65%) a 100,0 mL de álcool etílico PA para acidificar, em seguida adicionou-se sob agitação magnética 28,4 mL de precursor n-butóxido de titânio IV (97%). Após 30 minutos de agitação, adicionou-se 6,0 mL de água destilada para promover a hidrólise e manteve-se a agitação por 24 horas. Em seguida realizou-se um tratamento térmico por 12 horas a 80°C em frasco fechado, para promover o crescimento dos cristais. Realizou-se a secagem em estufa por 24 horas a 60 °C e por fim calcinou-se a amostra a 500°C por 4 horas.

- Óxido 2

Misturou-se: 9,0 mL de precursor n-butóxido de titânio IV (97%) em 120,0 mL de álcool etílico PA e agitou-se por 1 hora, na sequência adicionou-se a solução 20,0 mL de água destilada e deixou sob agitação por 24 horas. Realizou-se o tratamento térmico por 12 horas a 80°C em frasco fechado. Secou-se em estufa por 24 horas a 60°C e por fim calcinou-se a amostra a 500°C por 4 horas.

- Óxido 3

Misturou-se: 0,7 mL de ácido nítrico (65%) a 100,0 mL de água destilada para acidificar e agitou-se por um breve momento, em seguida adicionou-se lentamente 17,0 mL de precursor n-butóxido de titânio IV (97%) sob forte agitação e deixou-se em agitação por 24 horas. Em seguida fez-se o tratamento térmico por 12 horas a 80°C em frasco fechado para promover o crescimento dos cristais. Secou-se em estufa por 24 horas a 60°C e por fim calcinou-se a amostra a 500°C por 4 horas.

#### 4.3 Síntese do Óxido a Base de Precursor Tetraisopropóxido de Titânio IV

Misturou-se: 90,0 mL de álcool isopropílico (agente dispersante) com 8,0 mL de precursor tetraisopropóxido de titânio IV 98% e manteve a agitação por 1 hora, em seguida adicionou-se lentamente 10,0 mL de água destilada para promover a hidrólise e deixou-se sob agitação por 2 horas. Realizou-se a secagem por 24 horas em temperatura ambiente e calcinou-se a 450°C por 4 horas.

#### 4.4 Síntese do Óxido Dopado com Nitrato de Prata e Peróxido de Hidrogênio

A síntese do óxido foi realizada via sol gel e seguiu-se as mesmas condições do óxido sintetizado via tetraisopropóxido de titânio IV, acrescido da etapa de dopagem (Figura 9)

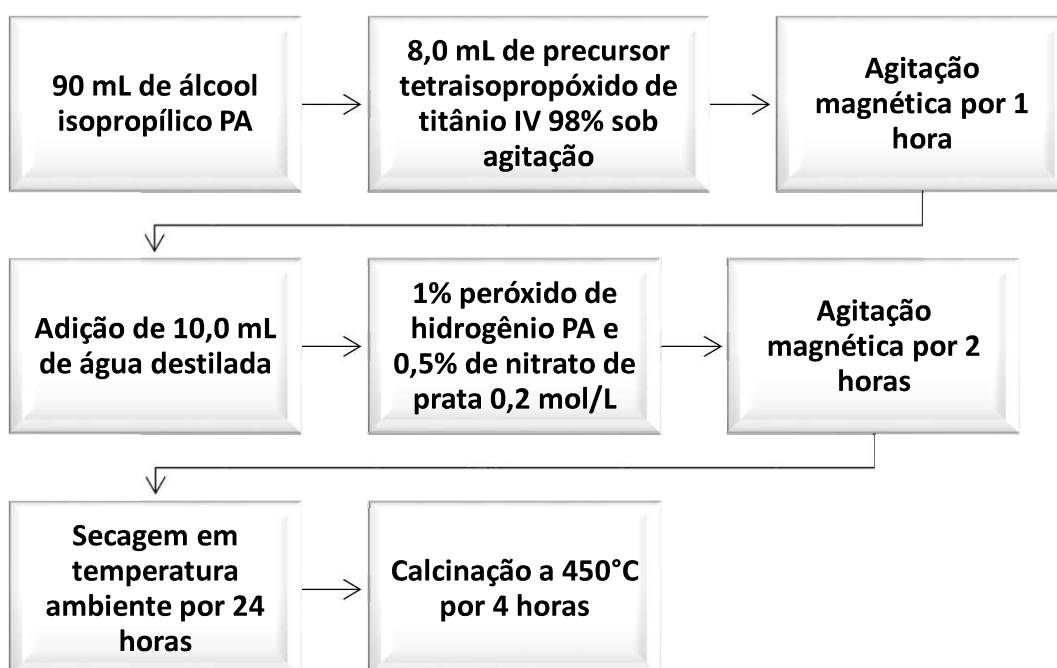


Figura 9 - Fluxograma da síntese do óxido dopado.

As condições e as proporções utilizados na síntese dos óxidos encontra-se na Tabela 1.



Tabela 1- Condições e quantidade de reagentes para cada óxido sintetizado.

Óxido sintetizado	óxi 1	óxi 2	óxi 3	O.S.	O.S. dopado
Ácido nítrico	5,3 mL	0 mL	0,7 mL	-	-
Precursor	28,4 mL n-butóxido	9,0 mL n-butóxido	17,0 mL n-butóxido	8,0 mL tetraisopropóxido	8,0 mL tetraisopropóxido
Álcool	100,0 mL etanol	120,0 mL etanol	0 mL	90,0 mL isopropanol	90,0 mL isopropanol
Tempo de Agitação 1	30,0 min	1,0 hora	1,0 min	1,0 hora	1,0 hora
Água	6,0 mL	20,0 mL	100,0 mL	10,0 mL	10,0 mL
Dopante	-	-	-	-	0,5% AgNO <sub>3</sub> 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Tempo de Agitação 2	24,0 horas	24,0 horas	24,0 horas	2,0 horas	2,0 horas
Tratamento térmico	12,0 horas a 80°C	12,0 horas a 80°C	12,0 horas a 80°C	-	-
Secagem	24,0 horas a 60°C	24,0 horas a 60°C	24,0 horas a 60°C	24,0 a horas 25°C	24,0 a horas 25°C
Calcinação	500°C	450, 500, 550, 600, 700°C	500°C	450°C	450°C

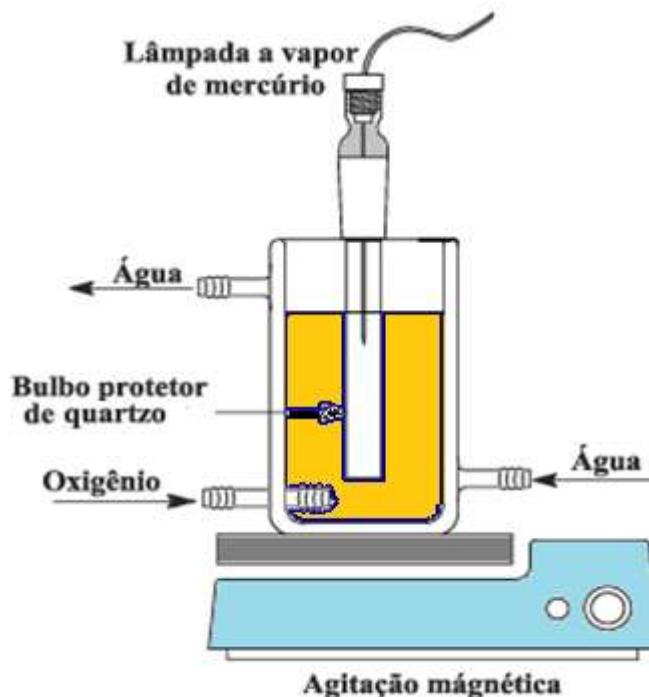
#### 4.5 Caracterização dos Óxidos por DRX

A caracterização dos óxidos foi realizada pelo método de pó, utilizando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex 600 em condições de operação: radiação CuK $\alpha$  (40KV/15mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 2°/minuto e coletados de 15 a 80° 2 $\theta$ . As identificações das fases cristalinas foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados ICDD (PDF2.DAT).

#### 4.6 Testes Fotolíticos e Fotocatalíticos

Para os estudos utilizou-se uma unidade reacional de bancada do tipo batelada com volume de 500 mL (Figura 10), constituída de reator de vidro encamisado, envelopado com papel alumínio para um melhor aproveitamento dos fótons, sistema de agitação magnética (50% de rotação) para homogeneização do meio reacional, lâmpada de 125 W sem o bulbo original (General Eletric) submersa e protegida por um tubo de quartzo permitindo a emissão de luz ultravioleta, caixa preta protetora para impedir a passagem da radiação ao exterior, compressor de ar 4 L/min para fornecer o oxigênio, 450 mL de efluente e refrigeração a água.

A concentração de catalisador foi de 1g/L, o efluente modelo de lignina foi de 200ppm e os efluentes reais coletados antes (ATS) e depois (DPS) do decantador biológico foram trabalhados sem tratamentos prévios.



**Figura 10 - Reator fotoquímico.**

Os testes foram divididos em três etapas: fotólise, adsorção e fotocatalise.

A fotólise foi realizada por um intervalo de 2 horas, com coletas alíquotas de 3,0 mL de 20 em 20 minutos.

A adsorção foi realizada no escuro sob agitação magnética por 1 hora, para verificar a eficiência adsorptiva do catalisador e permitir a estabilidade entre a solução e os sítios ativos do óxido. Em sequência realizou-se a fotocatalise utilizando os catalisadores  $\text{TiO}_2$  sintetizados e o  $\text{TiO}_2$  P25 como comparativo.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em bateladas, sendo coletadas alíquotas de 3,0 mL de 20 em 20 minutos por 2 horas e filtradas com filtro millipore 0,45 $\mu\text{m}$ .

