

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

MARCO ANTONIO CARDOSO DE SOUZA

ESTUDO DE PEROVISQUITA BASEADA EM TITÂNIO PARA A APLICAÇÃO
EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

PONTA GROSSA

2019

MARCO ANTONIO CARDOSO DE SOUZA

ESTUDO DE PEROVISQUITA BASEADA EM TITÂNIO PARA A APLICAÇÃO
EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação apresentada para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia e Ciência
de Materiais na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de Concentração:
Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA

2019

S729 Souza, Marco Antonio Cardoso de
Estudo de perovisquita baseada em titânio para a aplicação em
fotocatálise heterogênea / Marco Antonio Cardoso de Souza Ponta Grossa,
2019.
116 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

1. Perovisquitas. 2. Fotocatálise. 3. Temperatura de calcinação. I.
Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 628.167.2

MARCO ANTONIO CARDOSO DE SOUZA

ESTUDO DE PEROVISQUITA BASEADA EM TITÂNIO PARA A APLICAÇÃO
EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Área de Concentração Materiais Cerâmicos.

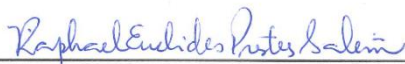
Ponta Grossa, 31 de janeiro de 2019.



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto - Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, UTFPR, Câmpus
Londrina/PR

Dedico esse trabalho a Deus e a minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me ajudado a superar todas as dificuldades ao longo de todos esses anos.

Agradeço a Maria por todas as graças derramadas em minha vida, e que sem a fé eu não seria nada.

Agradeço em especial a minha mãe Fátima e ao meu pai Marco por toda a compreensão e carinho ao longo de todos esses anos, e o incentivo me dado desde quando era criança a sempre estudar e não desistir jamais de meus sonhos mesmo quando tudo parecia difícil.

A todas as minhas tias e aos meus tios pelo esforço em todos os momentos, em especial a Tia Sô e a Tia Neta por todo o incentivo me dado ao longo deste trabalho.

As minhas primas Isadora e Ingrid e meu primo João Vitor por todo o companheirismo ao longo de todos esses anos.

Em especial agradeço aos meus amigos, irmãos e companheiros de mestrado que estão comigo desde a época da faculdade de engenharia química Diéury e Erickson por todo o companheirismo e irmandade ao longo destes mais de 7 anos, por toda a paciência em diversos momentos, as correrias do dia a dia e nos trabalhos, todas as risadas, as viagens ao longo das semanas mesmo que as vezes com sono, mas sempre ali, e principalmente a todas as manhãs de sono perdidas desde a Graduação, e sei que nossa amizade mesmo que fiquemos longe por algum motivo, nossa amizade é eterna e juntos mesmo que tudo pareça difícil, nós fazemos o impossível.

Agradeço a minhas colegas de mestrado Cris, Janaina, Nickolle e Patrícia pela colaboração, incentivo e amizade em todos os momentos e instantes.

Agradeço também aos meus amigos Pedro, Amanda, Patrícia, Thiago, Junior, Marcelino por toda a colaboração e apoio ao longo da realização deste estudo e em especial aos meus amigos Jefferson, Alessandra que mais

estiveram presentes durante o decorrer deste trabalho, por todas as noites e risadas principalmente nesses últimos meses.

A todos os meus professores que tive ao longo do mestrado pelo seu apoio, dedicação e incentivo em todos os momentos, em especial aos professores Benjamim, Luís, Márcio e Adriana por toda a ajuda no decorrer deste estudo.

Agradeço a toda equipe do LABMU, a Selma, Milton, Dirceu, e toda a equipe da UEPG por estarem sempre dispostos a ajudar.

Agradeço a equipe do Centro Laboratorial Professor Ivo Neitzel da Faculdade de Telêmaco Borba Mayara e Cláudio (Teló) bem como aos professores Ivo, Gefferson e Adriano pela recomendação do mestrado e aos professores Flávia e João Victor por todo o auxílio e motivação no decorrer deste trabalho e a professora Rubiane que sempre me incentivou na realização de pesquisas científicas desde a graduação.

E em especial, agradeço ao professor Adilson Luiz Chinelatto, que me aceitou como aluno no programa de Mestrado, por todo o apoio, dicas, dedicação, orientação e motivação, que me direcionou em todos os momentos ao longo deste estudo, me mostrando todos os passos para seguir no decorrer desta pesquisa.

In memoriam a minha a minha avó Marly

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra ajudaram-me na realização deste estudo.

A todos, muito obrigado.

O Autor

*“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente
você estará fazendo o impossível.”*

São Francisco de Assis

RESUMO

Devido ao avanço das atividades industriais e das atividades humanas, ocorreu uma elevada demanda de fabricação produtos, e dentre eles destaca-se a fabricação de papel e celulose. Durante o processo de fabricação do papel ocorre um grande consumo de água e por sua vez a geração de efluentes industriais, que apresentam uma elevada carga poluidora devido aos produtos químicos utilizados no decorrer do processo e, portanto, necessitam de um tratamento para efetuar um descarte adequado do mesmo sem ocasionar algum impacto ambiental. Uma alternativa para a realização do tratamento dos efluentes industriais consiste na utilização dos processos oxidativos avançados (POA's) e dentre os mesmo a fotocatalise heterogênea que por sua vez através da ação de óxidos de semicondutores e uma fonte luminosa sobre o efluente promove a geração de um radical hidroxila que proporciona uma oxidação da matéria orgânica presente no efluente industrial reduzindo parâmetros como a demanda química de oxigênio (DQO) e a coloração. Para o presente trabalho buscou-se analisar e comparar a ação fotocatalítica dos semicondutores de dióxido de titânio comercial (TiO_2) para com duas perovisquitas de titanato sendo elas de cálcio e bário e determinara a influência da temperatura de calcinação das perovisquitas e da ação de um processo de desaglomeração no decorrer do processo. Para avaliar a eficiência dos óxidos durante o processo fotocatalítico realizou-se uma análise dos de pH, DQO (demanda Química de Oxigênio), coloração do efluente e turbidez. As perovisquitas foram desenvolvidas através do Pechini, calcinadas a temperaturas distintas de calcinação, e moídas por uma hora em um moinho de bolas periquito, as amostras foram caracterizadas por análise térmica diferencial, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, determinação do tamanho do cristalito pelo método de Scherrer, espectroscopia de infravermelho e análise da área superficial BET. A realização da desaglomeração das amostras obteve resultados satisfatórios, as amostras de perovisquita apresentaram em sua maioria estruturas do tipo ortorrômicas, um pequeno aumento do tamanho das partículas conforme se elevou a temperatura de calcinação, tamanho de cristalito com valores entre 3 a 7 nm, As perovisquitas apresentaram uma maior eficiência se comparadas para com o dióxido de titânio comercial desta maneira torna-se viável a utilização das perovisquitas em processos fotocatalíticos, dentre as perovisquitas de titanato de cálcio a que apresentou maior eficiência foi a calcinada a 1200°C promovendo uma redução de 75% da DQO, 74% da cor e 96% de turbidez do efluente industrial; para a perovisquita de titanato de bário a que apresentou a maior eficiência foi a calcinada a 1200°C promovendo uma redução de 67% da DQO, 69% da cor e 93% de turbidez do efluente industrial.

Palavras chaves: Perovisquitas, Fotocatálise, Temperatura de calcinação

ABSTRACT

Due the advance of industrial activities and human activities, there has been a high demand for manufacturing products and among them the manufacture of pulp and paper. During the papermaking process, there is a high consumption of water and, in turn, the generation of industrial effluents, which have a high polluting charge due to the chemicals used in the course of the process. An alternative to the treatment of industrial effluents is the use of advanced oxidative processes (AOPs) and among of them the heterogeneous photocatalysis, which in turn through the semiconductor oxides action and a light source of the effluent, promotes the generation of a hydroxyl radical providing the oxidation of organic matter present in the industrial effluent reducing parameters such as chemical oxygen demand (COD) and coloration. For the present work, was sought to analyze and compare the photocatalytic action of commercial titanium dioxide (TiO_2) semiconductors with two titanate perovskites being them of Calcium and Barium and determined the influence of the calcination temperature of the perovskites, and the action of a deagglomeration process in the course of the process. To evaluate the efficiency of the oxides during the photocatalytic process, realized an analysis of the pH, COD (chemical oxygen demand), effluent coloring and turbidity. The perovskites are developed through the Pechini, calcined at different temperatures of calcination, and grinding for 1 hour in a parakeet ball mill, the samples were characterized by differential thermal analysis, fluorescence of X-rays, scanning electron microscopy, diffraction of x-rays, determination of crystallite size by the Scherrer method, infrared spectroscopy and BET surface area analysis. The deagglomeration of the samples obtained satisfactory results, the samples of perovskites presented orthorhombic structures of the type, a small increase in particle size as the calcination temperature was raised, crystallite size with values between 3 and 7 nm, The perovskites presented a greater efficiency when compared with the commercial titanium dioxide in this way it becomes feasible to use them in photocatalytic processes, among the perovskites of calcium titanate that presented the highest efficiency was the calcined at 1200°C promoting a reduction of 75% of the COD, 74% of the color and 96% of turbidity of the industrial effluent, for perovskites of barium titanate that presented the highest efficiency was the calcined at 1200°C promoting a reduction of 67% of the COD, 69% of the color and 93% of turbidity of the industrial effluent.

Keywords: Perovskites, Photocatalysis, Calcination temperature

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura macro e micromolecular da madeira.....	20
Figura 2- Estrutura da lignina	21
Figura 3 - Parede de célula vegetal (Lm:lamela média; P: camada primária; S: camada secundária).....	22
Figura 4 - Fluxograma do processo de polpação kraft, utilizado na produção de papel e celulose.	23
Figura 5 - Amostra de efluente de uma indústria produtora de celulose e papel	24
Figura 6 - Principais tratamentos de efluentes industriais, divididos em químico, físico e biológico.....	26
Figura 7 - Geração de íons e radicais hidroxila com a incidência de uma fonte de radiação	29
Figura 8 - Banda de valência e de condução no TiO_2	32
Figura 9 - Comparação do uso de TiO_2 com MgTiO_3 em efluente têxtil segundo a absorbância do efluente final.....	35
Figura 10 - Fluxograma do processo sulfúrico (sulfato) para obtenção de dióxido de titânio.....	38
Figura 11 - Estruturas do dióxido de titânio, as fases polimórficas do dióxido de titânio são: rutilo, anatásio e a brokita.	40
Figura 12 - Estrutura de uma perovisquita (BaTiO_3), A=Ba; B=Ti e O nas faces da célula cúbica.....	43
Figura 13 -Estrutura da perovisquita mostrando os 8 octaedros BO_6 cercando o átomo A.	44
Figura 14 - Reações do processo Pechini.....	46
Figura 15 - Fluxograma dos processos	47
Figura 16 - Equipamento utilizado para a realização de fotocatalise	60
Figura 17 - Curvas de DTA e de TG do carbonato de cálcio.....	62
Figura 18 - Curvas de DTA e de TG do carbonato de bário.....	63
Figura 19 - Análise de DRX do carbonato de cálcio.....	66
Figura 20 - DRX do carbonato de bário.....	67
Figura 21- Análise de DRX do dióxido de titânio	68
Figura 22 – Resultados das difrações de raios X do titanato de cálcio calcinados a: 350°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.....	69

Figura 23 - Resultados das difrações de raios X do titanato de bário calcinados a: 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.	71
Figura 24 - Curvas de TG e DTA do titanato de cálcio.....	73
Figura 25 - Curvas de TG e DTA do titanato de bário	74
Figura 26 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós do dióxido de titânio. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	75
Figura 27 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 500°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	76
Figura 28 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 900°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	76
Figura 29 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1100°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	77
Figura 30 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1200°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	77
Figura 31 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 900°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração	78
Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1100°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.	79
Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1200°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.	79
Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 900°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.	80
Figura 35 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1100°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.	81

Figura 36 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1200°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.	81
Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de bário calcinado a 900°C e desaglomerados por 1h. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	82
Figura 38 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de bário calcinado a 1100°C e desaglomerados por 1h. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	83
Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de bário calcinado a 1200°C e desaglomerados por 1h. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.	83
Figura 40 - Infravermelho das perovisquitas	85
Figura 41 – Percentual de redução de cor após tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.....	89
Figura 42 – Percentual de remoção de demanda química de oxigênio após tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.	89
Figura 43 – Percentual de remoção de turbidez após tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.	90
Figura 44 – Comportamento do pH e Temperatura durante o tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.....	91
Figura 45- Análise do percentual de remoção de cor utilizando como catalisador o titanato de cálcio em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.	92
Figura 46- Análise do percentual de redução de demanda química de oxigênio utilizando como catalisador o titanato de cálcio em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°,111°C e 1200°C	94
Figura 47 - Análise do percentual de remoção de cor utilizando como catalisador o titanato de bário em função do tempo de tratamento. Na figura são	

apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.	95
Figura 48 - Análise do percentual de redução da demanda química de oxigênio utilizando como catalisador o titanato de bário em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.	96
Figura 49 - Variação da coloração para as amostras de efluente industrial e do efluente Ctratado com titanato de bário calcinado a 1200°C e tratado com titanato de cálcio calcinado a 1200°C.	97
Figura 50 – Resultados do percentual de redução de coloração para pós de titanato de bário e titanato de cálcio em função da temperatura de calcinação para pós com e sem desaglomeração	98
Figura 51 - Resultados do percentual de redução de demanda química de oxigênio para pós de titanato de bário e titanato de cálcio em função da temperatura de calcinação para pós com e sem desaglomeração	99
Figura 52 - Resultados do percentual de redução turbidez para pós de titanato de bário e titanato de cálcio em função da temperatura de calcinação para pós com e sem desaglomeração	100
Figura 53 – Resultados das medidas do pH durante o tratamento por 6h em função da temperatura utilizada para a calcinação dos pós, para os pós de titanato de cálcio e titanato de bário com e sem desaglomeração antes do tratamento.	101
Figura 54 – Resultados das medidas temperatura do efluente durante o tratamento por 6h em função da temperatura utilizada para a calcinação dos pós, para os pós de titanato de cálcio e titanato de bário com e sem desaglomeração antes do tratamento.	102
Figura 55 - Variação de colocação do efluente após fotocatalise heterogênea	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características para despejo de efluentes industriais	27
Tabela 2- Propriedades das estruturas do dióxido de titânio	40
Tabela 3 - Reagentes utilizados para síntese de titanato de cálcio.....	48
Tabela 4 - Reagentes utilizados para síntese de titanato de bário.....	48
Tabela 5 - Quantidade necessário de cada composto para realização do método Pechini	49
Tabela 6 - Quantidade necessário de cada composto para realização do método Pechini	51
Tabela 7 – Temperatura e tempo de calcinação utilizados para a obtenção dos pós de titanato de cálcio e titanato de bário.	52
Tabela 8 – Tempo de desaglomeração dos pós calcinados de CTO e BTO....	53
Tabela 9 – Análise semiquantitativa da amostra de dióxido de titânio, carbonato de cálcio e carbonato de bário por quantidade de elemento presente na amostra	64
Tabela 10 - Análise semiquantitativa da amostra de dióxido de titânio, carbonato de cálcio e carbonato de bário por quantidade de óxido presente na amostra	65
Tabela 11 - Tamanho médio do cristalito	84
Tabela 12 - Análise da área superficial das amostras.....	87
Tabela 13 - Melhores resultados obtidos após realização do processo de fotocatalise heterogênea	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	19
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL.....	20
3.2	EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL.....	23
3.3	DESPEJO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	26
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS).....	27
3.5	PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	28
3.6	UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE PARA TRATAMENTO DE ÁGUA	33
3.7	UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	33
3.7.1.	Uso da fotocatálise heterogênea em efluentes provenientes da indústria têxtil.....	34
3.7.2.	Tratamento de compostos petroquímicos.....	35
3.7.3.	Tratamento de compostos fenólicos	36
3.7.4.	Tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose.....	36
3.8	CATALISADORES	37
3.8.1	Dióxido de titânio (TiO ₂).....	38
3.8.2	Perovisquitas	43
3.8.3	Método Pechini	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	48
4.2	SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO E DO TITANATO DE CÁLCIO .	49
4.2.1	Síntese das resinas	49
4.2.2	Secagem e desaglomeração da resina.....	51