As alíquotas coletadas foram monitoradas em espectrofotômetro UV-vis (modelo Evolution 60s) por varredura espectral, para acompanhamento do perfil de degradação, utilizando cubetas de quartzo.

#### 4.7 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Foi utilizado uma solução de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) 0,1 mol/L, a qual foi dividida em seis soluções e estas sofreram reajuste do pH de 2 a 12. As soluções foram preparadas a partir

de 50 mL de cloreto de sódio 0,1 mol/L, nas quais o valor do pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L. Em cada solução preparada adicionou-se 50 mg do óxido, e as mesmas foram mantidas sob agitação de 150 rpm durante 24 horas a 30°C. Após este período as soluções foram filtradas com filtro millipore 0,45µm e aferiu-se o pH das amostras.

Para determinar o ponto de carga zero, construiu-se um gráfico do  $\Delta$ pH versus o pH inicial. A determinação do ponto de carga zero foi realizado somente para O.S. dopado.

#### 4.8 Determinação de Fenólicos

O teor de fenólicos foi determinado pelo método padrão espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, sendo utilizado o ácido gálico como padrão de referência. Uma alíquota de 0,5 mL da amostra foi transferida para um tubo com tampa de rosca e adicionado 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 10%, permanecendo em repouso por 5 minutos. Após 5 minutos, foi adicionado 2,0 mL de carbonato de sódio 4% e então deixados em repouso por 2 horas ao abrigo da luz. Após 2 horas de repouso, foram realizadas as leituras em espectrofotômetro UV-vis a 740 nm. Uma amostra em branco foi feita nas mesmas condições e a curva de calibração foi construída com soluções de 150 ppm a 2,5 ppm de ácido gálico.

#### 4.9 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi realizada de acordo com o procedimento padrão (APHA, 1995). Em tubos de ensaio foi adicionado 3,0 mL do efluente, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalisadora. Os tubos foram colocados em bloco digestor e mantidos a temperatura de 150 °C por 2 horas. Após o resfriamento, realizou a leitura de absorbância, no comprimento de onda de 600 nm. Os resultados são expressados em mg/L de O<sub>2</sub> consumido pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração utilizando biftalato de potássio como padrão.

#### 4.10 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Qualidade Agroindustrial (LAQUA), situada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Pato Branco, pelo método padrão (APHA, 1995).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos Óxidos

O óxi 1 formou cristais grandes e uniformes de coloração amarelo escuro (Figura 11-a), provavelmente pela acidificação do álcool, que promoveu uma redução no pH e elevou a concentração de íons  $H^+$  no meio, estes reagiram como íons peptizantes, influenciando diretamente no tamanho final das partículas. Após a calcinação, obteve-se um pó branco e denso, característico do processo de aquecimento dos xerogéis, em que se tem um aumento na cristalinidade e uma redução da porosidade, devido a absorção térmica da rede particulada para se reestruturar, havendo uma ruptura dos poros, causando o aumento da densidade da rede tridimensional (SILVA FILHO, 2007).

A segunda metodologia, originou um pó de coloração esbranquiçada com aspecto fino e leve (Figura 11-b) antes e após a calcinação, imagina-se que a reação ocorreu sem a presença dos íons peptizantes impedindo assim desenvolvimento dos cristais, favorecendo a dispersão no meio reacional durante as reações fotocatalíticas.

A terceira metodologia formou cristais de coloração amarelo claro brilhoso com cristais irregulares (Figura 11-c), diferenciando-se da primeira metodologia pela falta do álcool dispersante. O tamanho das partículas pode ser justificado pela presença dos íons  $H^+$  em excesso, provenientes da água acidificada, que permitiu um crescimento irregular dos cristais. A coloração clara dos cristais pode ser atribuída a baixa quantidade de ácido nítrico utilizado. Após a calcinação obteve-se um pó branco e denso, característico do aumento da cristalinidade nas partículas.

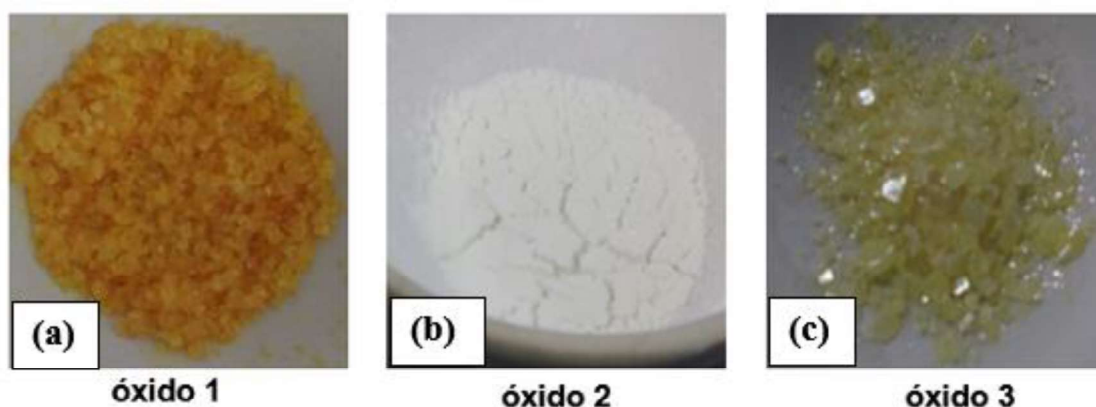


Figura 11 - Cristais formados na síntese, utilizando as metodologias distintas.

O O.S. apresentou características semelhantes ao óxi 2, com coloração branca e aspecto leve e fino.

O O.S. dopado apresentou coloração amarela após a adição do peróxido de hidrogênio, devido a complexação entre ele e o titânio, originando um sol gel de coloração amarela (figura 12-a). Após calcinação, obteve-se um pó branco, leve e de alta dispersão (Figura 12-b).



Figura 12 - Etapas da síntese do O.S. dopado. (a) sol gel; (b) antes e após a calcinação.

As fases cristalinas dos óxidos foram identificadas pelos picos característicos analisados pelo difratograma de raio-x (Figura 13), o qual definiu picos característicos para o óxi 1 com sinais  $2\theta$  igual a  $25,29^\circ$  referente a fase anatase e  $27,42^\circ$  fase rutilo, onde ambas se encontram em proporções semelhantes. Para o óxi 2 o difratograma revelou apenas fase anatase com pico de  $2\theta$  igual  $25,19^\circ$ . Para o óxi 3 teve-se o pico  $2\theta$  igual a  $25,19^\circ$  referente a fase anatase e o  $27,46^\circ$  a fase rutilo, no qual a fase rutilo se encontra em maior proporção comparado a fase anatase.

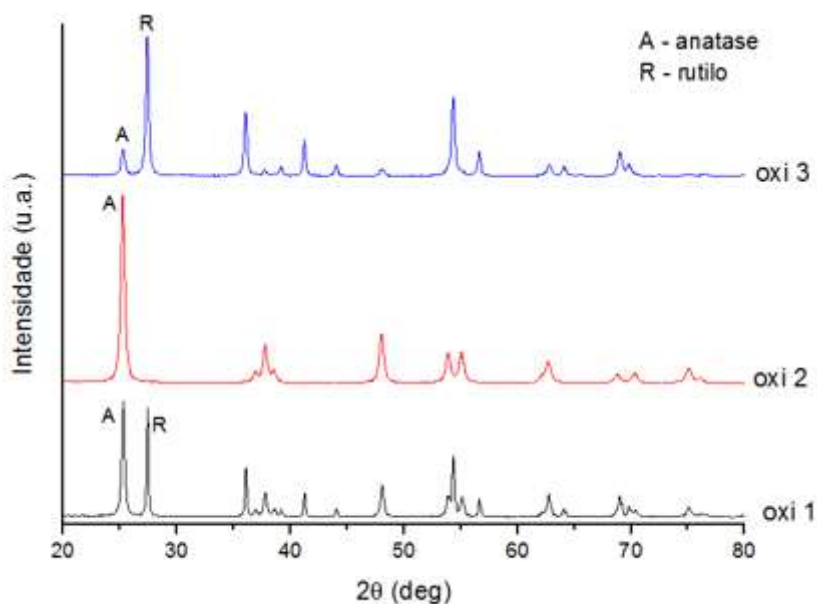


Figura 13 - Caracterização por DRX para o óxido 1, 2 e 3.  
(CCD- PDF2.DAT)

Para o óxi 2 observa-se somente a fase anatase, evidenciando que este óxido obteve uma estabilidade melhor na temperatura de 500°C, utilizada na calcinação. Esta estabilidade pode ser justificada pela diferença estrutural comparado com os outros óxidos. O qual obteve cristais menores, que necessitaria de uma quantidade maior de energia térmica para que houvesse uma mudança de fase.

A presença de ácido nítrico favorece a formação de óxidos com cristalinidade mais estável, necessitando de baixas energias para desenvolver a fase rutilo, fase mais estável termodinamicamente do TiO<sub>2</sub>.

Porém, visando a fotocatalise heterogênea a fase anatase é a mais atrativa, devido ao seu band gap que favorece o aumento no potencial redox da solução e no tempo de cargas formadas (SUNG-SUH et al., 2004). Outra vantagem da fase é que esta possui uma cinética favorável a baixas temperaturas, permitindo uma concentração maior de impurezas, baixo cristalito e alta área superficial. Diante disso realizou-se um estudo com o óxi 2, com intuito de identificar a temperatura de transformação da fase anatase em rutilo.

Segundo Saleiro (2010), a transformação da fase anatase-rutilo não ocorre em uma temperatura definida, mas sim numa faixa de temperaturas entre 350 e 1175°C, sendo influenciado pelo método de preparação, presença de impurezas, aditivos ou pela atmosfera presente na transformação. Tal fato foi observado neste trabalho (Figura 14) pois, antes da calcinação o óxido não possuía uma estrutura cristalina bem definida, mas apresentava características de fase anatase. Quando calcinado em baixas temperaturas ocorre uma ordenação na rede cristalina dos átomos, levando a picos bem definidos. Notou-se também que em baixas temperaturas o semicondutor apresentou somente picos de características anatase, justificado pela baixa necessidade energética que a estrutura precisa para desenvolver cristalinidade.