4.3	CALCINAÇÃO DOS PÓS DE TITANATO	51
4.4	DESAGLOMERAÇÃO DAS PEROVISQUITAS OBTIDAS.....	53
4.4.1	Caracterização dos pós calcinados	54
4.4.2	Fluorescência de raios X	54
4.4.3	Análise térmica diferencial e termogravimétrica	54
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.4.5	Difração de raios X	55
4.4.6	Análise do tamanho de cristalito das perovisquitas pelo método de Scherrer	56
4.4.7	Espectroscopia no infravermelho.....	56
4.4.8	Análise de área superficial por BET	57
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE ANTES DO TRATAMENTO	57
4.5.1	Determinação do pH.....	58
4.5.2	Determinação da coloração do efluente	58
4.5.3	Determinação da turbidez.....	59
4.5.4	Determinação da DQO	59
4.6	ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	59
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	61
5.1.1	Análise térmica das matérias primas	61
5.1.2	Fluorescência de raios X das matérias primas	63
5.1.3	Difração de raios X das matérias primas	65
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVISQUITAS	68
5.2.1	Difração de raios X dos titanatos	69
5.2.2	Análise térmica das resinas do processo pechini	72
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos titanatos e do dióxido de titânio	74

5.2.4	Análise do tamanho de cristalito das perovisquitas	84
5.2.5	Infravermelho das perovisquitas	85
5.2.6	Resultados das análise da área superficial por BET das perovisquitas 86	
5.3	APLICAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO E DAS PEROVISQUITAS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	88
5.3.1	Síntese dos resultados da fotocatalise heterogênea	104
6	CONCLUSÕES	106
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

Devido ao alto desenvolvimento das atividades industriais ocorreu um grande impacto nas fontes de recursos naturais como as de recursos hídricos, isso ocorre devido à elevada utilização da água em diversos tipos de atividades industriais, o que acarreta na geração de uma grande quantidade de efluentes gerados no decorrer do processo industrial. Como consequência disso no decorrer das últimas décadas as fontes de água foram constantemente poluídas devido às descargas inadequadas de efluentes industriais ou outros resíduos nas mesmas [1].

Atualmente, buscam-se técnicas que facilitem o tratamento desses efluentes, diminuindo sua carga poluidora, para que estes não agredam ao meio ambiente. Para tanto, estão sendo desenvolvidos processos para o tratamento desses efluentes como por exemplo: os processos físicos, químicos e biológicos visando diminuir parâmetros tais como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Potencial Hidrogeniônico (pH), cor, entre outros. Entretanto, devido à baixa eficiência dos processos de tratamento de efluentes, ou pela necessidade da realização de mais de uma etapa de tratamento buscam-se técnicas que proporcionem uma maior eficiência para o mesmo e com um baixo custo [2].

Uma das técnicas que tem se destacado nos últimos anos são os processos oxidativos avançados (POAs) como, por exemplo, a fotocatalise heterogênea, a qual possui como princípio a geração de um íon hidroxila através da interação entre um óxido catalisador estimulado por uma fonte luminosa e o meio líquido em que o mesmo se encontra disperso [2]. Este processo possibilita o tratamento do efluente industrial graças a geração do íon hidroxila e da interação deste com a matéria orgânica presente no efluente. Neste processo, o íon hidroxila promove uma degradação da matéria orgânica e com isso resulta em uma redução de sua carga poluidora e do índice de demanda química de oxigênio (DQO) e coloração do mesmo.

Esta técnica vem sendo amplamente estudada desde a sua descoberta por Honda por volta de 1972 [3] e utilizando para sua aplicação óxidos de

minerais como o dióxido de titânio e de zinco como catalisadores da reação, podendo ser empregada para diversos tipos de tratamentos de efluentes como o de indústrias têxteis e de papel e celulose e até para o tratamento de água. Entretanto nos dias atuais buscam-se novas alternativas que possuam a finalidade de promover uma maior eficiência para os processos fotocatalíticos otimizando os mesmos.

Em vista disso estudos buscam melhorar esta eficiência promovendo uma substituição dos óxidos utilizados por outros que sejam mais eficientes ou que utilizem uma variação do tipo de radiação utilizada (luz visível e ultravioleta), para que desta forma consigam promover um aumento da degradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais [4-5]

Portanto deve se buscar novas alternativas que possibilitem uma melhor eficiência para o tratamento dos efluentes industriais, sem que estes se tornem dispendiosos.

As perovisquitas do tipo titanato possuem propriedades elétricas e ópticas que as tornam uma possível alternativa como catalisadores no processo fotocatalítico [4-5].

Neste trabalho, buscou-se desenvolver perovisquitas de titanato de cálcio e bário com a finalidade verificar a eficiência destes materiais no processo de fotocatalise no tratamento de efluente industrial de uma indústria produtora de celulose e papel.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do estudo consistiu em se analisar e comparar a eficiência da utilização dos catalisadores de dióxido de titânio com perovisquitas de titanato de cálcio e de titanato de bário no uso da técnica de fotocatalise heterogênea para a realização de um tratamento de efluente industrial de uma indústria produtora de papel e celulose. Para tanto foi analisado a influência da temperatura de calcinação das perovisquitas no decorrer do processo de fotocatalise heterogênea.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Obter perovisquitas de titanato de cálcio e titanato de bário através do método Pechini.
- Caracterizar as perovisquitas obtidas quanto a estrutura obtida e quanto a morfologia das partículas.
- Analisar os efeitos da calcinação das amostras de perovisquitas em diferentes temperaturas na eficiência do uso como catalisador de fotocatalise heterogênea.
- Comparar a eficiência da aplicação das perovisquitas obtidas para com o dióxido de titânio como catalisadores para a aplicação em tratamento de efluentes industriais de papel e celulose com fotocatalise heterogênea.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

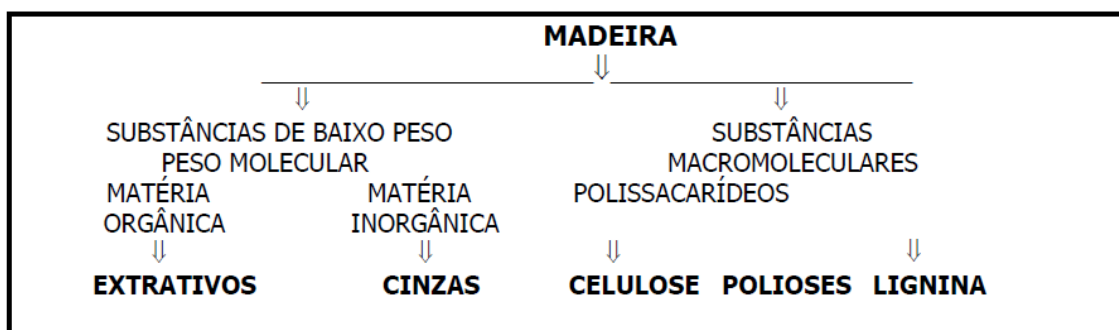
Para a caracterização do efluente de celulose e papel, é de extrema importância conhecer a estrutura da madeira bem como seus principais constituintes, e os processos utilizados para a fabricação da pasta celulósica, e com isso os principais componentes que estão presentes no efluente gerado na produção do mesmo.

A estrutura da madeira é constituída por 5 componentes principais, que são:

- Celulose
- Hemicelulose
- Lignina
- Extrativos
- Cinzas

Conforme é demonstrado na Figura 1 os componentes majoritários da estrutura da madeira são a celulose, a hemicelulose e a lignina. [6]

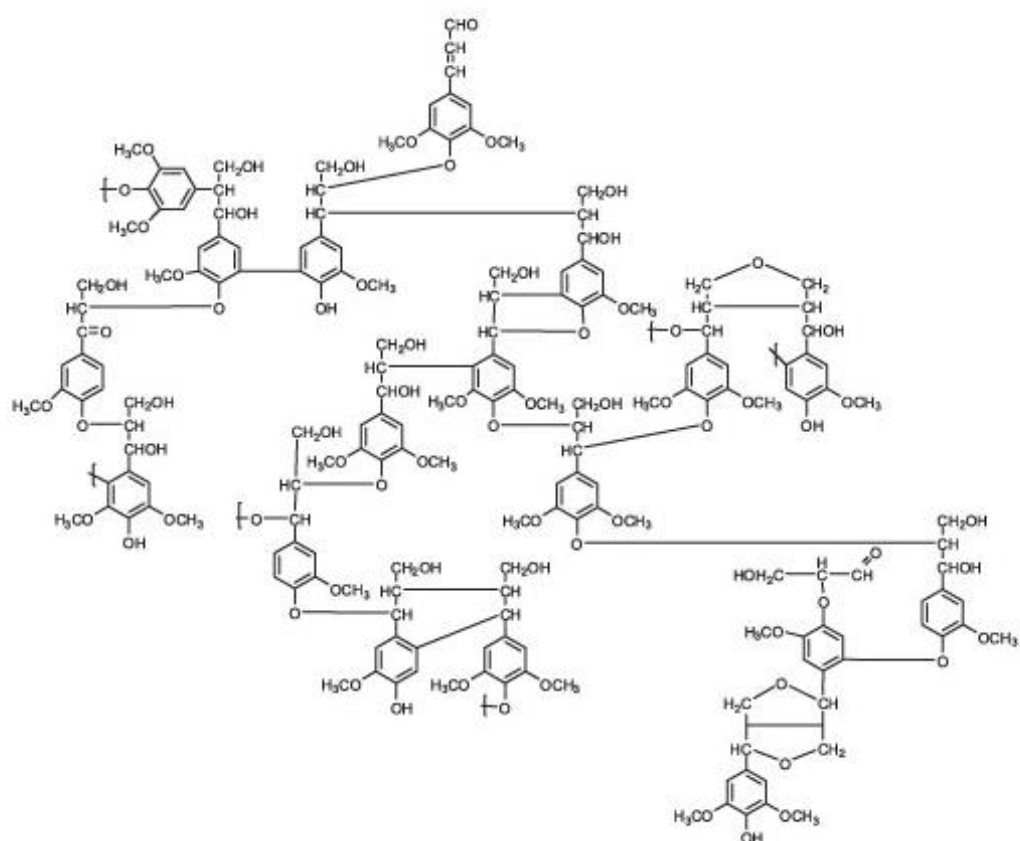
Figura 1 – Estrutura macro e micromolecular da madeira.



Fonte: KLOCK [6].

A celulose é o componente majoritário da madeira, sendo que sua estrutura pode ser considerada cristalina e é composta por moléculas de D-glucose. A hemicelulose é o resultado da união de diversas unidades de açúcares presentes na composição da madeira. Já a lignina (Figura 2) pode ser considerada como um polímero aromático amorfo que não possui unidades repetidoras, portanto possui uma composição complexa em relação aos demais componentes da madeira e geralmente se encontra ligado quimicamente com a celulose [6-7].

Figura 2- Estrutura da lignina

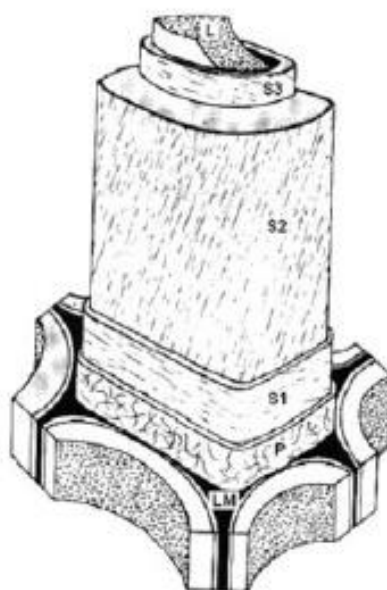


Fonte: SANTOS [8]

Na Figura 3 é apresentado um esquema de uma célula vegetal constituída de três camadas distintas: a lamela média que possui uma maior concentração

de lignina, a camada primária e a camada secundária (dividida em 3 subcamadas) onde está presente a maior concentração de celulose [9].

Figura 3 - Parede de célula vegetal (Lm:lamela média; P: camada primária; S: camada secundária)



Fonte: FAVARO [9].

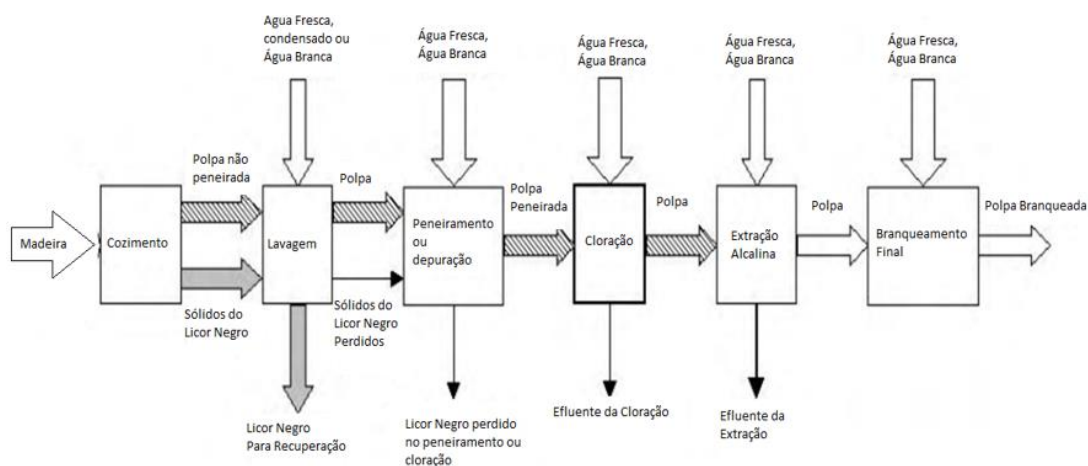
O processo mais utilizado para a fabricação de celulose e papel é o processo Kraft [7].

O processo de polpação Kraft foi desenvolvido no ano de 1879 por Dahl [9].

O processo de polpação Kraft apresentado na Figura 4, pode também ser chamado de processo Sulfato e é em uma modificação do processo soda que consiste em separar as fibras da madeira utilizando produtos químicos (licor de cozimento) dentro de um digestor. Neste processo acrescenta-se os cavacos de madeira geralmente provenientes de Pinus ou Eucalipto junto com o licor branco, que é uma solução constituída basicamente de soda e de sulfeto de sódio, dentro de um digestor. Então eleva-se a temperatura no interior do mesmo

e varia-se a pressão interna até atingir um valor ideal para a realização do cozimento dos cavacos de madeira [9]

Figura 4 - Fluxograma do processo de polpação kraft, utilizado na produção de papel e celulose.



Fonte: ALBERTI [10]

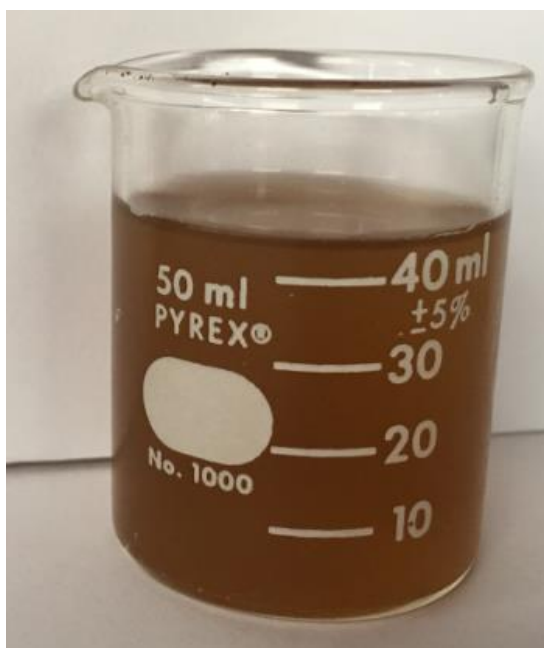
Após a fabricação da polpa de celulose nos digestores, esta é separada do licor negro e encaminhada para a etapa de branqueamento. Durante a realização do branqueamento da polpa celulósica são utilizados produtos químicos que promovem a geração de uma polpa branqueada que será usada para a produção de papel. O efluente gerado neste processo possui uma elevada coloração, necessitando de um tratamento para evitar riscos ambientais.

3.2 EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL

Devido ao grande desenvolvimento tecnológico das últimas décadas e a grande necessidade da população mundial em consumir produtos como o papel ocorreu um grande crescimento e desenvolvimento de técnicas nessa indústria. Entretanto como a produção do papel utiliza uma grande demanda de água e produtos químicos, uma grande quantidade de efluentes industriais é descartada diariamente [11].

Os efluentes industriais provenientes da indústria de celulose e papel apresentam características físico-químicas e microbiológicas dependendo do processo de fabricação de polpa celulósica utilizado e da etapa em que o mesmo é retirado. A Figura 5 mostra um exemplo de efluente gerado em uma indústria produtora de celulose e papel. Portanto é de suma importância que a própria indústria geradora analise as características de cada efluente gerado, bem como quais são as principais alternativas para o seu tratamento adequado.

Figura 5 - Amostra de efluente de uma indústria produtora de celulose e papel



Fonte: O autor

Geralmente para a produção de papel e celulose utiliza-se produtos químicos como soda cáustica e sulfeto de sódio que são adicionados em um digestor juntamente com cavacos de madeira para promover o processo de polpação, utilizando para tanto elevados valores de temperatura e pressão. Com isso, são gerados a polpa celulósica e o licor negro. O licor negro geralmente é um subproduto do processo, composto de lignina e outros compostos orgânicos que dependem da variedade da madeira, e que são responsáveis pela elevada coloração do efluente gerado pelo processo Kraft. [11]

Os efluentes da indústria de celulose e papel possuem um elevado valor de DQO devido a presença de compostos organoclorados, que são provenientes dos componentes da madeira, principalmente da lignina [12].

Parte da lignina presente na madeira é removida durante o processo de polpação Kraft, entretanto parte da mesma ainda permanece na polpa celulósica garantindo a mesma uma coloração marrom. Assim, torna-se necessário passar a polpa por um processo de branqueamento, onde determinados compostos químicos são utilizados com a finalidade de diminuir a coloração da polpa celulósica através de processos oxidativos. Estes processos acabam por sua vez removendo a lignina a qual após processo de lavagem forma o efluente líquido [12].

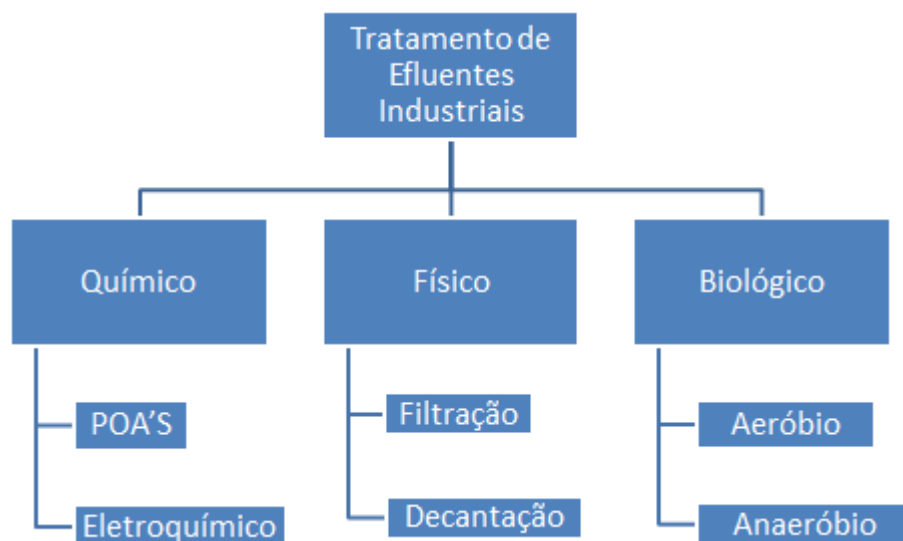
Contudo alguns dos agentes químicos utilizados podem, por sua vez, interagir com a estrutura química da lignina e com isso promover a formação de vários compostos químicos, como os organoclorados que elevam ainda mais a coloração do efluente gerado no processo. [11]

O efluente de celulose e papel possui elevados valores de DQO, de matéria orgânica devido aos componentes da madeira e um elevado valor de coloração apresentando valores de absorbância em torno de 465 nm [11].

Portanto torna-se de suma importância o desenvolvimento de tecnologias que promovam uma melhor extração da lignina presente na polpa celulósica e técnicas para que possibilite um tratamento do efluente gerado reduzindo assim sua coloração, pH, turbidez e DQO antes que o mesmo seja descartado. Uma das principais técnicas estudadas para tanto são os processos oxidativos avançados como a fotocatalise heterogênea.

Para efluentes de celulose e papel os tratamentos de efluentes são divididos em tratamento primário, secundário e terciário, sendo os primários tratamentos físicos, os secundários biológicos e terciários físico-químicos (Figura 6) [13].

Figura 6 - Principais tratamentos de efluentes industriais, divididos em químico, físico e biológico.



Fonte: Adaptado de KARAT [13]

Dentre os processos químicos de tratamento destacam-se os processos oxidativos avançados (POA's) como a fotocatalise heterogênea e a fotólise, e processos eletroquímicos, dentre os físicos destacam-se processos como filtração, decantação e separação já para os processos biológicos encontramos processos como aeróbico e anaeróbico que por sua vez utilizam microrganismos para a realização do mesmo.

3.3 DESPEJO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

De acordo com a resolução do CONAMA nº430 é de suma importância que os efluentes industriais ou de qualquer fonte só podem ser descartados em meios hídricos desde que os mesmos atendam a determinadas condições de parâmetros como DQO, pH, coloração, turbidez, entre outros (Tabela 1). Entretanto tais características dependem tanto do efluente que será descartado, como do meio em que o mesmo será descartado, seja um meio hídrico de pequeno ou grande porte. [14]

Tabela 1 - Características para despejo de efluentes industriais

Parâmetros	Valores
Temperatura	Inferior a 40°C (não deve ser superior a 3° do corpo receptor)
pH	Valores entre 5 e 9
Material sedimentável	até 1 mL/L
Óleos	mineral até 20 mg/L / Vegetal até 50mg/L
Material Flotulante	Ausente

Fonte: Adaptado de CONAMA [14]

Portanto torna-se necessário a realização de técnicas que possibilitem um tratamento adequado dos efluentes industriais para que os mesmos sejam descartados adequadamente no meio hídrico.

O efluente de celulose e papel possui características próprias, apresentando valores de pH de aproximadamente 6 a 8; DQO de 500 a 115.000mg/L e valores de baixa concentração de minerais como cálcio dispersos no efluente além de uma elevada carga de compostos orgânicos, como por exemplo: lignina, fenóis, terpenos entre outros [15].

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Devido às grandes exigências ambientais atualmente existem diversos processos que possibilitam o tratamento de efluentes industriais como tratamentos físicos, biológicos e técnicas de flotação e decantação de substâncias. Entretanto os mesmos não apresentam elevada eficiência no tratamento, pois podem gerar contaminantes secundários e lodo residual no decorrer do processo. Uma das alternativas para tanto são os processos oxidativos avançados [16].

Os POA's são tecnologias limpas utilizadas para a obtenção de um tratamento eficiente de efluentes industriais, pois possibilitam a diminuição da

DQO, da cor e odor dos mesmos, sem a geração de resíduos após a realização do processo [17].

Os processos oxidativos avançados (POAs) possuem a finalidade de gerar íons hidroxila (OH^-) e posteriormente um radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) com o objetivo de degradar os compostos orgânicos que estão sendo tratados. [17].

Existem vários tipos de processos oxidativos avançados que possibilitam a geração de íons hidroxila (OH^-) para realizar o tratamento de efluentes industriais como, por exemplo, a fotocatálise, o reagente Fenton, processos que utilizam ozônio ou peróxido de hidrogênio. Os mesmos podem ser combinados em estações de tratamento com outros processos convencionais gerando assim uma maior eficiência no tratamento de determinados efluentes [16].

Estes processos são divididos em dois tipos de sistema os heterogêneos e os homogêneos [18].

Os principais fatores que podem afetar a eficiência dos processos oxidativos avançados são as propriedades características do efluente como a demanda química de oxigênio (DQO), que consiste na quantidade de oxigênio em mg/L equivalente ao dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) necessário para a oxidação completa de substâncias oxidáveis (orgânicas e inorgânicas), o pH do efluente, o catalisador utilizado, a fonte de radiação utilizada (visível ou ultravioleta) a fase do catalisador (homogênea ou heterogênea); temperatura e o tempo em que ocorreu o tratamento do efluente [16].

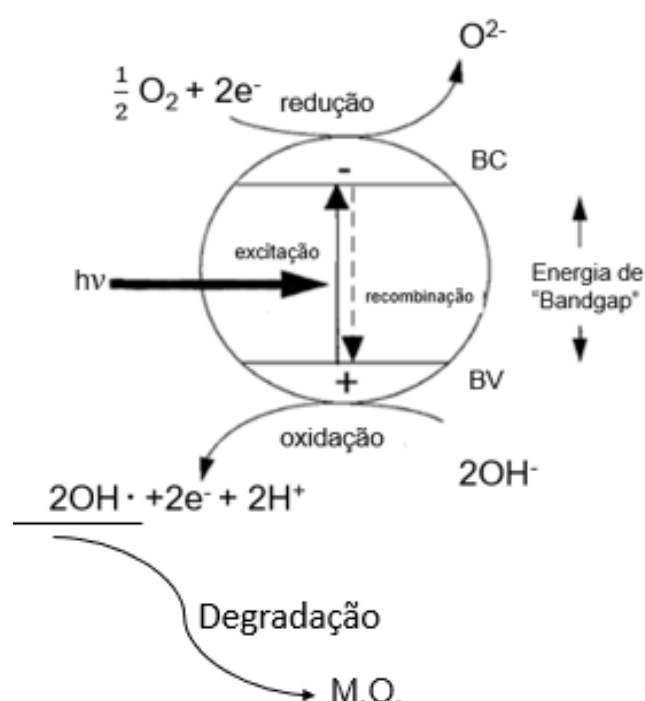
3.5 PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo de fotocatálise começou a ser estudado na década de 70 por Fujishima e Honda [3], onde os mesmos buscavam a realização de uma conversão de energia solar em química para o desenvolvimento de combustíveis provenientes de matérias de baixo custo [17].

O processo de fotocatálise heterogênea consiste na geração de pares de elétrons e buracos (Figura 7), quando a superfície de certos materiais é iluminada por uma radiação (geralmente ultravioleta ou luz visível) igual ou maior

que a necessária para que os elétrons saltem da banda de valência para a banda de condução. Desta forma pode realizar processos de oxirredução gerando principalmente íons hidroxila (OH^-) e a formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) pela oxidação da hidroxila e assim possibilitando a degradação de compostos orgânicos e o tratamento de efluentes industriais devido a ação desse radical [19-20].

Figura 7 - Geração de íons e radicais hidroxila com a incidência de uma fonte de radiação



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA [18]

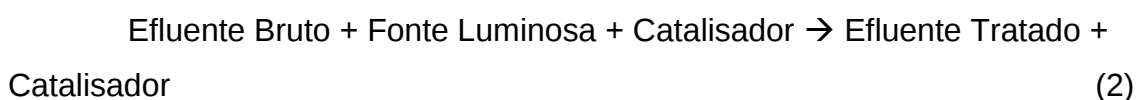
Para a fotocatalise heterogênea ocorre simultaneamente uma combinação entre o processo catalítico convencional, onde se diminui a energia necessária para a ativação de uma reação química, juntamente com um processo fotoquímico, onde ocorre a incidência de uma determinada fonte luminosa, geralmente luz (visível ou ultravioleta) que por sua vez interage com um determinado catalisador (óxido metálico) para realizar uma transformação química [21].

Portanto para que o processo de fotocatalise ocorra, torna-se necessário a presença de um determinado reagente (efluente industrial), uma fonte de luz e um catalisador, onde após o estímulo do catalisador, o mesmo proporciona a ocorrência de uma modificação no reagente enquanto o catalisador permanece inalterado não modificando a composição da reação [22].

Desta maneira o processo fotocatalítico pode ser descrito pelas equações 1 e 2:



Ou seja:



Os principais catalisadores utilizados no processo de fotocatalise são materiais provenientes de óxidos semicondutores inorgânicos metálicos como dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). Na maior parte dos estudos, o óxido de zinco apresenta melhor propriedade fotocatalítica a luz visível e o dióxido de titânio a luz ultravioleta [19].

Entretanto atualmente buscam-se alternativas que visam por sua vez otimizar o processo de fotocatalise heterogênea. Uma alternativa para tanto consiste na utilização de materiais cerâmicos com estrutura tipo perovisquita como catalisadores para a reação, devido às propriedades elétricas e de condução de elétrons que as mesmas possuem [5].