Hirano (2004), faz menção que um semicondutor puro em atmosfera normal, com fase cristalina anatase inicia sua transformação irreversível em rutilo a 600°C, o que condiz com difratograma de raio-x (Figura 14), onde o primeiro pico referente a fase rutilo é notado a 600°C. Ao intensificar a temperatura para 700°C ocorreu uma redução significativa de pico referente a fase anatase e uma elevação no pico da fase rutilo, justificado pela estabilidade termodinâmica que a fase possui em relação a fase anatase em temperaturas mais elevadas.

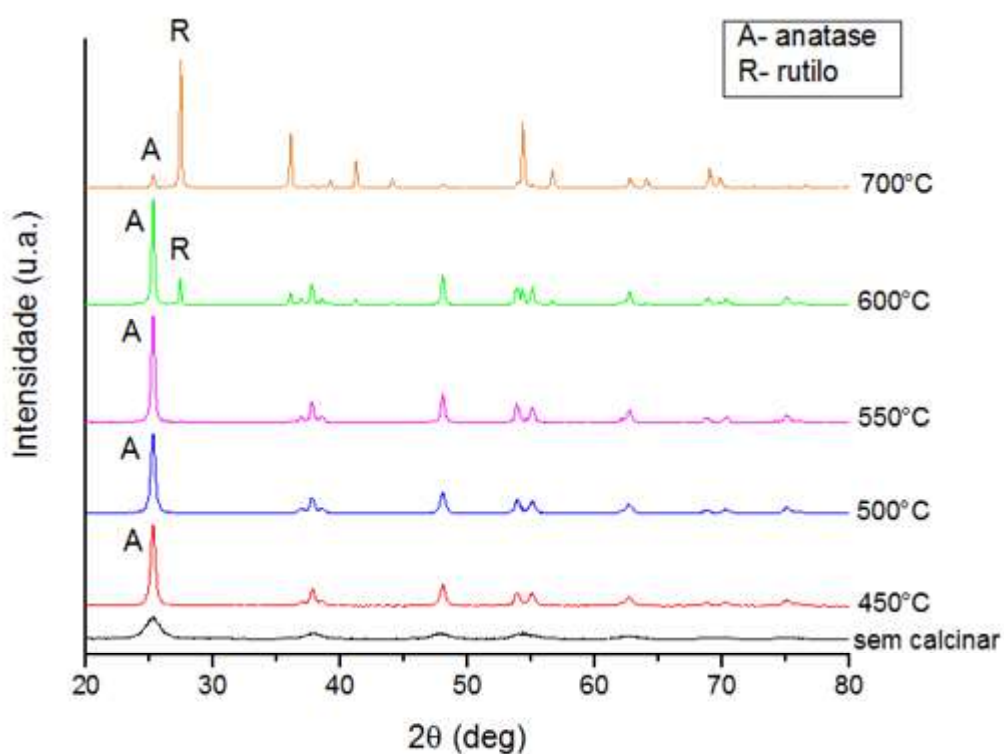


Figura 14 - DRX para o óxido 2, calcinado em diferentes temperaturas. (CCD- PDF2.DAT)

O óxido sintetizado via precursor tetraisopropóxido de titânio, desenvolveu estrutura cristalina contendo a fase anatase e rutilo (Figura 15), com  $2\theta$  igual a  $25,3^\circ$  para fase anatase e  $27,4^\circ$  para rutilo. Evidenciando que o óxido sintetizado por precursor tetraisopropóxido, formou um xerogel com alta cristalinidade, necessitando de baixas temperaturas ( $450^\circ\text{C}$ ) para que ocorresse a organização da rede cristalina e transição da fase anatase em rutilo.

Observou-se que a dopagem deste óxido com a prata e o peróxido, aumentou a estabilidade térmica da fase anatase, apresentando picos de baixa intensidade para a fase anatase  $2\theta$  igual  $25,2^\circ$  e pico pequeno para a fase rutilo com  $2\theta$  igual  $27,3^\circ$ . Notou-se também que não houve picos característicos para o elemento de dopagem, provavelmente pela baixa porcentagem, não sendo detectados pelo DRX.

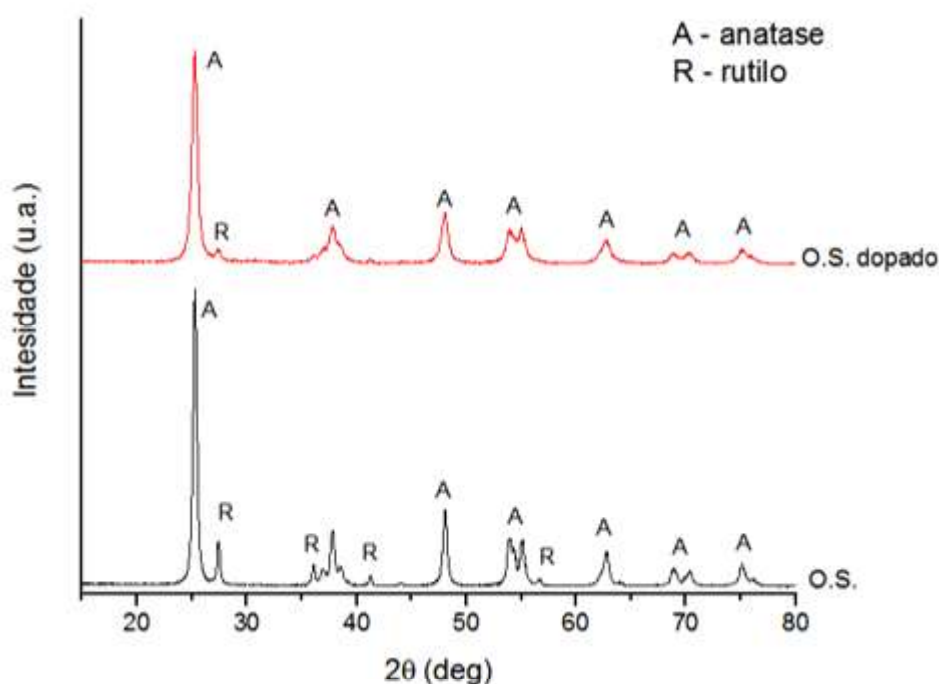


Figura 15 - DRX do O.S via precursor tetraisopropóxido de titânio com e sem dopagem. (CCD- PDF2.DAT)

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas, influencia diretamente no processo fotocatalítico. Partículas muito grandes reduz a eficiência do catalisador, devido ao declínio da área superficial que ocorre quando a rede cristalina se organiza. As micrografias permitem analisar a aparência tridimensional da amostra em escala micrométrica até a nanométrica. Para o O.S. dopado, foi observado nanopartículas esféricas de ordem média de 62,5 nm aproximadamente, associadas com a fase anatase, (Figura 16), A figura permite ainda analisar uma semelhança na forma e aparência das partículas revelando que a prata não influenciou diretamente na morfologia do óxido.



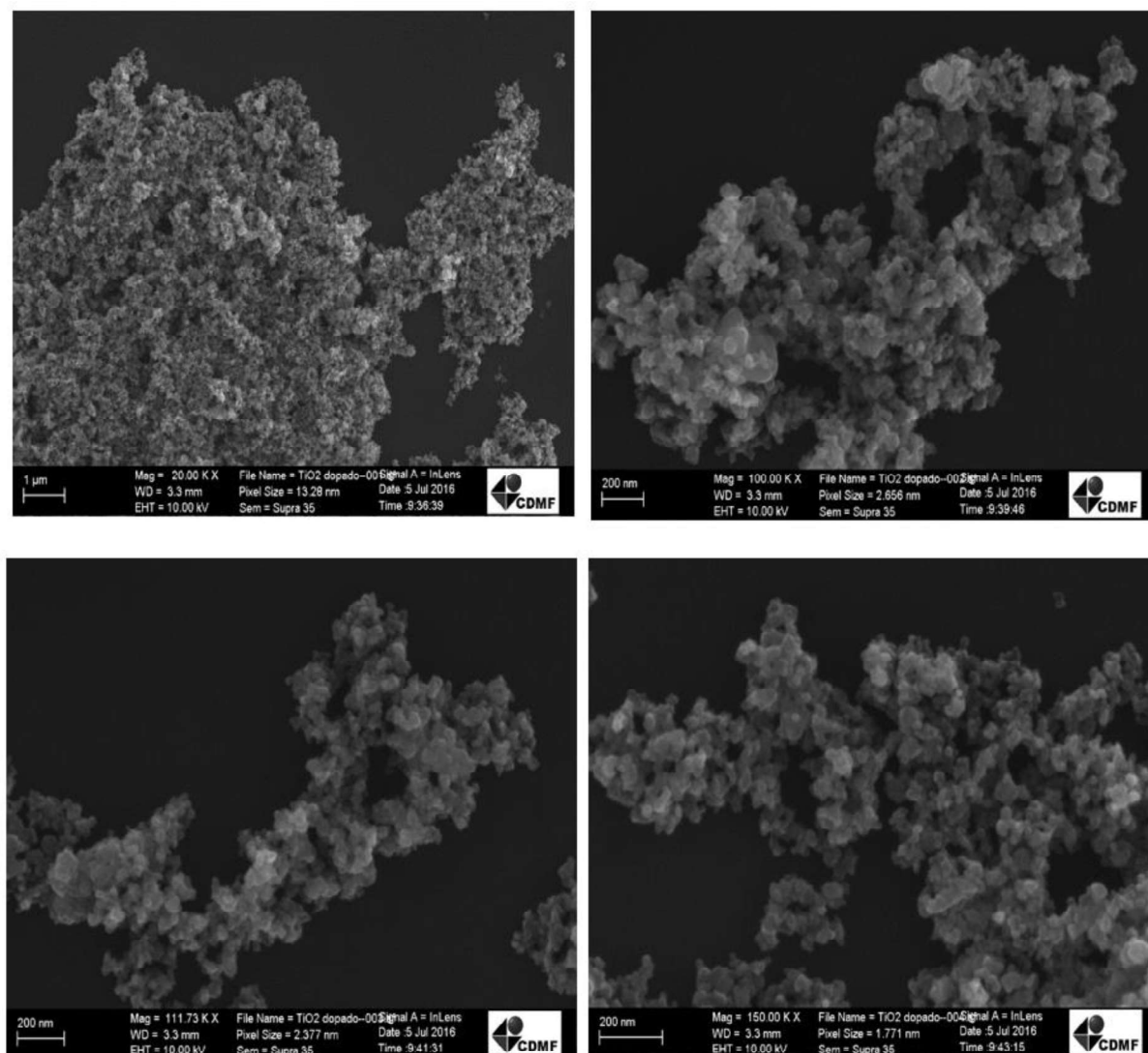


Figura 16 - Micrografias do O.S. dopado.