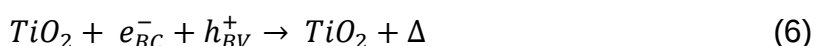
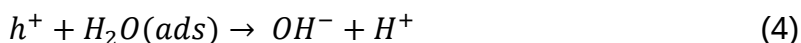
Na fotocatalise heterogênea o óxido catalisador utilizado deve estar no estado sólido e disperso em uma solução aquosa juntamente com o efluente que pretende ser tratado [11].

O processo de fotocatalise ocorre devido a interação de uma energia (fonte luminosa) que incide sobre a superfície do catalisador. Nesse caso os

catalisadores promovem uma excitação dos elétrons presentes nas últimas camadas de valência, para que os mesmos realizem um salto energético da banda de valência para a banda de condução, gerando com isso radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) a partir da interação com a água, e que com isso por sua vez possibilitaram a realização do tratamento do efluente através do processo de oxirredução [23].

Cada um dos principais catalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea, consiste em um óxido que possui um valor de energia “band gap” que deve ser fornecido para o mesmo possibilitando que ocorra assim, um salto energético dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Desta maneira promovendo a formação de sítios oxidantes ou redutores que proporcionam uma oxidação ou redução dos compostos orgânicos presentes no efluente que está sendo tratado [21].

Para a utilização do dióxido de titânio e fotocatalise heterogênea ocorrem as etapas descritas pelas equações de 3 a 6 [23-24]:

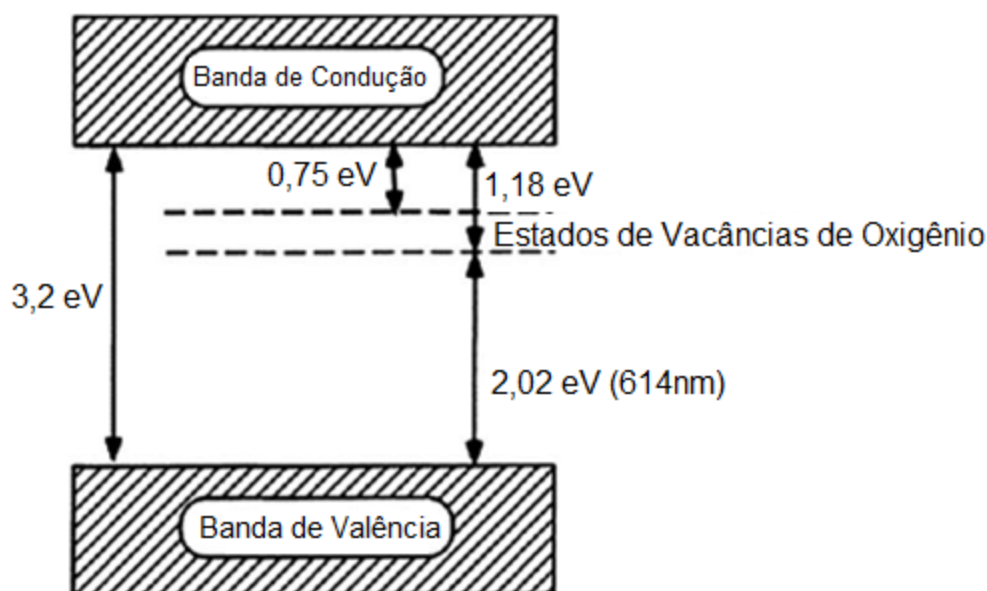


Conforme está representado nas equações de 3 a 6, o catalisador de dióxido de titânio é estimulado e ativado quando se fornece uma energia luminosa ($h\nu$) sobre a superfície do mesmo promovendo o salto dos elétrons e proporcionando a formação de um par elétron–buraco. Este par elétron-buraco interage com a água presente no efluente proporcionando uma liberação de íons hidroxila que por sua vez produz o radical hidroxila pela oxidação do OH^- , e desta maneira o radical hidroxila degradara a matéria orgânica presente no efluente industrial [23].

A energia necessária que deve ser fornecida para o TiO_2 para que ocorra a realização de um salto energético de um elétron pelo gap é de aproximadamente 3,2 eV, [25-26].

Como mostrado na Figura 8. O processo é mais eficiente na faixa do ultravioleta pois absorve luz a uma faixa de 388 nm. Assim o TiO_2 proporciona uma eficiência para processos fotocatalíticos utilizando luz solar e a radiação emitida por lâmpadas ultravioleta [26].

Figura 8 - Banda de valência e de condução no TiO_2 .



Fonte: Adaptado de PAN [27].

Atualmente a utilização da fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes industriais tem se mostrado uma alternativa viável, devido ao baixo custo de operação, ao fato de pode ser realizada a temperatura e pressão ambientes, por não gerar lodo residual e por possuir uma elevada taxa de degradação de diversas substancias orgânicas e de poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono [16].

3.6 UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

Malato [28] realizou estudos da aplicação da fotocatálise heterogênea para realizar tratamento e purificação de água, utilizando para tanto dióxido de titânio dopado com terras raras para promover a fotocatálise luz solar. Ele observou que a eficiência da técnica depende da fonte de radiação utilizada para promover o salto energético e do tamanho da banda de gap do material, e que a fotocatálise heterogênea é um tratamento eficiente para promover o tratamento de diversos tipos de compostos orgânicos e de efluentes industriais e uma purificação de água.

3.7 UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Ao passar dos anos e com a busca de métodos que possibilitassem o tratamento adequado de efluentes indústrias antes de seu descarte, várias técnicas foram utilizadas como uso de coagulantes e de floculantes, tratamentos baseados em adsorção e absorção de compostos, métodos de filtragem de materiais utilizando ou não membranas, tratamentos utilizando produtos químicos, técnicas baseadas na eletrofloculação dos efluentes, e os processos oxidativos avançados. Uma das técnicas que mais se destaca nessa categoria é a da fotocatálise heterogênea, que vem sendo amplamente utilizada para a decomposição de matéria orgânica presentes nos efluentes desde a sua descoberta por Honda e Fujishima em 1972 [3].

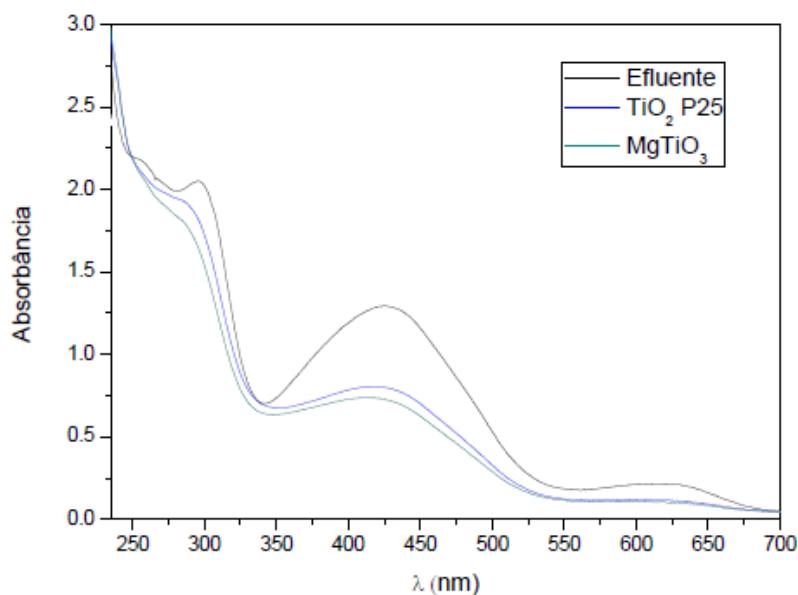
A fotocatálise heterogênea atualmente é amplamente aplicada para tratamento de efluentes industriais provenientes das indústrias têxteis, de celulose e papel, e para tratamento de água e ainda para subprodutos da indústria petroquímica e para promover a desinfecção de ambientes [26].

3.7.1. Uso da fotocatalise heterogênea em efluentes provenientes da indústria têxtil

A técnica da fotocatalise heterogênea é amplamente utilizada em efluentes provenientes da indústria têxtil devido a elevada carga poluidora e coloração dos mesmos. Teran [29] analisou a aplicação de dióxido de titânio para analisar a remoção de cor em efluentes utilizando o mesmo sobre placas de vidro que estavam em contato com o efluente sobre ação de luz ultravioleta. Ele comparou a fotocatalise heterogênea com a fotólise, entretanto devido a elevada concentração de graxas e óleos presente no efluente, a mesma se mostrou com menor eficiência, outro fator que pode ter reduzido a sua eficiência é a não completa homogeneização do catalisador com o efluente analisado. Guiriatti [4] utilizou o método dos precursores poliméricos para desenvolver uma perovisquita baseada em titânio utilizando magnésio e zircônio para tratamento de efluente da indústria têxtil utilizando luz ultravioleta, e a mesma proporcionou uma redução da coloração do efluente analisado e do pico de absorbância da mesma de 280 nm para 225nm em 120 minutos, Figura 9. Guiriatti [5] analisou a comparação do dióxido de titânio com o titanato de magnésio para a degradação de corantes têxteis em luz visível. Neste estudo a perovisquita analisada apresentou uma maior eficiência para degradação dos compostos presentes no efluente industrial além de proporcionar uma elevada diminuição da coloração do mesmo durante o processo.

Alguns estudos tem utilizado matérias com estrutura de perovisquitas como as de titanatos de cálcio, magnésio e bário para serem utilizados como catalisadores da reação em substituição ao dióxido de titânio, mostrando uma elevada eficiência no tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil, levando em consideração o valor do efluente bruto para com o obtido após a realização do experimento [5].

Figura 9 - Comparação do uso de TiO_2 com MgTiO_3 em efluente têxtil segundo a absorbância do efluente final.



Fonte: GUIRIATTI [5].

A fotocatalise heterogênea também pode ser aplicada para a degradação de diversos tipos de corantes, Oliveira [30] utilizou o dióxido de titânio sobre uma placa de vidro para degradar o corante de azul de metileno utilizando luz solar, o qual se mostrou eficiente para a redução da coloração do corante. Almeida [31] analisou a utilização da fotocatalise com dióxido de titânio para analisar a degradação do corante rodamina B, para tanto utilizou dióxido de titânio sintetizado pelo processo sol gel e pelo processo Pechini.

3.7.2. Tratamento de compostos petroquímicos

Marques [21] utilizou o processo de fotocatalise heterogênea para avaliar a degradação da gasolina sintética e comercial avaliando a eficiência dos catalisadores dióxido de titânio na forma de anatásio, e de misturas do dióxido de titânio com pentóxido de nióbio e óxido de zinco, onde observou que para luz visível o que proporciona uma maior eficiência é o óxido de zinco e para ultravioleta o de pentóxido de nióbio.

3.7.3. Tratamento de compostos fenólicos

Alves [32] utilizou a fotocatalise heterogênea para promover a degradação de compostos fenólicos, pois os mesmos são dificilmente tratáveis através de processos convencionais de tratamento de efluentes. Entretanto foi observado que a temperatura de calcinação dos catalisadores utilizados (TiO_2) interferiu no processo, onde o catalisador que apresentou uma maior eficiência foi o calcinado a 500°C , enquanto, o calcinado a temperaturas superiores a 1000°C não apresentaram nenhuma degradação dos compostos. Este comportamento foi devido a existência uma única de fase rutilo que possui uma menor eficiência em processos fotocatalíticos se comparada com a fase anatásio.

Berger [33] realizou dopagens no dióxido de titânio com cobre, Zinco e Cromo, para analisar a interferência das mesmas na fotodegradação de compostos fenólicos, e notou que ocorreu um crescimento na capacidade fotocatalítica dos compostos. O catalisador dopado com cobre possuiu uma maior eficiência em processos fotocatalíticos, se mostrando uma alternativa como catalisador para tratamento de diversos tipos de efluentes industriais. Já o dopado com cromo possuiu os menores valores, pois é capaz de interceptar apenas um tipo específico de carga.

3.7.4. Tratamento de efluentes da industria de papel e celulose

Para o efluente proveniente da indústria de celulose e papel Coelho [11] analisou o emprego do dióxido de titânio no efluente oriundo da etapa de branqueamento da polpa celulósica, analisando a eficiência da luz visível em relação a ultravioleta quando aplicada sobre o catalisador. Ele pode observar que a maior eficiência para o uso de ultravioleta foi com 1g/L de dióxido de titânio, obtendo uma redução aproximada de 40% tanto para a coloração quanto para a demanda química do efluente.

Oliveira [22] realizou uma comparação entre um processo de tratamento biológico e fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio para redução da

cor e DQO do efluente de celulose e papel, o qual proporcionou uma redução de 30% da cor e de 48% da demanda química de oxigênio.

Marques [23] estudou a comparação da utilização de dióxido de titânio P25 (anatásio), óxido de zinco (hexagonal) e pentóxido de nióbio (ortorrômbico) sobre luz ultravioleta e observou que a maior eficiência para degradação do efluente ocorria para os catalisadores de titânio P25, óxido de zinco e pentóxido de nióbio, respectivamente.

Pode-se observar, no entanto que a maior parte dos estudos existentes para o tratamento de efluentes industriais utilizando o processo de fotocatalise heterogênea, foca na maioria dos casos na utilização de óxidos como o dióxido de titânio. Isto se deve a sua elevada eficiência nas propriedades fotocatalíticas em comparação a outros óxidos, como por exemplo o óxido de zinco e pentóxido de nióbio como os realizados por Marques [21], ou com dióxido de titânio dopados com terras raras em trabalhos realizados por Malato [28].

3.8 CATALISADORES

Um catalisador consiste em um determinado composto químico que não muda a composição de uma reação, nem possui relação estequiométrica com os compostos gerados na mesma. Deve possuir ainda a finalidade de diminuir a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, e aumentar a sua velocidade [34].

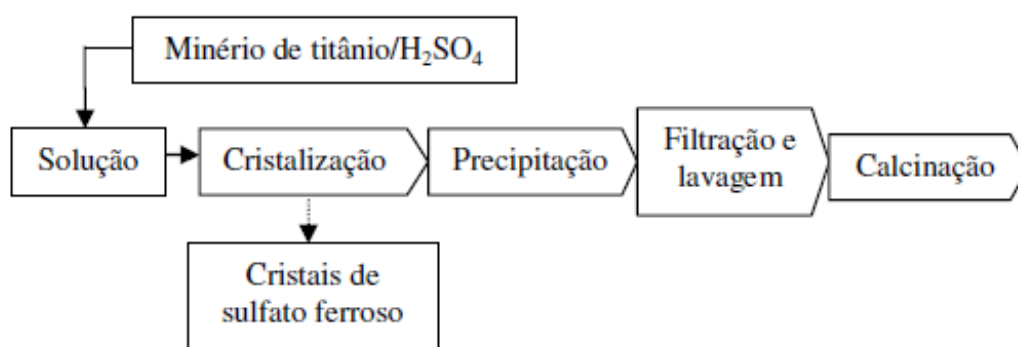
Para a realização de tratamento de efluentes industriais utilizando fotocatalise heterogênea é necessário que se utilize juntamente ao efluente a e fonte de luz um catalisador para promover a oxi-redução do efluente. Na maioria dos estudos o catalisador utilizado geralmente é composto por um óxido como TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , ZrO_2 ou ainda uma mistura de óxidos. Também são encontrados catalisadores com estrutura tipo perovisquita, como por exemplo CaTiO_3 , MgTiO_3 , FeTiO_3 [5,19].

3.8.1 Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é encontrado na natureza sob a forma de outro mineral, sendo o mesmo denominado de ilmenita (óxido natural de ferro e titânio), que quando processado industrialmente, resulta em dióxido de titânio. [35].

A Figura 10 apresenta o fluxograma do processo sulfúrico para a obtenção de TiO_2 . Neste processo o TiO_2 é obtido através da reação dos minérios de titânio com ácido sulfúrico [25-26].

Figura 10 - Fluxograma do processo sulfúrico (sulfato) para obtenção de dióxido de titânio



Fonte: FELTRIN [26]

A estrutura do dióxido de titânio é do tipo AX_2 possuindo número de coordenação 6. Para manter a neutralidade elétrica são exigidos dois oxigênios para cada titânio [26]

Este óxido também é amplamente utilizado nos dias atuais em diversos setores industriais tais como nas indústrias farmacêutica, química, alimentícia e de cosméticos, podendo por exemplo ser aplicado para a produção de produtos como tintas, plásticos, papéis, produtos de beleza, fármacos e produtos alimentícios [25-26].

Na indústria de tintas o dióxido de titânio é utilizado geralmente como pigmentos para tornar as tintas opacas substituindo o pigmento anteriormente utilizado que era composto por chumbo (Pb). Desta forma consegue produzir uma tinta com menor toxicidade, outra vantagem demonstrada pelo dióxido de titânio é possuir um tamanho nanométrico das partículas o que possibilita com que haja uma maior área de contato quando o mesmo é utilizado em processos industriais [25].

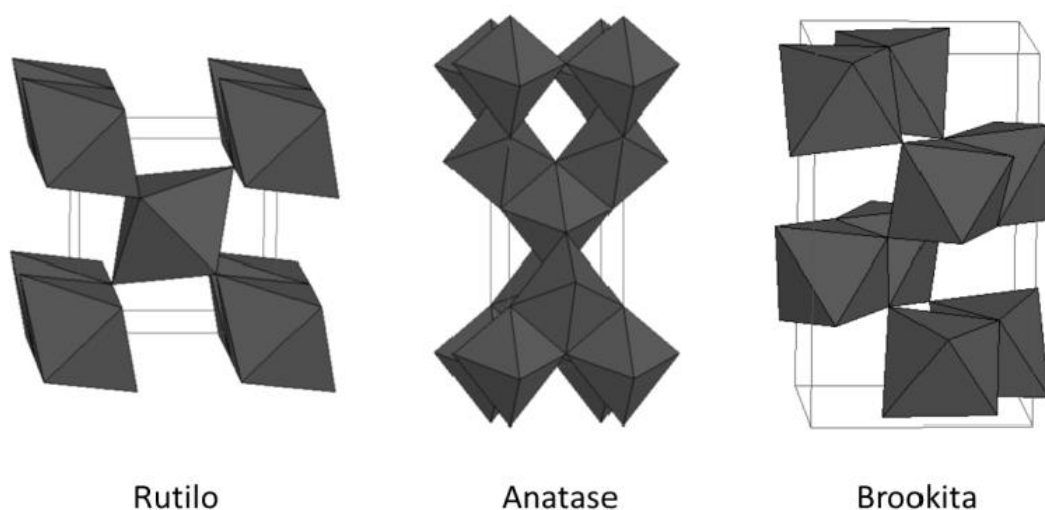
Além dos produtos que podem ser fabricados utilizando o dióxido de titânio, atualmente existem estudos para a aplicação deste óxido para utilização como catalisador, para despoluir efluentes industriais, para fabricação de produtos fármacos, e para utilização em células a combustível entre outros. Ele é um óxido semicondutor do tipo n, de baixo custo, baixa toxicidade, é fotossensível, possui diversas propriedades químicas e físicas, elevada abundância e elevada taxa de resistência a processos corrosivos [35].

O dióxido de titânio atualmente vem sendo amplamente estudado em diversas aplicações seja o mesmo devido a suas propriedades fotocatalíticas ou sua elevada sensibilidade a luz. O mesmo vem sendo estudado para se obter uma degradação de inúmeros compostos orgânicos como fenóis, despoluição de materiais e de efluentes industriais principalmente as de celulose e papel, e têxtil além de atuar para tratamento de água e até mesmo do próprio ar atmosférico, e outros poluentes ambientais e também como agente bactericida, [26, 36-37].

O dióxido de titânio é um material polimórfico e é estudado tanto na forma de óxido puro como quando dopado com algum outro material podendo ser também empregado para o uso em sensores ou células solares [36].

O dióxido de titânio possui três estruturas cristalinas: rutilo, anatásio e brookita (Figura 11), entretanto as que mais aparecem são a rutilo e anatásio, onde ambas apresentam estrutura tetragonal [21, 26].

Figura 11 - Estruturas do dióxido de titânio, as fases polimórficas do dióxido de titânio são: rutilo, anatásio e a brookita.



Fonte: D'ALESIO [38] .

A Tabela 2 apresenta uma análise das principais propriedades das estruturas do TiO_2 .

Tabela 2- Propriedades das estruturas do dióxido de titânio

Propriedades das Estruturas do Dióxido de Titânio			
Propriedade	Rutilo	Anatásio	Brookita
Estrutura Cristalina	Tetraédrica	Tetraédrica	Ortorrômbica
Band-Gap (eV)	3,02	3,2	2,96
Tamanho de Ligação Ti-O	1,98	1,965	1,87
Ângulo de Ligação O-Ti-O	90	90	105
Parâmetro a da célula unitária	0,459	0,378	0,918
Parâmetro b da célula unitária	0,459	0,378	0,545
Parâmetro c da célula unitária	0,0296	0,9515	0,515

Fonte: Adaptado de FELTRIN [26]

A principal diferença que existe entre as fases polimórficas da estrutura do dióxido de titânio diz respeito de como os átomos de Ti e O estão ligados na

estrutura cristalina, levando em consideração o seu arranjo na estrutura e a distância existente entre as ligações [36].

O dióxido de titânio em forma de brookita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, enquanto que tanto o rutilo quanto o anatásio apresentam estrutura cristalinas tetraédricas [21].

A fase estável da estrutura do dióxido de titânio é o rutilo enquanto que o anatásio e brookita são consideradas com fases metaestáveis [26].

A mudança que ocorre da fase anatásio para a fase rutilo na estrutura do dióxido de titânio é um processo irreversível que ocorre devido à elevação da temperatura juntamente com um processo de nucleação e crescimento de grãos. Este processo ocorre na superfície do material, passando de uma fase metaestável para uma fase termodinamicamente estável [36].

Sobre a forma de rutilo o dióxido de titânio geralmente é encontrado em abundância em diversas rochas metamórficas, ocorrendo geralmente em rochas ígneas. Estando associado como outros minerais presentes no solo, como cálcio e enxofre, é encontrado na forma de titanita. A titanita consiste em um mineral secundário, composto essencialmente por TiO_2 podendo conter até 10% de impurezas [35].

As fases rutilo e anatásio são muito estudadas devido suas características, como quimicamente inertes, elevada fotoestabilidade, estabilidade química e a elevada eficiência na remoção e degradação de compostos orgânicos de efluentes industriais [39].

O dióxido de titânio assim como outros materiais existentes, absorve a luz ou fonte de radiação, até que se atinja um valor superior ao da banda de gap. Quando a energia for superior ao da banda de gap ocorre um salto quântico dos elétrons presentes na banda de valência para a banda de condução [26].

Para Diebold, tanto a forma anatásio quanto a forma rutilo possuem uma maior reatividade quando utilizados em processos de fotocatalise, se comparados com a brookita, desta forma não só a energia de gap, mas também os parâmetros de rede influencia na eficiência do processo fotocatalítico [40].

Pode se observar que a fase rutilo possui um menor valor de band gap que a fase anatásio [26].

De acordo com Santos a forma anatásio possui uma maior reatividade em processos fotocatalíticos se comparada com a forma rutilo, e devido a isso é a que mais é utilizada em processo de fotocatalise [37, 41].

A maior eficiência da fase anatásio ocorre devido as distâncias Ti-Ti da fase anatásio serem maiores, enquanto as distâncias Ti-O são menores comparadas com a fase rutilo [26].

Outros fatores que influenciam a maior eficiência da fase anatásio se comparada com a fase rutilo, é o fato de a fase anatásio apresentar uma maior área superficial e uma maior concentração de sítios de adsorção e uma maior mobilidade dos elétrons presentes no material [26].

O dióxido de titânio na forma de anatásio possui um maior tempo para que ocorra uma combinação entre elétrons e buracos quando comparada com a fase rutilo desta maneira a mesma apresenta uma maior eficiência em processos fotocatalíticos [26].

Outro fator que interfere na eficiência do processo fotocatalítico do dióxido de titânio é a sua área superficial, e a maior eficiência para o dióxido de titânio está na face (101) [26].

O TiO_2 é considerado um dos melhores catalisadores nos processos de fotocatalise em processos a temperatura ambiente sendo utilizado para a oxidação e decomposição de vários tipos de matéria orgânica, entretanto o mesmo possui uma maior eficiência quando utilizado sobre luz ultravioleta do que se utilizado a luz visível. Isto ocorre devido ao salto energético que é necessário para que o elétron salte da banda de valência para a banda de condução [26].

O catalisador de dióxido de titânio pode ser aplicado com grande eficiência na fotocatalise heterogênea para tratamentos de água, efluentes industriais, ar e desinfetante de ambientes devido ao seu processo fotocatalítico. [42].

Uma das explicações para que o dióxido de titânio seja um excelente catalisador nos processos de fotocatalise é o fato do mesmo se manter estável quando é fotoexcitado por uma luz, além de sua área superficial e tamanho de partículas [25].

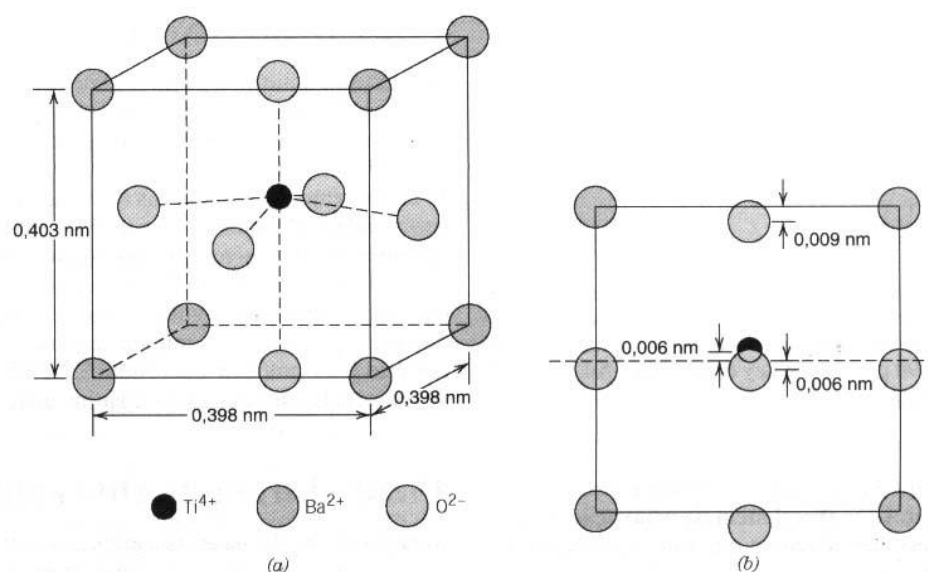
3.8.2 Perovisquitas

As perovisquitas são cristais cerâmicos que apresentam estrutura ABO_3 cujo os átomos A e B possuem uma grande diferença de tamanho entre si [43].

Para a estrutura o íon localizado na posição A é o maior e o mesmo ocupa o vértice do cubo enquanto por sua vez os íons oxigênios ocupam o centro das faces. O cátion que ocupa a posição B é o menor e, portanto, se localiza no centro do cubo e tem somente oxigênio como seus vizinhos próximos [43].

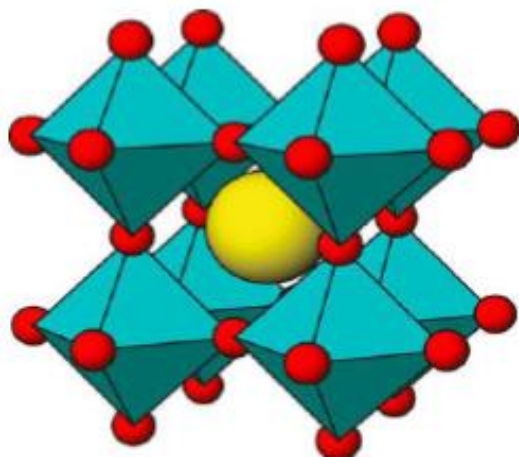
A representação das posições dos átomos é mostrada na Figura 12. A Figura 13 mostra a estrutura das perovisquitas tomando como base os octaedros BO_6 , formados entre os átomos das posições B e os oxigênios

Figura 12 - Estrutura de uma perovisquita ($BaTiO_3$), A=Ba; B=Ti e O nas faces da célula cúbica.



Fonte: CALISTER [44]

Figura 13 -Estrutura da perovisquita mostrando os 8 octaedros BO_6 cercando o átomo A.



Fonte: SILVA [45]

Alguns dos exemplos de perovisquitas que são muito estudadas devido as suas propriedades elétricas, eletro-ópticas, eletrônicas e eletromecânicas, são os titanatos tais como os de BaTiO_3 , CaTiO_3 e MgTiO_3 [5].

Nestas perovisquitas do tipo titanato, como o BaTiO_3 , a posição do átomo de titânio (Ti) ocasiona a geração uma mudança da simetria do material e com isso resulta na criação de uma polarização na estrutura do material [44].

Os titanatos possuem estrutura do tipo perovisquita (ABO_3) onde B representa o titânio que fica na posição central da célula e A o cátion metálico que fica nos vértices da célula, enquanto o oxigênio se encontra nas faces, os principais titanatos que possuem estrutura de perovisquita são os de cálcio (CaTiO_3), bário (BaTiO_3) e estrôncio (SrTiO_3) [46].

O titanato de cálcio apresenta um bad-gap de aproximadamente 2,19 eV para pós com estrutura amorfa e de 3,16 eV para pós com estrutura cristalina. [47]

De acordo com Lázaro [48] o titanato de cálcio com estrutura amorfa apresenta propriedades fotoluminescentes, o que por sua vez torna o mesmo viável para utilização em processos fotocatalíticos para tratamento de efluentes industriais.

3.8.3 Método Pechini

O método de Pechini foi desenvolvido por volta da década de 60 por Pechini [49] onde o mesmo investigava processos para se promover a quelação de íons catiônicos utilizando para tanto ácido cítrico e um álcool (etilenoglicol) [50].