### 5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A figura 18 permite avaliara a banda 1, localizado entre  $3250$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuída as vibrações de alongamento das ligações de hidrogênio das moléculas de água superficiais, de hidratação e também dos grupos hidroxila. Essa afirmação é comprovada pela presença de alguns picos fracos em torno de  $1600$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  (banda 4) causados pela vibração de dobra da água coordenada, como também do grupo Ti-OH. O fato da banda do P25 ser maior no IV, pode ser devido a uma maior exposição ao ar.

De acordo com Kolen (2005), bandas em torno de 2900, 1400 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes a traços de compostos orgânicos como tetraisopropóxido e etanol, tal afirmação condiz com as bandas 2, 4 e 5.

A banda referente a dopagem da prata deveria estar em 510  $\text{cm}^{-1}$ , porém outras bandas estão sobrepondo-a. Yu (2005), faz menção que há uma banda a 2357  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), que se assemelha a banda 3 (Figura 18), sendo justificado pelos resíduos do nitrato de prata utilizado na síntese como dopante, devido as perdas dos voláteis sobrou o  $\text{Ag}_2\text{O}$  residual.

A banda 6 e 7 refere-se as ligações características das ligações da rede do  $\text{TiO}_2$  (Figura 17).

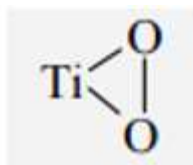


Figura 17 - Ligações da rede cristalina  $\text{TiO}_2$ .

A banda 8 a 700  $\text{cm}^{-1}$  é referente a vibração O-Ti-O na fase rutilo, característico de amostras calcinadas em temperaturas maiores que 450°C, que tendem a apresentar a banda como impressão digital da molécula (SILVERSTEIN et al., 1979).

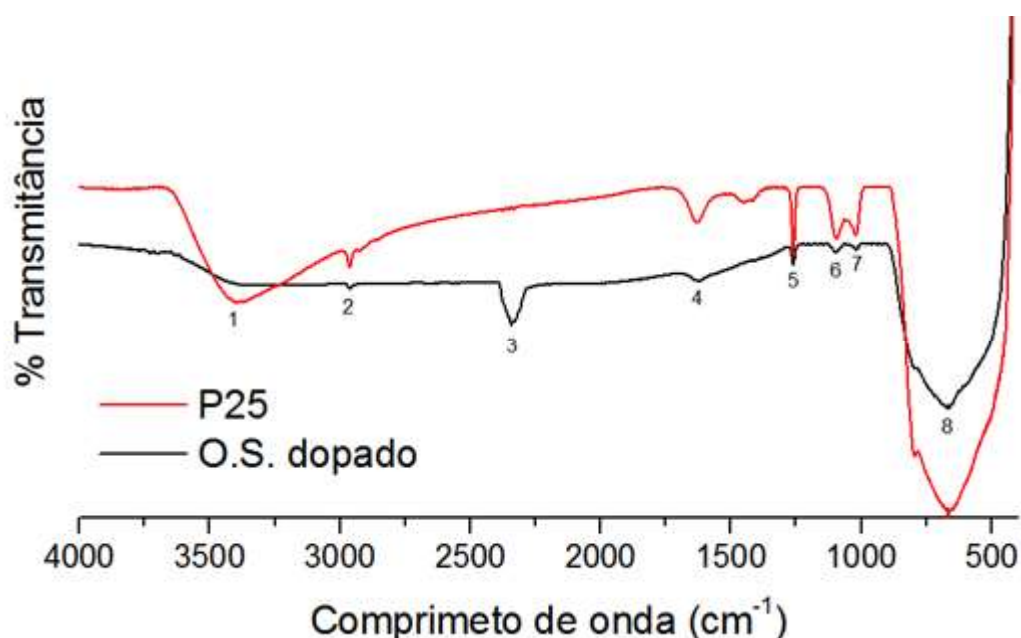


Figura 18 - Infravermelho do O.S. dopado, comparado com o padrão P25.

#### 5.4 Análise Térmica

Esta técnica permite analisar a perda de umidade e de matéria orgânica derivada da síntese. Para o O.S. dopado notou-se uma queda isotérmica próxima a 60°C (Figura 19), devido a evaporação dos voláteis presente na solução, na sequência ocorreu uma perda gradativa de massa até 250°C provavelmente pela perda dos compostos orgânicos remanescentes não voláteis, após estas quedas a curva permaneceu constante.

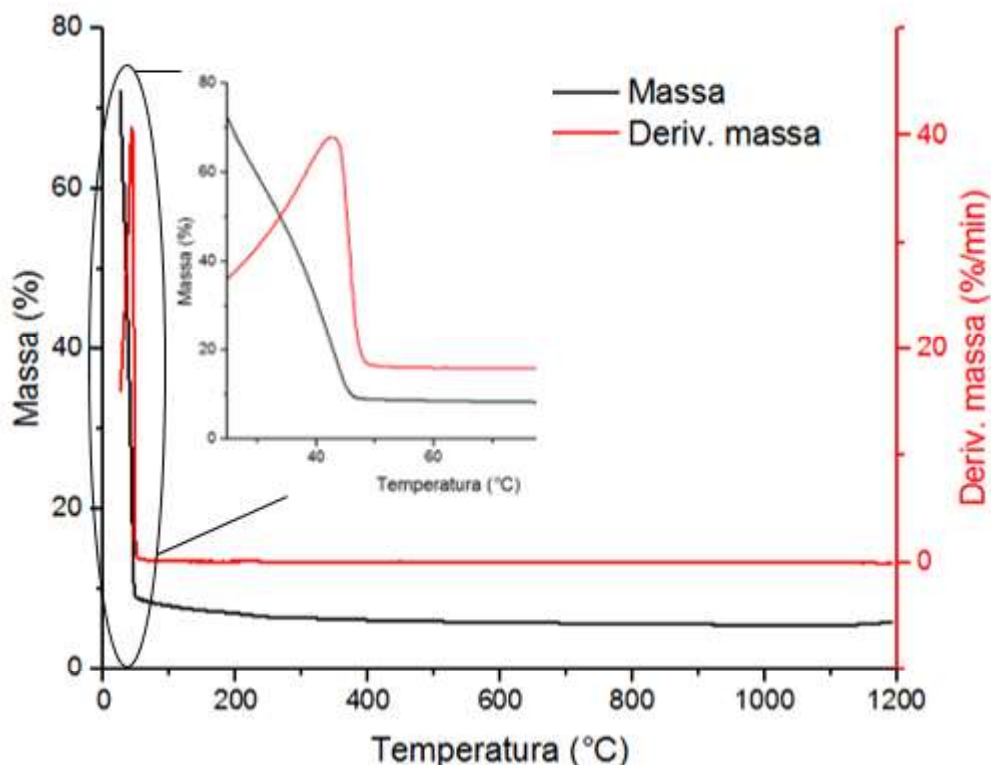


Figura 19 - Curva de TG/DTG para o O.S. dopado.

#### 5.5 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

O pH dos efluentes, é um fator importante nos processos fotocatalíticos, pois influencia na interação do efluente com a superfície do óxido utilizado. Este método é utilizado para avaliar o comportamento de ionização da superfície e determinar o valor em que o pH da carga superficial líquida do adsorvente é igual a zero. Quando o pH da solução for inferior ao valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  indica que a carga na superfície do catalisador é positiva, justificada pela presença de íons  $\text{H}^+$  em excesso em relação aos íons  $\text{OH}^-$ , ocorrendo um beneficiamento para os ânions sobre a superfície. Quando o pH é superior ao  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  a carga na superfície é negativa, devido ao excesso de íons  $\text{OH}^-$ , favorecendo a atração catiônica.

A intercepção obtida no gráfico  $\Delta\text{pH}$  pelo  $\text{pH}$  inicial, indicou um valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,4$  (Figura 20), evidenciando que o O.S. dopado possui uma superfície com característica neutra, não havendo atração nem repulsão significativa.