O método para se realizar a síntese de pós-cerâmicos Pechini também é denominado de método dos precursores poliméricos, consiste basicamente em uma técnica onde ocorre uma reação química que possui como finalidade a obtenção de um quelato que é composto de vários cátions mistos dissolvidos em uma determinada solução aquosa [51].

O método Pechini geralmente é utilizado para a obtenção de uma vasta gama de perovisquitas. Diversos sais podem ser utilizados para o processo de sinterização do método Pechini como hidroxilatos, nitratos e carbonatos, geralmente o processo de formação do quelato consiste em se realizar uma mistura do sal portador do cátion metálico com um determinado ácido carboxílico em meio alcoólico (usualmente utiliza para tanto o etilenoglicol) [52].

Para a realização da síntese da perovisquita deve-se inicialmente realizar uma mistura de um sal onde se possui os precursores poliméricos juntamente com etilenoglicol e água para que ocorra uma completa solubilização da mistura sendo aquecida em torno de 90°C [51].

Posteriormente para que ocorra uma melhor solubilização e a formação de um suporte para os íons metálicos que proporcione a formação do polímero acrescenta-se ácido cítrico na mistura elevando sua temperatura em torno de 100°C levando em consideração que deve se manter a estequiometria da reação com base nos compostos utilizados para a obtenção da perovisquita, e então com isso torna-se possível a obtenção de um citrato metálico e uma completa solubilização do sal no álcool ocorrendo uma reação de esterificação onde ocorre a formação de um éster e água [51].

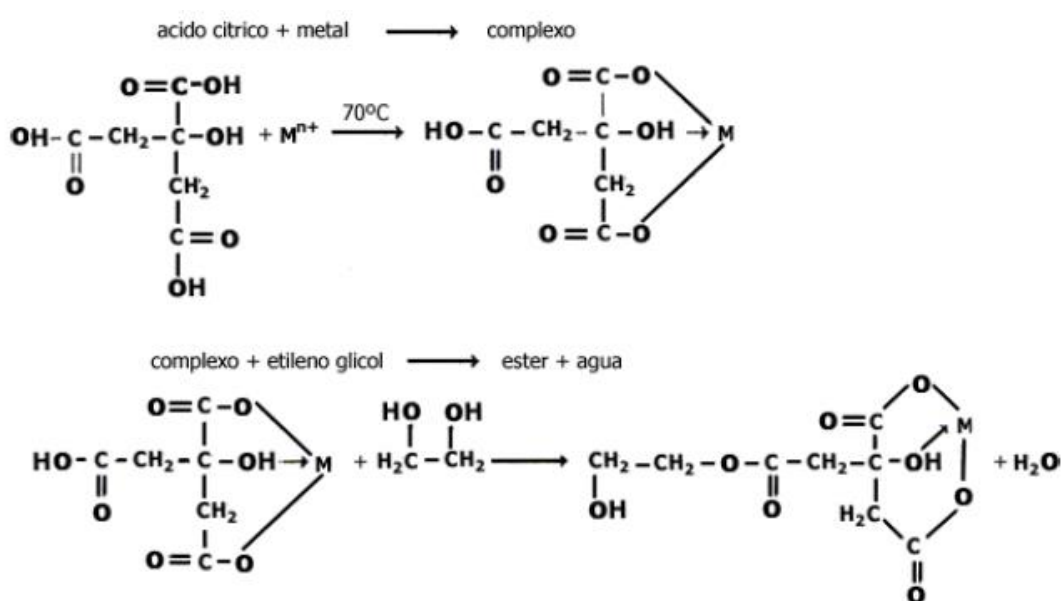
Durante o processo devido a temperatura da reação química, diversas substâncias que são formadas durante o processo Pechini (como a água) são eliminadas posteriormente sofrendo uma evaporação, promovendo assim a

formação de um composto com propriedades poliméricas ou resina que possui os cátions metálicos dispersos em si [51].

Esta resina deve posteriormente deverá ser calcinada para a formação do composto desejado [52].

A esquematização das reações que ocorrem no decorrer do processo de síntese Pechini são demonstradas na Figura 14.

Figura 14 - Reações do processo Pechini



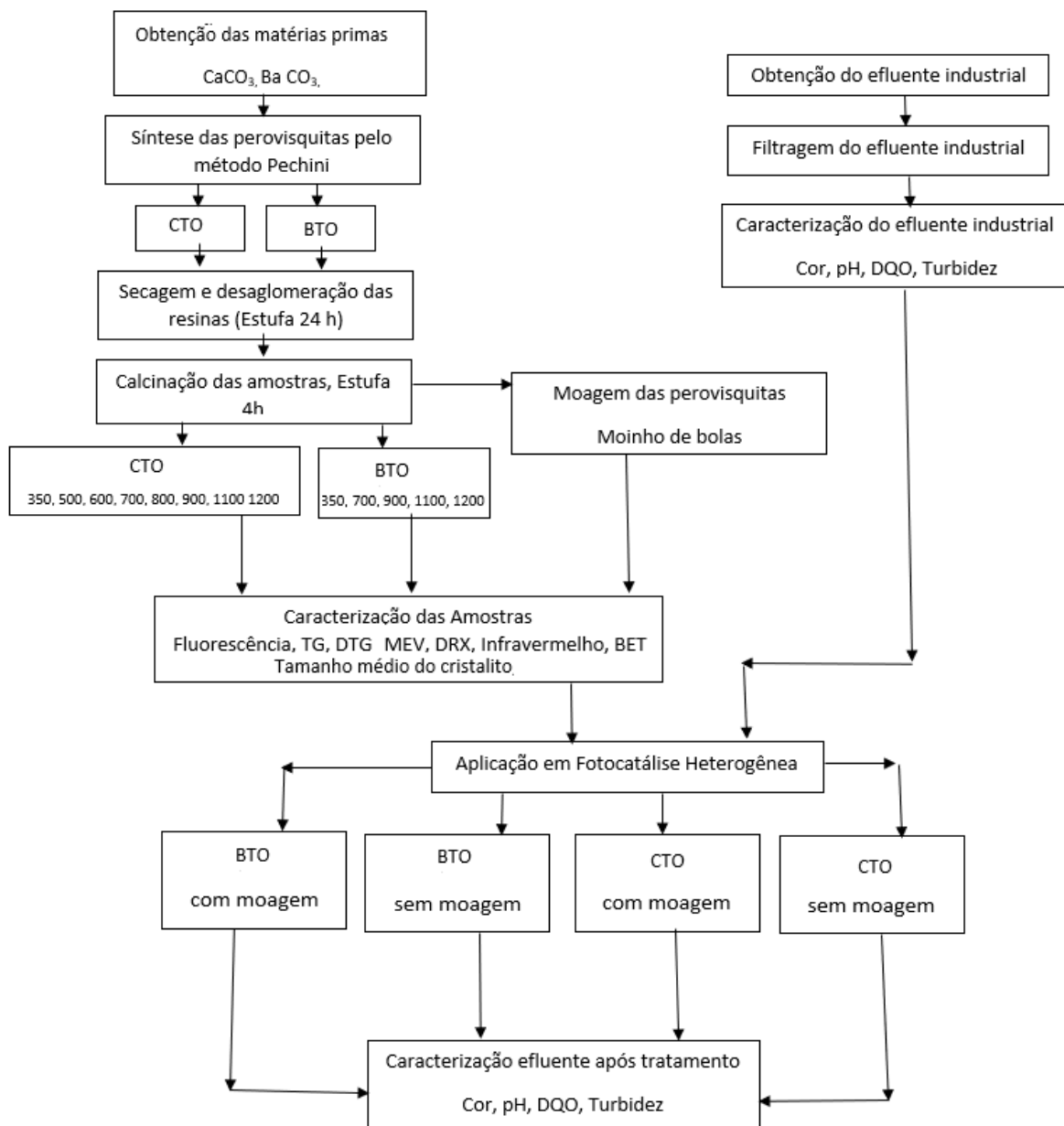
Fonte:BRITO [51]

A grande vantagem da utilização do método Pechini, é que o mesmo proporciona uma maior homogeneidade e controle da substância formada devido a estequiometria em escala a nível molecular. O mesmo é usualmente utilizado para a obtenção de pós cerâmicos que possuam uma elevada homogeneidade da estrutura, um baixo tamanho das partículas (nanométricas) e uma elevada área superficial [52].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram realizados os procedimentos experimentais conforme demonstrando no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma dos processos



Fonte: O autor

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foram preparadas amostras de pós cerâmicos com composição de titanato de cálcio e titanato de bário obtidos através do método Pechini.

A Tabela 3 mostra os reagentes utilizados para produção dos pós de titanato de cálcio enquanto a Tabela 4 mostra os reagentes para o titanato de bário obtidos através do método Pechini.

Tabela 3 - Reagentes utilizados para síntese de titanato de cálcio

Reagente	Marca	Fórmula	Pureza
Carbonato de Cálcio tetra-hidratado	Sigma-Aldrich	CaCO_3	99%
Isopropóxido de Titânio	Sigma-Aldrich	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	99%
Etilenoglicol P. A.	VETEC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5%
Ácido cítrico mono-hidratado	BIOTEC	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%

Fonte: O autor

Tabela 4 - Reagentes utilizados para síntese de titanato de bário

Reagente	Marca	Fórmula	Pureza
Carbonato de Bário	Sigma-Aldrich	BaCO_3	99%
Isopropóxido de Titânio	Sigma-Aldrich	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	99%
Etilenoglicol P. A.	VETEC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5%
Ácido cítrico mono-hidratado	BIOTEC	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%

Fonte: O autor

Para a realização da avaliação do tratamento fotocatalítico foi utilizado um efluente industrial proveniente de uma indústria produtora de celulose e papel

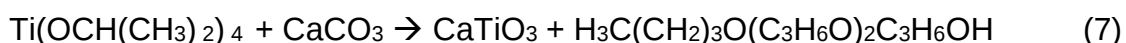
que é caracterizado por um elevado valor de DQO e coloração, devido a presença de compostos orgânicos como a lignina, utilizando para tanto como catalisadores da reação o dióxido de titânio, e as perovisquitas de titanato de cálcio e titanato de bário calcinadas a diferentes temperaturas.

4.2 SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO E DO TITANATO DE CÁLCIO

4.2.1 Síntese das resinas

Para realização da síntese da perovisquita de titanato de cálcio através do método Pechini foram utilizados como sais dos precursores poliméricos os seguintes materiais: isopropóxido de titânio (IV) e carbonato de cálcio (CaCO_3) juntamente com etilenoglicol e ácido cítrico.

Para tanto, utilizou-se a Equação 7, que descreve a reação que ocorre durante o processo Pechini, com objetivo de se determinar a quantidade necessária de cada matéria prima a ser utilizada, levando em consideração a massa molar de cada componente e a quantidade necessária para a fabricação de 10 g de titanato de cálcio.



Levando em consideração a estequiometria da reação para a obtenção de titanato de cálcio obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 5 sobre a quantidade necessária de cada reagente para a reação.

Tabela 5 - Quantidade necessário de cada composto para realização do método Pechini

Composto	Quantidade de reagente (g)
Carbonato de Cálcio	7,4491
Isopropóxido de Titânio	21,4401
Etilenoglicol	10,7434033
Ácido cítrico mono-hidratado	8,1564

Fonte: O autor

Então se realizou uma conversão dos valores de massa do etilenoglicol e do isopropóxido de titânio para mililitros pois os mesmos se encontravam em meio líquido.

Posteriormente se realizou a pesagem das amostras de ácido cítrico e de carbonato de cálcio com o auxílio de uma balança analítica.

Para a realização do procedimento colocou-se um béquer em um agitador dentro de uma capela devido aos gases que são gerados no decorrer do processo. Foi então acrescentado o carbonato de cálcio juntamente com 10 mL de água sob aquecimento e agitação constantes até que se obtivesse uma solubilização da mistura. Posteriormente se adicionou o isopropóxido de titânio ao carbonato de cálcio e se observou a formação de um precipitado e então acrescentou-se aos mesmos etilenoglicol para realizar uma dissolução dos mesmos mantendo uma temperatura de 90°C, utilizando as devidas quantidades estequiométricas para gerar o titanato de cálcio. Após a completa dissolução dos reagentes se acrescentou o ácido cítrico lentamente proporcionando a geração da resina.

Em seguida a mistura ficou sob agitação e aquecimento constante a uma temperatura de 80°C durante um período de tempo até que a mesma apresentasse uma elevação de sua viscosidade ficando como um gel.

Devido ao aumento da viscosidade da mistura tornou-se necessário a realização de uma agitação manual com o auxílio de um bastão de vidro até que o mesmo se tornasse um gel, em seguida colocou-se o béquer dentro de uma mufla por cerca de 12 horas.

Posteriormente para a obtenção do titanato de bário utilizou-se a quantidade de reagentes apresentado na Tabela 6 que foram obtidos a partir da análise da estequiometria e da Equação 8.

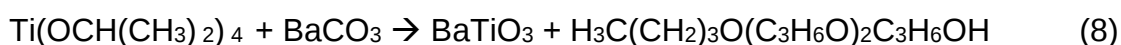


Tabela 6 - Quantidade necessário de cada composto para realização do método Pechini

Composto	Quantidade de reagente (g)
Carbonato de Bário	8,5479
Isopropóxido de Titânio	12,5567
Etilenoglicol	10,7434033
Ácido cítrico mono-hidratado	8,1564

Fonte: O autor

Para a síntese do titanato de bário o carbonato de bário foi dissolvido juntamente com o isopropóxido de titânio em etilenoglicol em um copo de bquer a temperatura constante de 90°C.

Após ocorrer a completa dissolução dos reagentes, se acrescentou ao meio o ácido cítrico para a formação da resina. O sistema foi mantido sob agitação magnética e aquecimento durante todo este processo.

4.2.2 Secagem e desaglomeração da resina

Após a obtenção das resinas tanto para a fabricação de titanato de cálcio e de bário através do processo Pechini as mesmas foram colocadas em estufa a 100°C para a eliminação de água.

Após realizar a secagem das resinas na estufa as mesmas foram desaglomeradas quebrando as partículas da resina com o auxílio de um almofariz.

4.3 CALCINAÇÃO DOS PÓS DE TITANATO

Após a desaglomeração e eliminação da água das amostras obtidas dos titanato as mesmas foram colocadas em um cadinho e levadas a um forno mufla aonde foram submetidas à calcinação para eliminação da fase polimérica proveniente do processo de síntese eliminando desta forma toda a parte

orgânica deste processo, utilizando temperaturas mais elevadas para o BTO pois apresentaram melhores resultados nas calcinações em CTO.

Para tanto as temperaturas utilizadas para realizar a calcinação de aproximadamente 20 gramas das amostras foram de 350, 500, 600, 700, 800, 900, 1100 e 1200°C para o titanato de cálcio durante cerca de 4 horas e de 350, 700, 900, 1100 e 1200°C para o titanato de bário por 4 horas conforme demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Temperatura e tempo de calcinação utilizados para a obtenção dos pós de titanato de cálcio e titanato de bário.

Perovisquita	Temperatura de calcinação (°C)
CTO	350
CTO	500
CTO	600
CTO	700
CTO	800
CTO	900
CTO	1100
CTO	1200
BTO	350
BTO	700
BTO	900
BTO	1100
BTO	1200

Fonte: O autor

Desta forma ocorreu a geração de pós com diferentes tamanhos de partículas e áreas superficiais devido as diferentes temperaturas de calcinação realizadas.

Para a realização deste procedimento foram utilizadas taxas de aquecimento de 5°/min por minuto e de 10°/min para resfriamento

Após a realização da calcinação das amostras nas temperaturas analisadas as mesmas foram removidas da mufla com o auxílio de luva e garra

metálica e posteriormente moídas e desaglomeradas com o auxílio de um almofariz.

4.4 DESAGLOMERAÇÃO DAS PEROVISQUITAS OBTIDAS

Após a calcinação dos pós de titanato de cálcio e titanato de bário realizou-se a desaglomeração de aproximadamente 10g das amostras durante aproximadamente 1 hora utilizando um moinho de bolas “periquito” com a finalidade de proporcionar uma maior separação dos pós e elevar a área superficial garantindo uma maior superfície de contato das amostras.

As amostras de titanato de cálcio e titanato de bário foram desaglomeradas conforme demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Tempo de desaglomeração dos pós calcinados de CTO e BTO.

Perovisquita	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de desaglomeração (h)	Quantidade (g)
CTO	350	1	10
CTO	500	1	10
CTO	600	1	10
CTO	700	1	10
CTO	800	1	10
CTO	900	1	10
CTO	1100	1	10
CTO	1200	1	10
BTO	350	1	10
BTO	700	1	10
BTO	900	1	10
BTO	1100	1	10
BTO	1200	1	10

Fonte: O autor

Para a realização da desaglomeração utilizou-se agentes de moagem de zircônia em meio líquido de álcool isopropílico. Após a realização da desaglomeração os pós foram secos com fluxo de ar quente e posteriormente separados em peneira.

4.4.1 Caracterização dos pós calcinados

Após a realização das calcinações e desaglomeração dos pós foram realizadas as caracterizações por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG e DTA), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise textural (BET).

4.4.2 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X consiste em uma análise não destrutiva que através da aplicação de uma fonte de radiação (raios X) sobre a amostra resulta em uma excitação dos elétrons, que por sua vez emitem raios X característico possibilitando assim a determinação da composição da amostra. É possível fazer uma análise de uma forma qualitativa com a identificação dos elementos presentes na amostra e de uma forma quantitativa obtendo a concentração de cada componente [53].

A análise de fluorescência de raios X das amostra de dióxido de titânio, de carbonato de cálcio, de carbonato de bário com o objetivo de se determinar a quantidade de cada elemento presente nas amostras e bem como o seu grau de pureza foram executados em um espectrómetro de fluorescência de raios X modelo PRIMUS II da marca RIGAKU.

4.4.3 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A análise termogravimétrica consiste em um processo para determinação do efeito do aquecimento de um material, tornando-se possível determinar a quantidade massa adquirida ou perdida pela amostra em função da temperatura de aquecimento. É possível também, determinar a quantidade de material que se obtém após a queima [52]. Na análise termodiferencial pode-se determinar a existência de reações exotérmicas e de reações endotérmicas [54].

Para a realização desta análise utilizou-se as amostras que foram calcinadas a 350°C após obtenção da resina pelo método Pechini para determinação das temperaturas de calcinação e determinação da perda de massa do material; bem como das amostras de carbonato de bário, carbonato de cálcio e dióxido de titânio que foram utilizadas para a obtenção dos pós.

Para tanto a mesma foi realizada da temperatura ambiente até a temperatura de 1200°C para tornar possível a identificação as possíveis reações de formação das fases em função da temperatura de aquecimento do material bem como determinar as temperaturas de eliminação da fase orgânica.

Para esta análise a taxa de aquecimento foi de 5°C por minuto, utilizando como atmosfera no equipamento o ar sintético utilizando o equipamento modelo LABYSEOV DTA/DSG da marca SETARAM.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura teve como finalidade analisar a morfologia dos pós do material formado. Para a realização da microscopia eletrônica de varredura as amostras de dióxido de titânio, titanato de cálcio e titanato de bário foram preparadas e depositadas (em forma de pó) sob uma fita dupla face condutora, e então realizado a deposição de camada de ouro sob sua superfície, tornando assim possível verificação e caracterização da morfologia dos pós formados. As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura modelo FEG MIRA 3 da marca TESCAN.

4.4.5 Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para a identificação das fases existentes nos materiais. Para os ensaios foi utilizada uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto e um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° em um Difrátômetro de Raio X modelo ULTIMA IV da marca RIGAKU.

4.4.6 Análise do tamanho de cristalito das perovisquitas pelo método de Scherrer

Segundo Cullity [55] quando um determinado cristal possui um tamanho relativamente próximo a $0,1\mu\text{m}$ os planos existentes no mesmo não conseguem cancelar a incidência de raios X que não correspondem a lei de Bragg, desta forma é possível determinar o tamanho médio de cristalito (t_c) utilizando a Equação 9.

$$t_c = \frac{k\lambda}{B.\cos(\theta)} \quad (9)$$

Onde t_c é o tamanho do cristalito, k é uma constante que pode variar de 0,5 a 2; λ corresponde ao comprimento de onda, B é o valor da largura a meia altura do pico correspondente ao ângulo θ [55].

Para esta análise foi utilizado o valor de 0,6 para a constante k , devido a forma esférica obtidas nas amostras de titanato, e foram utilizados os picos mais intensos dos difratogramas das amostras [50].

4.4.7 Espectroscopia no infravermelho

A análise de infravermelho consiste em se promover uma passagem de um feixe de um comprimento de onda através do material promovendo desta maneira determinar a absorção deste comprimento de onda de interesse e assim os possíveis componentes das amostras através da quantidade de absorção de radiação infravermelha que foi absorvida pela amostra [52] .

A energia da radiação infravermelha proporciona que ocorra uma vibração das ligações químicas existentes entre os átomos que compõem o material onde cada tipo de ligação existente possui um tipo diferente de vibração e desta maneira torna-se possível a identificação do mesmo [50].

Através da realização da análise de infravermelho torna-se possível averiguar a formação das ligações químicas existentes nos materiais analisados.

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas nas amostras de titanato de bário calcinado a 1200°C e titanato de cálcio calcinado a 1200°C, os quais obtiveram uma maior eficiência no processo de fotocatalise heterogênea.

Essa análise foi realizada no LABMU com o equipamento, modelo NICOLET 4700 Ft-IR da marca THERMO ELECTRON CORPORATION, no intervalo de 200 – 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e número de varreduras igual a 32, utilizando uma proporção de 2% de pó calcinado com relação ao Brometo de Potássio (KBr)

4.4.8 Análise de área superficial por BET

A análise de área superficial por BET desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, tem como finalidade descrever a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um determinado material possibilitando a determinação da área superficial bem como da quantidade de poros existentes [56].

Foram realizadas análise das amostras dos titanatos de cálcio e bário calcinados e da amostra de dióxido de titânio para a determinação da área superficial, número e volume de poros em um analisador de área superficial modelo NOVA touch 2LX da marca QUANTACHROME TOUCHWIN.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE ANTES DO TRATAMENTO

O efluente industrial utilizado no decorrer do estudo foi obtido junto a uma empresa produtora de papel e celulose. Para a realização da caracterização do mesmo antes da aplicação do tratamento com fotocatalise heterogênea foram realizadas a determinação do pH, da coloração do efluente industrial, da turbidez e da demanda química de oxigênio.

4.5.1 Determinação do pH

O pH tem como finalidade determinar a característica ácida ou alcalina de um determinado efluente industrial, seu valor varia entre 0 a 14 sendo medido através da análise da concentração de íons de hidrogênio existente no meio o que podem influenciar na característica das cargas das partículas existentes no efluente industrial [57].

Para a realização da determinação do pH coletou-se uma amostra do efluente industrial de celulose e papel e utilizou-se um pHmetro modelo mPA 210 a da marca TECNOPON.

De acordo com Abreu [58] o pH consiste em um parâmetro de influência para a realização da reação pois o mesmo está relacionado ao caráter anfótero do catalisador de dióxido de titânio; desta maneira para a realização deste estudo buscou-se analisar a aplicação tanto do dióxido de titânio como as perovisquitais em pH neutro, ajustando assim o pH do efluente industrial para aproximadamente 7.

4.5.2 Determinação da coloração do efluente

A análise da coloração de efluentes industriais tem como finalidade analisar e determinar a quantidade de material orgânico (MO) existente em suspensão no meio e que por sua vez depende da quantidade de componentes que são utilizados ao longo do processo industrial e das substâncias que são fabricadas.

Para realização da determinação da cor das amostras de efluente industrial as mesmas foram efetuadas através do método espectrofotométrico, utilizando um colorímetro modelo DR 890 da marca HACH.

4.5.3 Determinação da turbidez

A turbidez consiste em se analisar a diminuição da transparência de um determinado efluente industrial averiguando a quantidade de matérias existentes em suspensão no meio e que por sua vez reduzem a passagem de luz para o mesmo [57].

Para a determinação da turbidez as amostras de efluente foram analisadas em um turbidímetro modelo TB 2000 da marca ADAMO.

4.5.4 Determinação da DQO

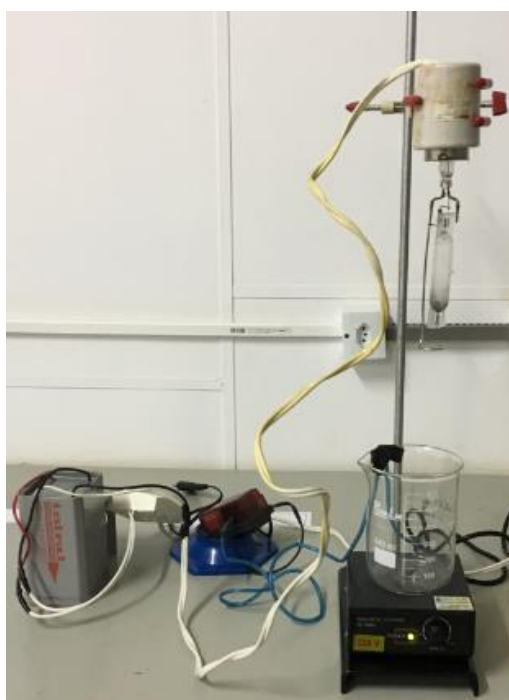
A determinação da demanda química de oxigênio também denominada de DQO tem como objetivo analisar a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) e consumido em meio ácido que por sua vez ocasiona um processo de degradação de matéria orgânica existente no interior do efluente industrial, e com isso determina se o mesmo pode ser considerado como biodegradável ou não.

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio foi promovido a oxidação da matéria orgânica em meio ácido utilizando uma solução de dicromato de potássio durante 2 horas sob um aquecimento a 150°C em um bloco digestor modelo TE-021 DRY BLOCK da marca TECNAL, posteriormente o mesmo foi caracterizado pelo método espectrofotométrico utilizando um espectrômetro modelo SP 22 da marca BIOSPECTRO.

4.6 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.

Para a realização do teste de fotocatalise heterogênea foi construído um sistema de reator do tipo batelada constituído de um béquer, agitador com aquecimento, suporte universal, bocal de lâmpada, e um gerador de bolhas de ar, para manter constante a circulação de oxigênio. Neste sistema foi acoplado uma lâmpada de luz visível e posteriormente uma lâmpada de luz ultravioleta, conforme demonstrado na Figura 16.

Figura 16 - Equipamento utilizado para a realização de fotocatalise



Fonte: O autor

No interior do reator foi acrescentado a amostra de efluente industrial juntamente com os catalisadores a serem analisados. Para a realização do ensaio o sistema foi fechado com auxílio de uma caixa para não ocorrer influência da luz do meio externo.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO

Para a determinação da eficiência do processo de fotocatalise [59,60], tanto no decorrer do processo de tratamento, como após a realização do tratamento do efluente industrial foram coletadas amostras, as quais foram caracterizadas por determinação do pH, da coloração do efluente, da turbidez e da DQO.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

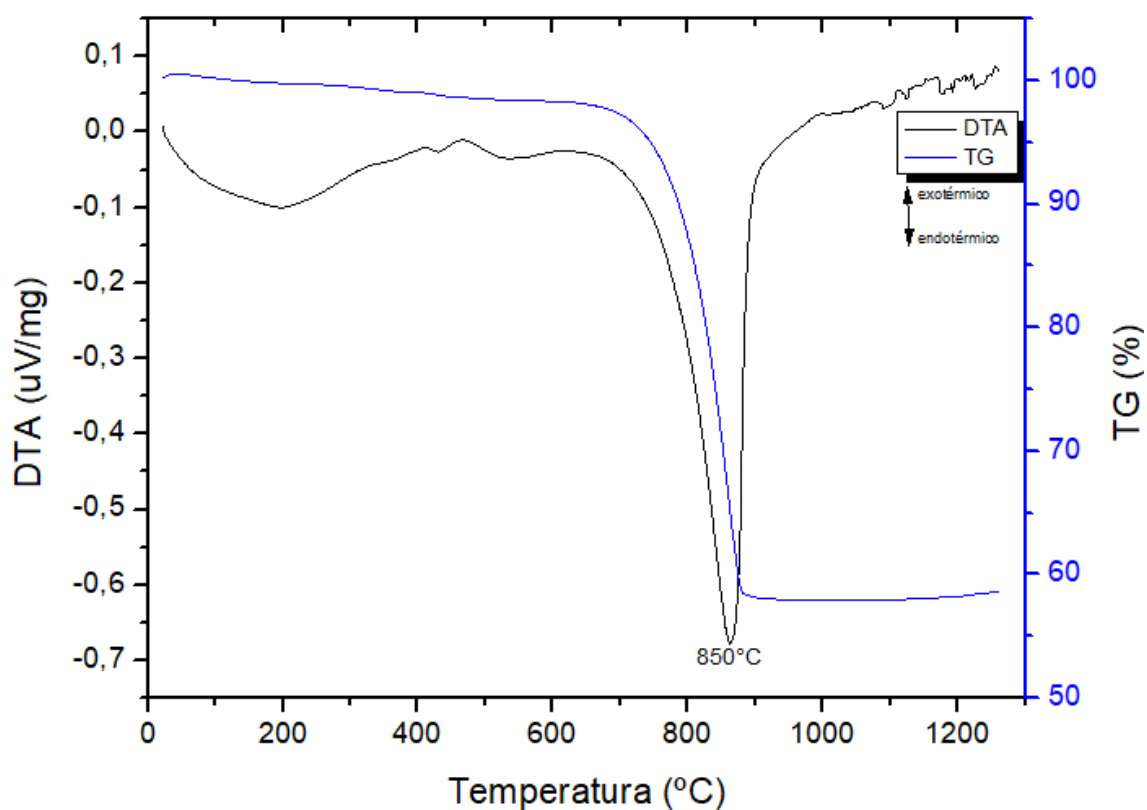
Inicialmente foram realizadas as caracterizações das matérias primas para garantir a pureza e qualidade destas.