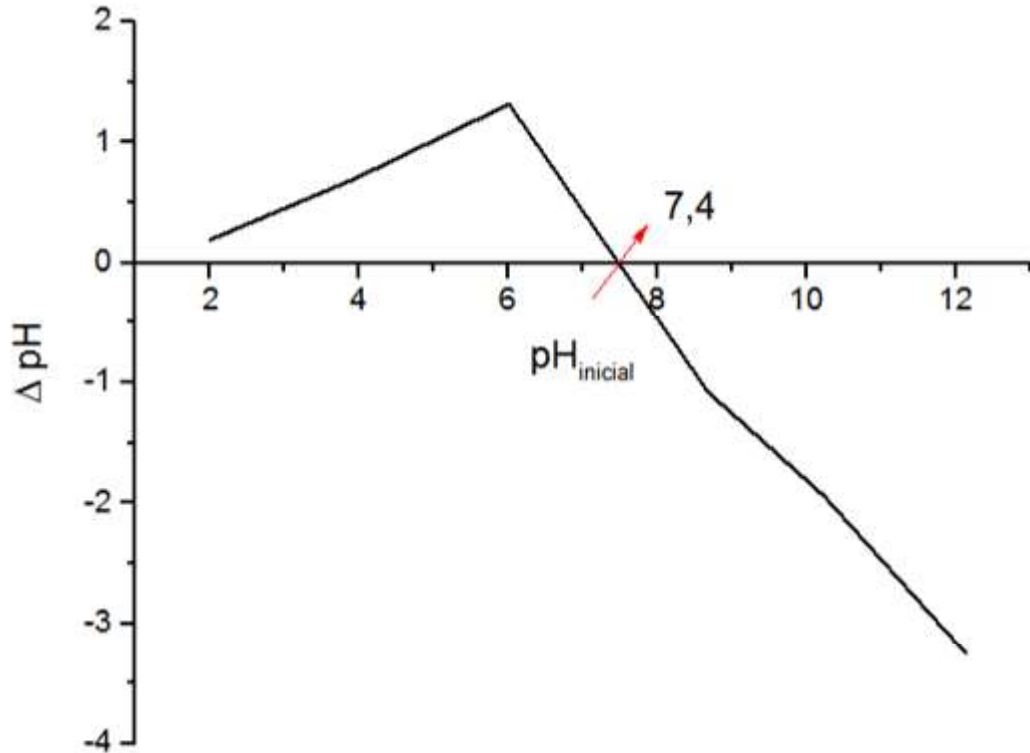


Figura 20 - Determinação do ponto de carga zero do O.S. dopado.

## 5.6 Análise Quantitativa

A DQO é um parâmetro utilizado para medir a quantidade de matéria orgânica presente no efluente e a razão entre os (DBO/DQO) é um parâmetro de comparação de dificuldade de degradação do efluente por tratamentos biológicos. Onde valores inferiores a 0,2 consiste em efluentes de difícil degradabilidade e com uma razão de 0,5 é de fácil biodegradabilidade.

Na Tabela 2, encontra-se os valores de quantificação para DQO, DBO e a razão entre eles para os efluentes ATS, DPS e lignina. Constata-se que a relação DBO/DQO para os efluentes de estudos possuem valores inferiores a 0,5, não sendo, portanto de fácil biodegradabilidade

**Tabela 2- Resultados dos parâmetros DBO, DQO e Fenólicos para efluentes trabalhados.**

<b>EFLUENTES</b>	<b>DBO<sub>5</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>DQO</b> <b>(mg/L)</b>	<b>DBO/DQO</b>	<b>FENÓIS</b> <b>(mg/L)</b>
<b>LIGNINA</b>	64,70	184,91	0,35	17,14
<b>ATS</b>	366,50	851,95	0,43	16,58
<b>DPS</b>	53,44	191,11	0,28	2,27

Ao analisar os resultados (Figura 21), observou-se que o óxido 1 e 2 elevou a DQO do efluente de lignina, concluindo que o processo clivou a molécula em novos compostos mais reativos com o oxigênio que o efluente inicial. Já o O.S. dopado reduziu 80,54%, destacando-se em relação ao padrão P25 que reduziu 54,11%, os demais tratamentos reduziram muito pouco o valor para este efluente modelo.

O efluente DPS, já passou por um tratamento biológico na fábrica onde ele foi coletado, o que facilita sua degradação. Este resultado é observado com a redução da DQO após os testes fotocatalíticos e fotolíticos, onde todos os tratamentos reduziu significativamente o valor de DQO, se destacando o O.S. dopado com 90,09% comparado a 86,03% do padrão P25 (Figura 21).

O efluente ATS é rico em matéria orgânica e compostos mais complexos, exigindo um maior tempo de degradação, entretanto como o tempo foi definido como uma constante (máximo de 2 horas para os estudos), os valores de redução foram baixos. O O.S. dopado alcançou bons resultados reduzindo 36,78% da DQO do efluente, visto que este possui uma dificuldade maior em ser degradado em virtude da complexidade do efluente.

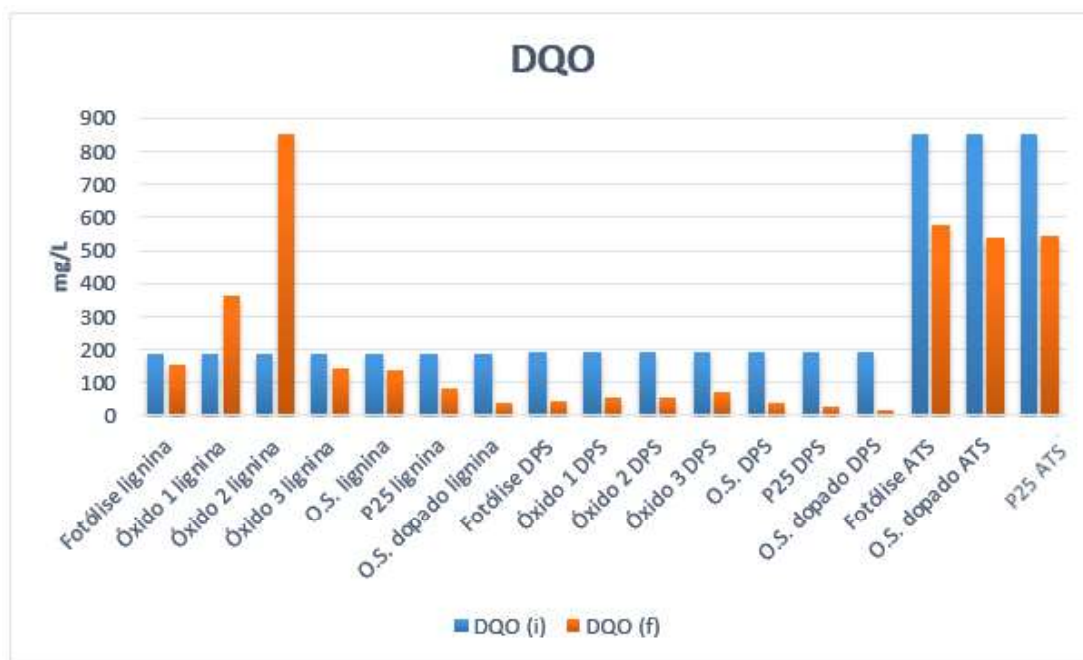
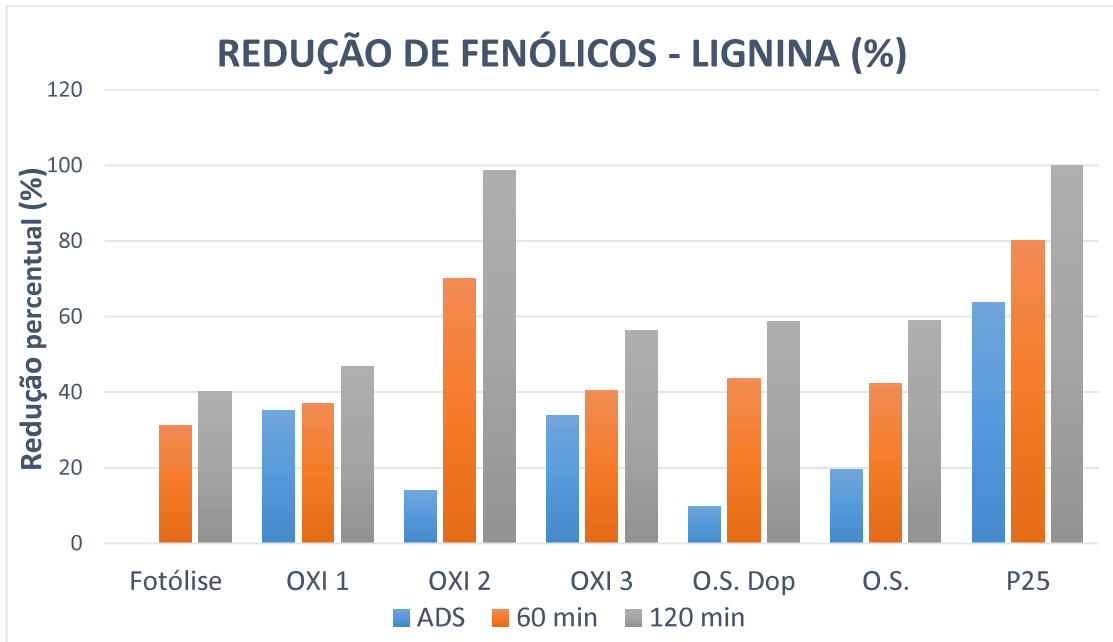


Figura 21 - Gráfico DQO empregando tratamentos fotolíticos e fotocatalíticos.

### 5.7 Fenólicos Totais

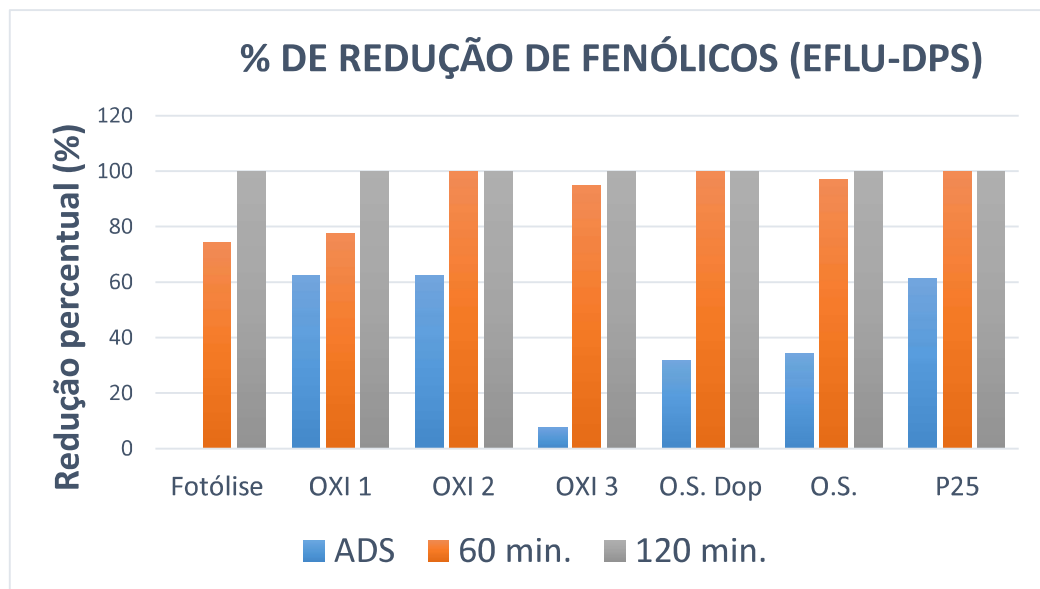
Segundo o CONAMA  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  é a concentração de fenóis estabelecida como padrão de lançamento para qualquer tipo de efluente.

A redução de fenólicos do efluente modelo de lignina para a fotólise foi de 40% no final do tempo escolhido, valor inferior aos obtidos pelas reações fotocatalíticas (Figura 22), sendo estes: óxi 1 com 47%, óxi 2 com 99%, óxi 3 com 56%, O.S. com e sem dopagem 59% e P25 100%.



**Figura 22 - Redução dos fenólicos totais após os tratamentos no efluente lignina.**

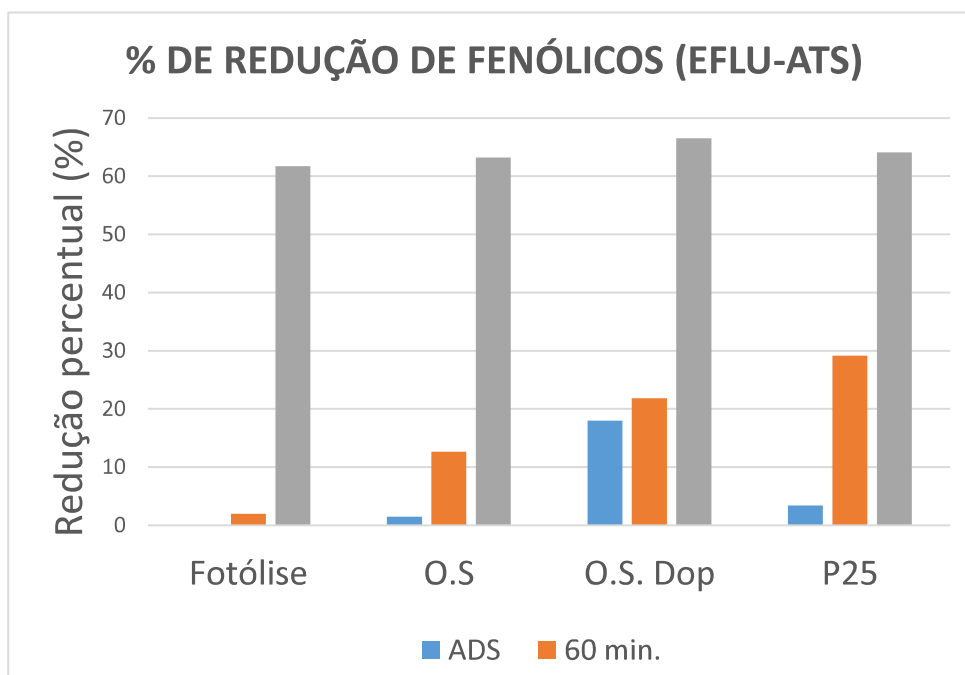
Para a redução de fenólicos no efluente DPS, todos os testes fotolíticos e fotocatalíticos obtiveram 100% de redução no tempo final 120 minutos. Mas quando observamos o tempo de 60 minutos a fotólise obteve 74% de redução, novamente sendo inferior aos fotocatalisadores, sendo estes: óxi 1 com 77%, óxi 2 com 100% e óxi 3 com 94% (Figura 23).



**Figura 23 - Redução dos fenólicos presente no DPS após os tratamentos.**

O óxido O.S com e sem dopagem obteve bons resultados na redução dos fenólicos e DQO, tanto para o efluente Lig quanto para o efluente DPS. Devido a estes fatores, eles foram

escolhidos para serem aplicados no efluente ATS, visto que este efluente possui uma complexidade maior para ser degradado, quando comparado com o efluente DPS.



**Figura 24 - Redução dos fenólicos presente no ATS após os tratamentos.**

Obteve-se uma redução de 61,74% aplicando a fotólise direta. Para os óxidos catalíticos obteve-se 66,51% para o O.S. dopado, 63,19% para o O.S sem dopar e 64,08% para o padrão P25. Comprovando que o efluente possui uma complexidade maior em ser tratado tanto para a redução de fenólicos totais quanto para redução de DQO, mesmo empregado catalisadores que obtiveram ótimos resultados em outros efluentes.

## 5.8 Resultados dos Testes Fotocatalíticos

A fotólise direta possui como única fonte de degradação, a luz ultravioleta, uma radiação de alta energia e com poder de clivar as ligações químicas. Um mecanismo lento comparado com a fotocatalise, como pode ser observado nas Figuras 24, 25 e 26. Isso pode ser justificado porque na fotólise a maior parte da energia é espalhada ou absorvida pelo ambiente, principalmente pela atmosfera. Diante disso os testes realizados empregando a fotólise visou apenas quantificar a porcentagem de degradação atribuído ao tratamento, visto que ela atua em conjunto com a reação fotocatalítica.

A adsorção do efluente na superfície do óxido é outro fator, que influencia diretamente no processo fotocatalítico pois, permite calcular a verdadeira eficiência da fotocatalise. Como



pode ser observado nos gráficos (Figura 24, 25 e 26) cada óxido possui um comportamento diferente.

O óxi 1 foi o melhor adsorvente dentre os óxidos estudados com adsorção de 45,84%, porém este passou por uma etapa de dessorção no início da fotocatalise, finalizando a reação com uma 30,68% de redução, concluindo que sua estrutura cristalina contribuiu para adsorção, mas não foi efetivo para catálise.

O óxi 3 possui um comportamento semelhante ao óxi 1, diferenciando apenas nos valores de redução, tanto para adsorção quanto para fotocatalise.

Já o óxi 2, possui somente fase anatase, e segundo Balasubramanian et al., (2004) esta fase possui um maior número de sítios reduzidos de  $Ti^{3+}$  que a fase rutilo devido a redução dos sítios  $Ti^{4+}$  pelos elétrons promovidos para a BC. Logo este sequestro reduz a velocidade de recombinação do par elétron-lacuna, aumentando o tempo de vida das lacunas e por consequência a formação de radicais  $HO\bullet$ . Outra explicação se deve ao band gap da fase, o qual é superior ao da fase rutilo, colaborando para que não haja uma recombinação entre o par elétron-lacuna e assim aumentando a eficiência do fotocatalisador como foi observado para o óxi 2 (SAUER, 2006).

A metodologia de síntese e o precursor utilizado, influenciou diretamente no óxido final, como pode ser observado nos O.S. e O.S. dopado. Pois, mesmo que estes catalisadores possuam ambas as fases cristalinas (anatase e rutilo), eles apresentaram melhor eficiência comparado aos sintetizados por precursores n-butóxidos. Na Figura 24, pode ser observado uma redução de quase 100% para o efluente Lig empregando os óxidos de tetraisopropóxido de  $TiO_2$ .

A dopagem do semicondutor alcançou o objetivo desejado, pois elevou a eficiência do O.S., obtendo resultados superiores ao padrão P25.

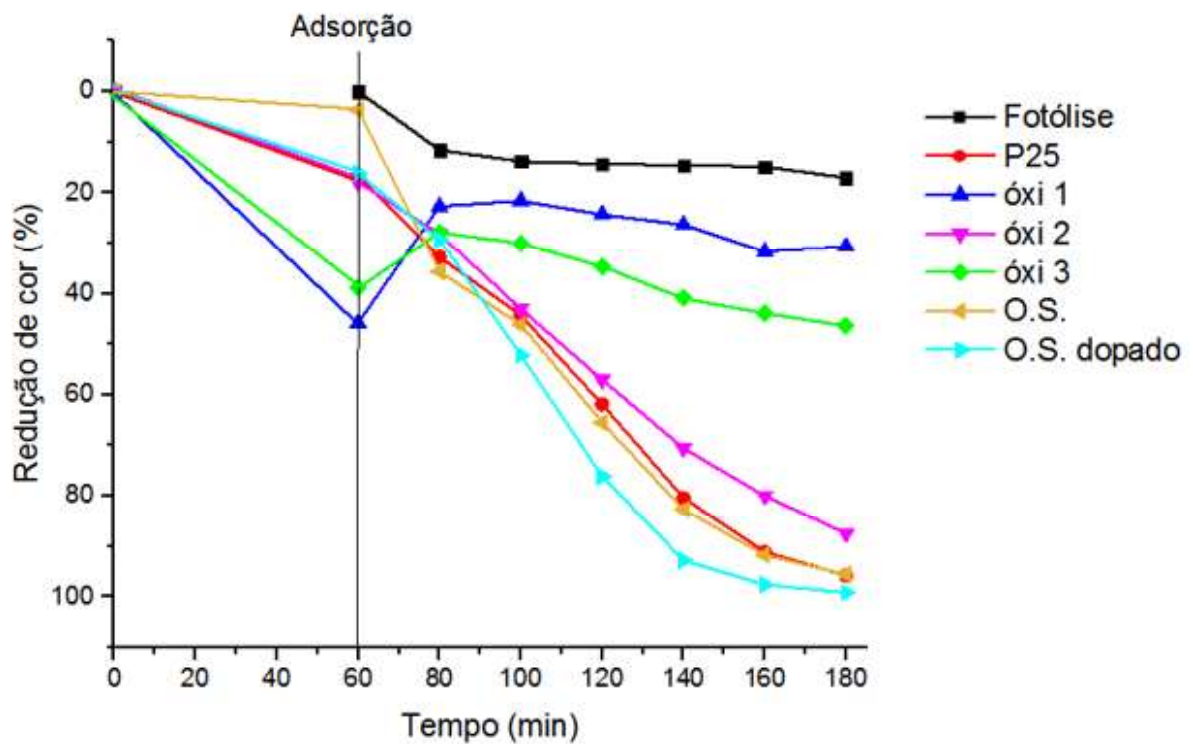


Figura 25 - Gráfico de redução de cor do efluente modelo.

O efluente DPS, possui uma facilidade maior em ser degradado, devido o tratamento biológico realizado pela indústria, o que facilitou a degradação via fotólise direta com uma redução de 74,56%, porém a reação foi mais lenta que o mecanismo fotocatalítico, que reduziu 99,99% via fotocatalise empregando o O.S. dopado, no mesmo intervalo de tempo (Figura 25). Os óxidos 1 e 3 apresentaram um comportamento semelhante na degradação deste efluente. O O.S. possui similaridades com o padrão P25. Sendo possível avaliar mais uma vez que a dopagem do semiconductor aumentou o seu poder fotocatalítico.

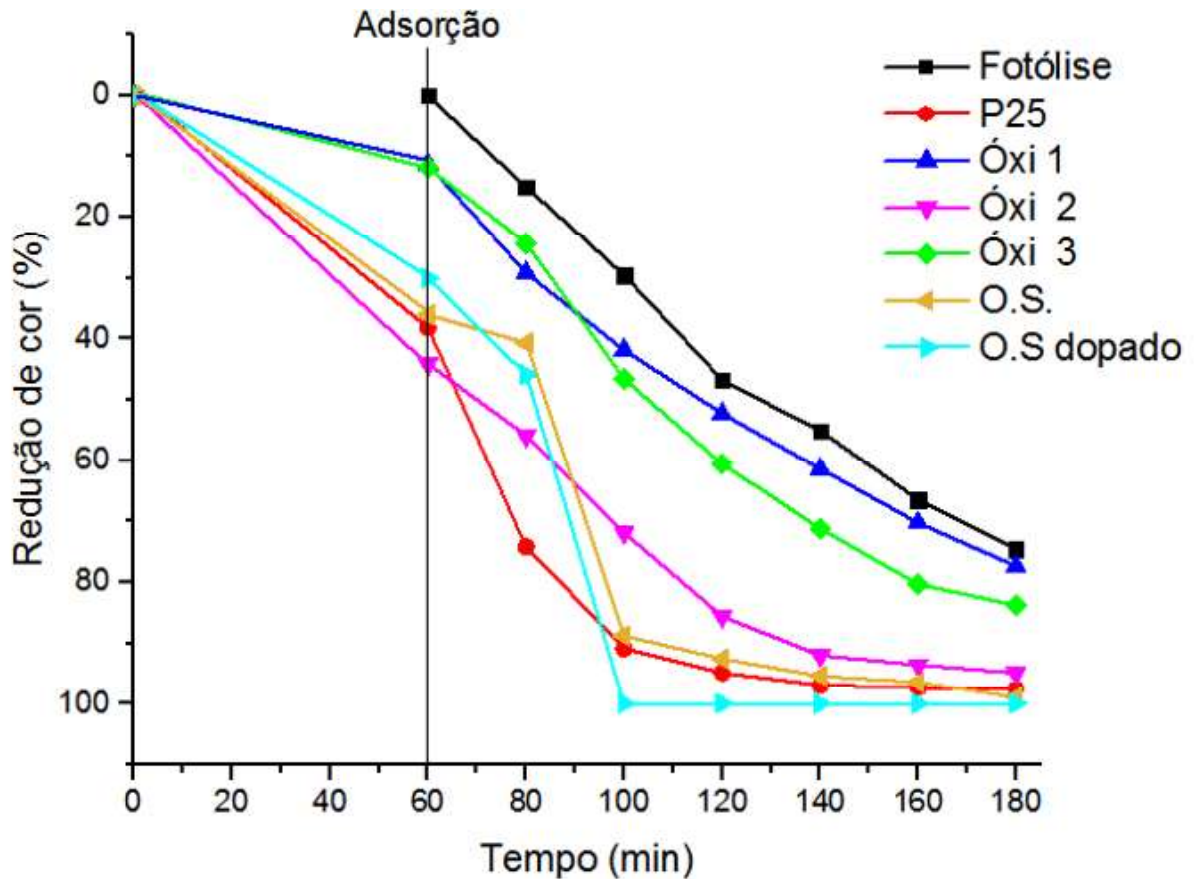


Figura 26 - Gráfico de redução de cor do efluente real DPS.

Ao estudar os óxidos sintetizados no efluente DPS e lignina, foi possível analisar que os óxidos O.S e O.S. dopado obtiveram melhores resultados comparado aos demais óxidos, pois reduziu tanto a DQO quanto os fenólicos. Mediante a isso, ambos foram testados no efluente ATS, que possui uma complexidade maior em ser degradado, por não ter passado por um tratamento biológico inicial.

Os resultados podem ser analisados na Figura 26, a qual permite observar uma melhor adsorção para o P25 (26,13%). O O.S. dopado foi o melhor óxido catalítico reduzindo 50% da cor do efluente com 80 minutos de reação fotocatalítica e 99,96% aos 120 minutos. Estes valores se aproximam muito do obtido pelo padrão P25, porém este óxido adsorveu muito pouco do efluente tendo boa parte da redução atribuída a fotocatalise, sendo contrário ao padrão que passa por um processo de desorção no início do tratamento fotocatalítico.

Os resultados para o O.S. sem dopante se assemelharam muito ao padrão P25, porém com resultados mais baixos.

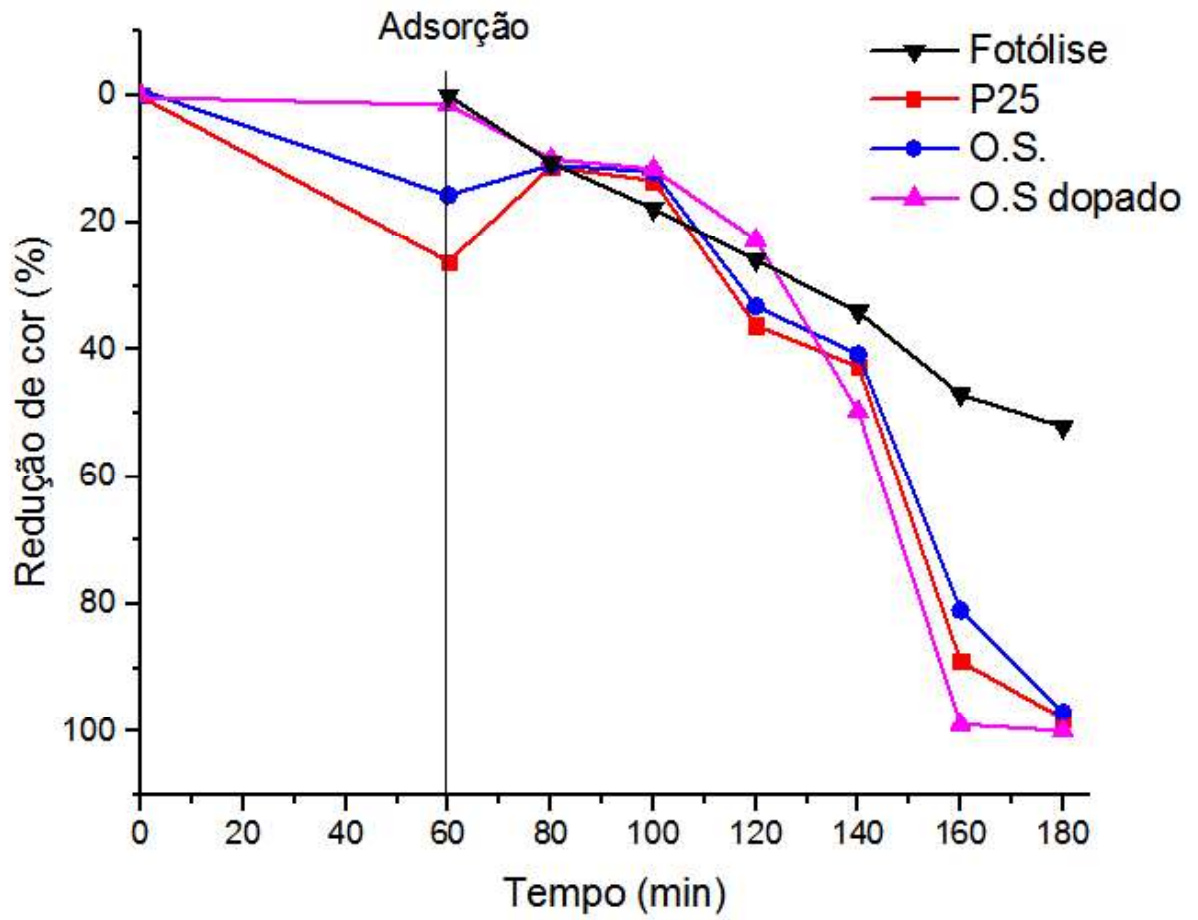


Figura 27 - Gráfico de redução de cor do efluente ATS.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese de óxidos utilizando precursores de titânio via sol gel, foi efetiva, comprovado pelos resultados de DRX e pelos tratamentos fotocatalíticos.

O óxi 2 reduziu a cor e fenólicos totais, o O.S. com e sem dopagem reduziu significativamente a DQO, a cor e parcialmente os fenólicos dos efluentes estudados.

O teor de prata utilizado para a dopagem, não influenciou diretamente na morfologia final das partículas, mas elevou a eficácia do semicondutor, como esperado.

## 7 REFERÊNCIAS

- ALI, M., SREEKRISHNAN, T.R., **Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review**, *Advances in Environmental Research*, v.5, p. 175-196, 2001.
- ALMEIDA, M., K., **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Catarina, 2011.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo**. Engenharia Sanitária Ambiental. v.14, n.4, p. 543-550, 2009.
- APHA (1995). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington, 1995.
- BALASUBRAMANIAN G.; DIONYSIOU D. D.; SUIDAN M. T.; BAUDIN I.; LAINE J. M.; **Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 73, 2004.
- BEYDOUN, D.; AMAL R.; LOW G.; MCEVOY, S., 1999, Role of nanoparticles in photocatalysis, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 1, n. 4, p. 439 - 458, 1999.
- BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F.; **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.1, n.5, p.1457, 2003.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol gel science the physics and chemistry of sol gel processing. **San Diego: Academic Press**, p. 908 ,1990.
- CAMARGO, P. H. C.; **Síntese, Caracterização e Aplicações de Alcóxidos Heteronucleares de Fe/V/Ti Como Precursores de Fonte Única para o Processo Sol – Gel**. Dissertação (Mestrado em Química) UFPR – Curitiba, PR; 2005.
- CARDOSO, G., 2006, **Fabricação de Celulose**. V. 1, Ed: Senai. Curitiba – PR, 2006.
- CASTAÑEDA, L. ALONS, J. C. ORTIZ, A. ANDRADE, E. SANIGER, J. M. RAÑUELOS, J. G. Mater. **Chem. Phys.** V.77, p. 938, 2002.
- CATAURO, M.; BOLLINO, F., Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: GUISTA, D., N. Ed. **Biomedical Science, ehgineering and technology**. Massachusetts: In Tech, p. 389-416, 2012.
- CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; VALENTE, J. P. S.; SAEKI, M. J.; FLORENTINO, A. O. J.; Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO<sub>2</sub> thin films. *Material Science.*, V. 43, p. 602-608, 2008.
- CIOLA, R., **Fundamentos da Catálise**. 1ª Ed. São Paulo. Editora da USP. Moderna, 1981.

COLPINI, L. M. S.; **Estudo e Aplicações dos Óxidos SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos Óxidos Mistos V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ TiO<sub>2</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtidos Pelo Método Sol-Gel.** (Dissertação Mestrado) UEM, Maringá-PR. 2005.

CONAMA, **Conselho Nacional do meio ambiente**, RESOLUÇÃO N° 430, de 13 de maio de 2011; complementa e altera a Resolução n° 357/2005, Art. 3°, 2005.

DIEBOLD, U., The surface science of titanium dioxide, **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, 2003.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L.; **Photodegradation of petrol station wastewater aftercoagulation/flocculation with tannin-based coagulant.** *Catalysis Today*, v. 219, p. 79-83, 2013.

FELTRIN, C. W.; **Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica.** 2010. 84 F. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFRGS, Porto Alegre – RS. 2010.

FELTRIN, J. ET. AL., **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: síntese, estrutura e fotoatividade.** *Cerâmica*, São Paulo, V. 59, N. 352, P. 620-632, 2013.

FERREIRA, I. V. L., **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto secundário.** 2005. 187 f. Tese de doutorado (Título de doutor em engenharia hidráulica e saneamento) - Escola de engenharia de São Paulo, São Carlos. 2005.

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 TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p 446–454, 2011.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C., 2011, Review of the anatase to rutile phase transformation, **Journal of Materials Science**, v.46, p. 855-874, 2011.

HIRANO M., and OTA K., **Preparation of Photoactive Anatase-Type TiO<sub>2</sub>/Silica Gel by Direct Loading Anatase-Type TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Acidic Aqueous Solutions by Thermal Hydrolysis**, *J. Mater. Sci.* p. 1841-1844. 2004.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** Chemical Reviews, Massachusetts, EUA, 1995.

JAGADISC, C.; PEARTON, S. **Zinc oxide, bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications.** **New York: Elsevier.** p.589, 2006.

KAFIZAS, A., NOOR, N., CARMICHAEL, P., SCANLON, D. O., CARMALT, C. J., PARKIN, I., 2014, Combinatorial Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of F: TiO<sub>2</sub>; the Relationship between Photocatalysis and Transparent Conducting Oxide Properties, **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 1758–1771, 2014.

KO, C. H.; HSIEH, P.; 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, p.875-881, 2009.

KSIBI, M., AMOR, S. B., CHERIF, S., ELALOUI E., HOUAS, A., ELALOUI, M., 2003, Photodegradation of lignin from Black liquor using a UV/TiO<sub>2</sub> system, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 154, p. 211-218, 2003.

LI, D., HANEDA, H., 2003, **Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis**, Chemosphere, v. 51, p. 129-137, 2003.

LIMA, J. M. G.; **Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio**, Ministerio de Minas e Energia, 2010.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR., 1995; Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Revist.**, v.95, p. 735-758, 1995.

MARQUES, R. G., **Decomposição Fotocatalítica de Efluente de Celulose e Papel**. 2014. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2014.

MIRANDA-GARCÍA, N., MALDONADO, M. I.; CORONADO, J.M.; MALATO, S.; **Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant**. Catalysis Today, v.151, p. 107-113, 2010.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v.104, p.1-8, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental**. Química Nova, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A Fotocatálise Heterogênea e a sua Aplicação Ambiental**. Química Nova, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.; GUIMARÃES, J. R. **Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.3, n.3 (jul/set) e n.4 (out/dez), p.97-100, 1998.

OHLWEILLER, O. A., **Química Inorgânica**, Vol 2, Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, p. 522, 1973.

OLIVEIRA, S. C. T., **Efeito do tratamento do hiperbárico na hidrólise de pasta Kraft com xilanase**. 2010. 86 f. Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 2010. ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. **A comprehensive review of ZnO materials and devices**. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 041301/1-041301/103, Aug. 2005.



PILÓ-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. **Quantitative Chemical and  $^{13}\text{C}$  NMR analysis of *Eucalyptus grandis* Lignin. Proceeding of the Third Symposium on the Chemistry of lignin and other wood components.** Belo Horizonte: Química Nova, p.150-154, 1993.

POLEZI, M. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) no Efluente de uma ETE para fins de reuso.** 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; Costa, L. L.; **Appl. Catal. B: Environ**, v.82, p. 219, 2008.

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, p.211-219, 1998.

ROCHA, J. C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental.** Porto Alegre: Bookman. p.29-33, 2004.

SALEIRO, G. T et al. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha.** *Cerâmica*. São Paulo, v. 56, n. 338, p. 162-167, Jun 2010.

SAUER T. **Tratamento de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica Seguida por Adsorção em Carvão Ativado.** 2006. 279 f. Tese de Doutorado (PósGraduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2006.

SILVA FILHO, Ruy Braz da. **Estudo analítico de rotas de síntese de dióxido de titânio.** 2007. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, Marlon Nunes. **Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de Óxido de Zinco.** 2011. 88 f. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho- UNESP, Araraquara, São Paulo. 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos.** 3 ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1979.

STROPA, Jusinei Meireles; **Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida.** 2013. 114 f. Tese de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – RS. 2013.

SU, W., ZHANG, Y., LI, Z., WU, L., WANG, X., LI, J., FU, Z., **Multivalency Iodine Doped  $\text{TiO}_2$ : Preparation, Characterization, Theoretical Studies, and Visible-Light Photocatalysis,** *Langmuir*, v. 24, p. 3422-3428, 2008.

SUNG-SUH, H.M.; CHOI, J.R.; HAH, H.J.; KOO, S.M.; BAE, Y.C.; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 37, 2004.

TARR, M.A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants** - environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.

THOMPSON, T., L., YATES, J., T., **Surface Science of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-new photochemical process**, Chemical Reviewa, v.106, n.10, p. 4428-4453, 2006.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio**. Ecl. Quím., vol. 30, Nº 4, p. 7-13, São Paulo-SP. 2005.

VOHRA, M. S.; DAVIS, A.P. **Photocatalytic oxidations: the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference**. Edited by Allen P. Davis – University of Maryland, EUA. 1993.

YAP, P.S.; LIM, T.T.; LIM, M., SRINIVASAN, M.; **Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>/AC composite for the adsorption-photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light**. Catalysis Today, v. 151, p. 8-13, 2010.

Yu.V. Kolen'ko, A.V. Garshev, B.R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin. **Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying**. J. Photochem. Photobiol. A-Chem, v. 172, p. 19-26, 2005.

XIN B.; JING L.; REN Z.; WANG B.; FU H. Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 109, p. 2805, 2005.

ZANIN, E. et al., Estudo da degradação de compostos fenólicos presente em águas residuárias de postos de combustíveis utilizando fungos filamentosos (*Aspergillus Flavus*). **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**. v. 18, p. 279-287, 2014.

ZHANG, Z., WANG, C. C, ZAKARIA, R., YING, J. Y., 1998, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts, **Journal Physical Chemical. B**, v. 102, p. 10871-10878, 1998.

ZHAO, Bin; CHEN, Yu-Wen. Ag/TiO<sub>2</sub> sol prepared by a sol-gel method and its photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 1312-1318, 2011.