5.1.1 Análise térmica das matérias primas

Inicialmente realizou-se uma análise térmica das amostras das matérias primas de carbonato de cálcio e carbonato de bário para averiguar o comportamento térmico das amostras em relação a desidratação, estabilidade térmica e as etapas de decomposição e eliminação dos carbonatos presentes nas amostras.

A Figura 17 apresenta a análise térmica diferencial e termogravimetria do carbonato de cálcio, onde pode-se observar a presença de um pico endotérmico, a uma temperatura de aproximadamente 850°C, associado a decomposição do carbonato presente no material e que por sua vez apresenta uma perda de massa de aproximadamente 42%.

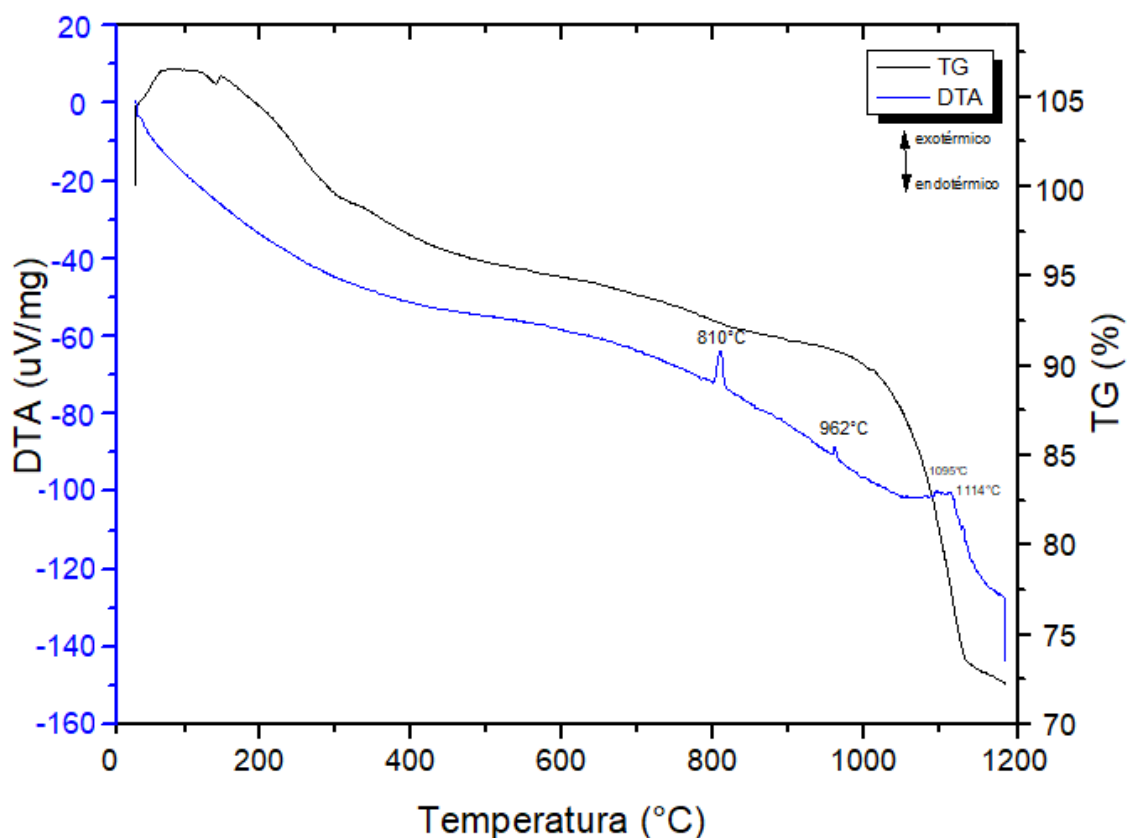
Figura 17 - Curvas de DTA e de TG do carbonato de cálcio



Fonte: O autor

A Figura 18 apresenta a análise termodiferencial da amostra de carbonato de bário apresentando 4 picos exotérmicos aparecendo a 810°C, a 962°C, a 1095°C e a 1114°C. A termogravimetria mostra perdas de massa ocorrendo entre 100°C e 1000°C, e uma perda mais significativa ao redor de 1100°C. Estes resultados mostram que o carbonato de bário possui sucessivas reações de decomposição e uma perda de massa de aproximadamente 25%.

Figura 18 - Curvas de DTA e de TG do carbonato de bário



Fonte: O autor

Os resultados apresentados nas Figuras 17 e 18, mostram o comportamento das decomposições dos carbonatos e a formação dos óxidos de cálcio e de bário. Desta forma durante o processo de síntese por meio do processo Pechini, estes materiais estavam na forma de carbonatos, pois a reação de formação da resina ocorreu ao redor de 100°C.

5.1.2 Fluorescência de raios X das matérias primas

Posteriormente se realizou o ensaio de fluorescência de raios X para a amostra de dióxido de titânio comercial e para as amostras de carbonato de cálcio e carbonato de bário, com o objetivo de se determinar a quantidade de cada elemento presente nas mesmas além de averiguar o seu grau de pureza.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da fluorescência da raios X semiquantitativa na forma de porcentagem atômica de cada elemento. Para estas análises foi descartada a presença do elemento oxigênio para evidenciar apenas a relação entre os demais elementos encontrados. Para o dióxido de titânio comercial observou-se a presença de C como principal impureza. O carbonato de cálcio apresentou o Si e o K como principais impurezas, já a relação de C e Ca foi de 49% de C para 49,4% de Ca. O carbonato de bário apresentou o Na como principal impureza, também apresentou uma pequena deficiência de Ba, pois a relação entre C e Ba é de 51% para 48%.

Tabela 9 – Análise semiquantitativa da amostra de dióxido de titânio, carbonato de cálcio e carbonato de bário por quantidade de elemento presente na amostra

Elemento	Dióxido de Titânio	Carbonato de Cálcio	Carbonato de Bário
C	2,12	49	51,3
Al	0,01	-	0,09
Si	0,03	0,49	0,06
P	0,21	-	-
S	0,01	-	-
K	0,3	0,53	-
Ti	97,3	-	-
Nb	0,02	-	-
Ca	-	49,4	-
Sr	-	0,32	0,03
Fe	-	0,18	-
Na	-	-	0,43
Br	-	-	0,06
Cr	-	0,08	-
Ba	-	-	48,03

Fonte: O autor

A análise das mesmas amostras em relação a quantidade de óxidos presente em cada uma conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise semiquantitativa da amostra de dióxido de titânio, carbonato de cálcio e carbonato de bário por quantidade de óxido presente na amostra

Óxido	Dióxido de Titânio	Carbonato de Cálcio	Carbonato de Bário
TiO ₂	99,07	-	-
Al ₂ O ₃	0,44	-	0,1
K ₂ O	0,33	0,53	-
P ₂ O ₅	0,16	-	-
CaO	-	49,4	-
SiO ₂	-	0,49	0,06
SrO	-	0,32	0,04
Fe ₂ O ₃	-	0,18	-
Cr ₂ O ₃	-	0,08	-
BaO	-	-	48
CO ₂	-	49	51,3
Na ₂ O	-	-	0,43
Br	-	-	0,06

Fonte: O autor

Avaliando os resultados obtidos através da fluorescência de raios X pode-se constatar que a amostra de dióxido de titânio possui um elevado grau de pureza de aproximadamente 99,07% em quantidade de TiO₂ e possuindo 99,32% de sua constituição de átomos de titânio.

As amostras de carbonato de cálcio e carbonato de bário possuem um elevado grau de pureza sendo os mesmos de 98,40% e 99,01% respectivamente em base de óxido.

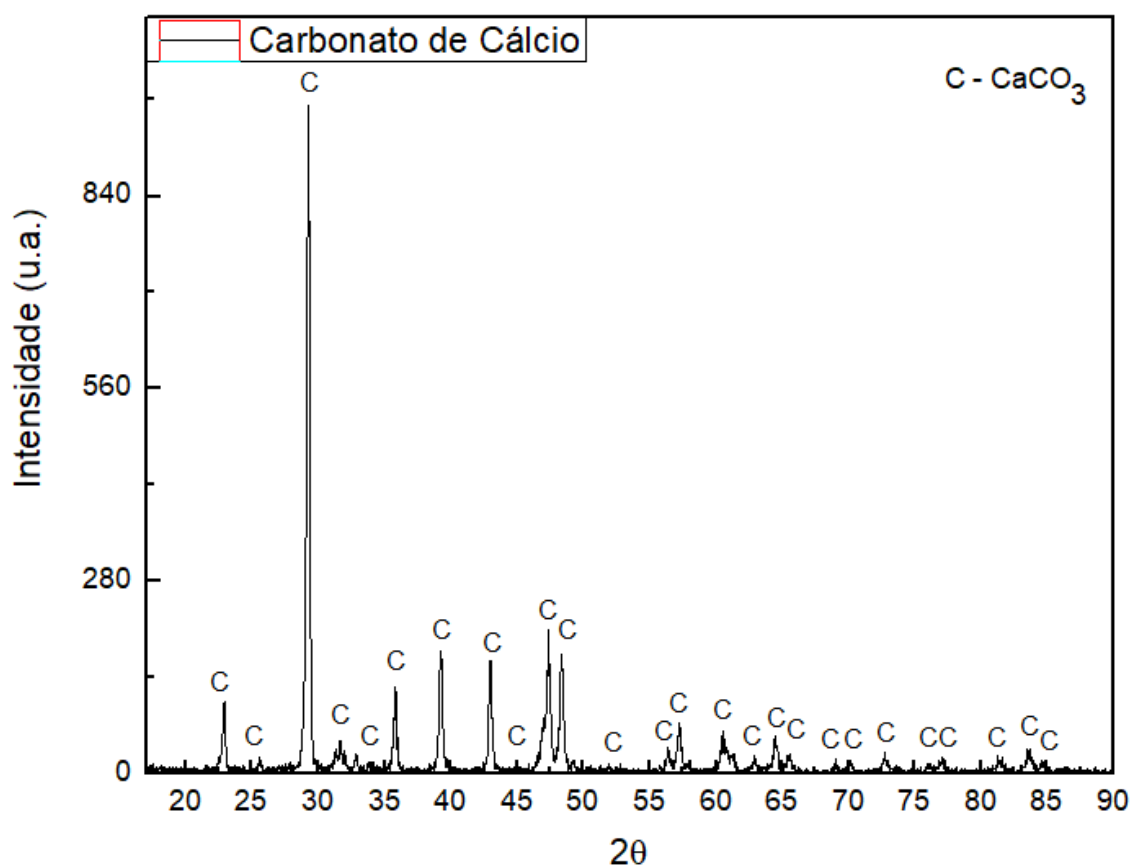
Estes resultados mostram que o dióxido de titânio e o carbonato de bário possuem pureza maior que 99%, enquanto o carbonato de cálcio possui pureza maior que 98% de pureza.

5.1.3 Difração de raios X das matérias primas

Foram realizadas análises de difração de raios X das amostras das matérias primas de carbonato de cálcio, carbonato de bário e do catalisador de dióxido de titânio, com a finalidade de determinação das fases presentes nestes materiais utilizando o banco de dados da base JCPDS.

A Figura 19 apresenta a análise de difração de raios X da amostra de carbonato de cálcio. Para este material foi identificado apenas a fase carbonato de cálcio utilizando a ficha 72-1937 com estrutura romboédrica.

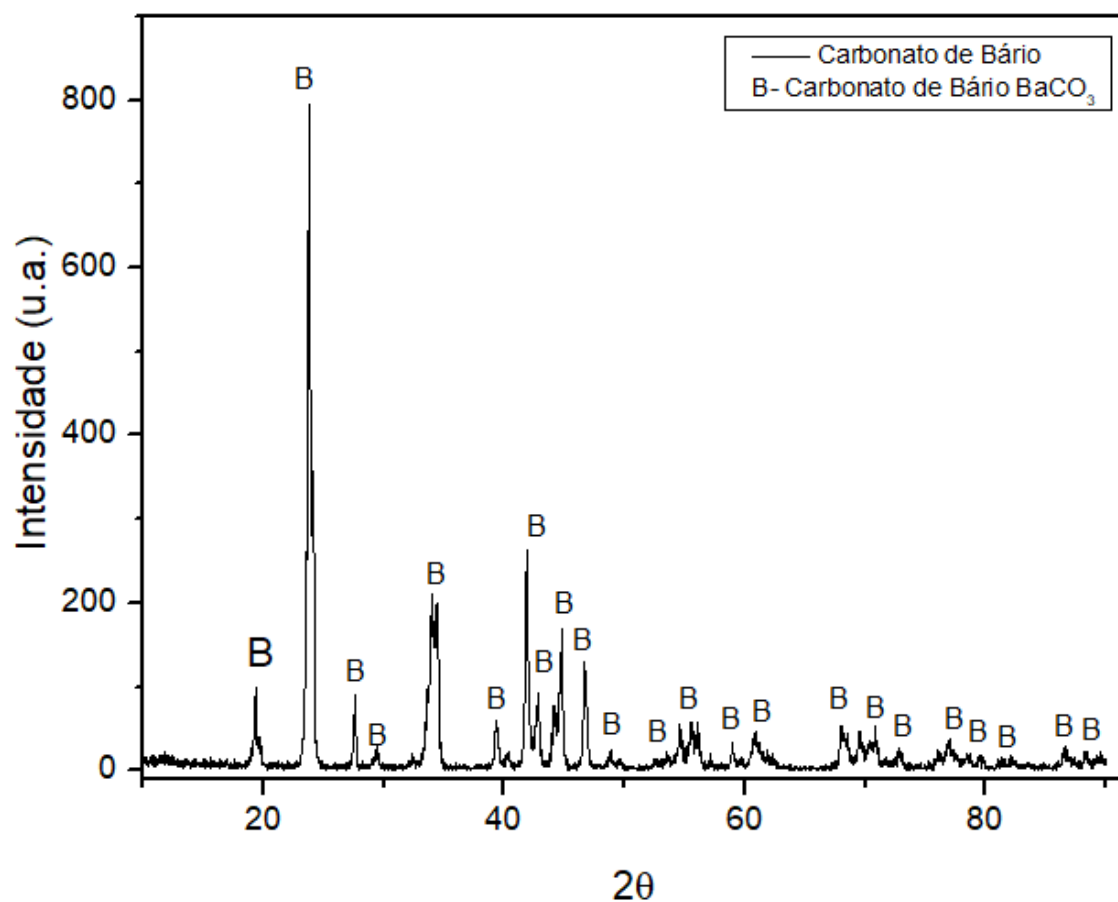
Figura 19 - Análise de DRX do carbonato de cálcio



Fonte: O autor

A Figura 20 apresenta a análise de difração de raios X da amostra de carbonato de bário que apresentou apenas a fase carbonato de bário a qual foi identificada pela ficha 44-1487 com estrutura ortorrômbica.

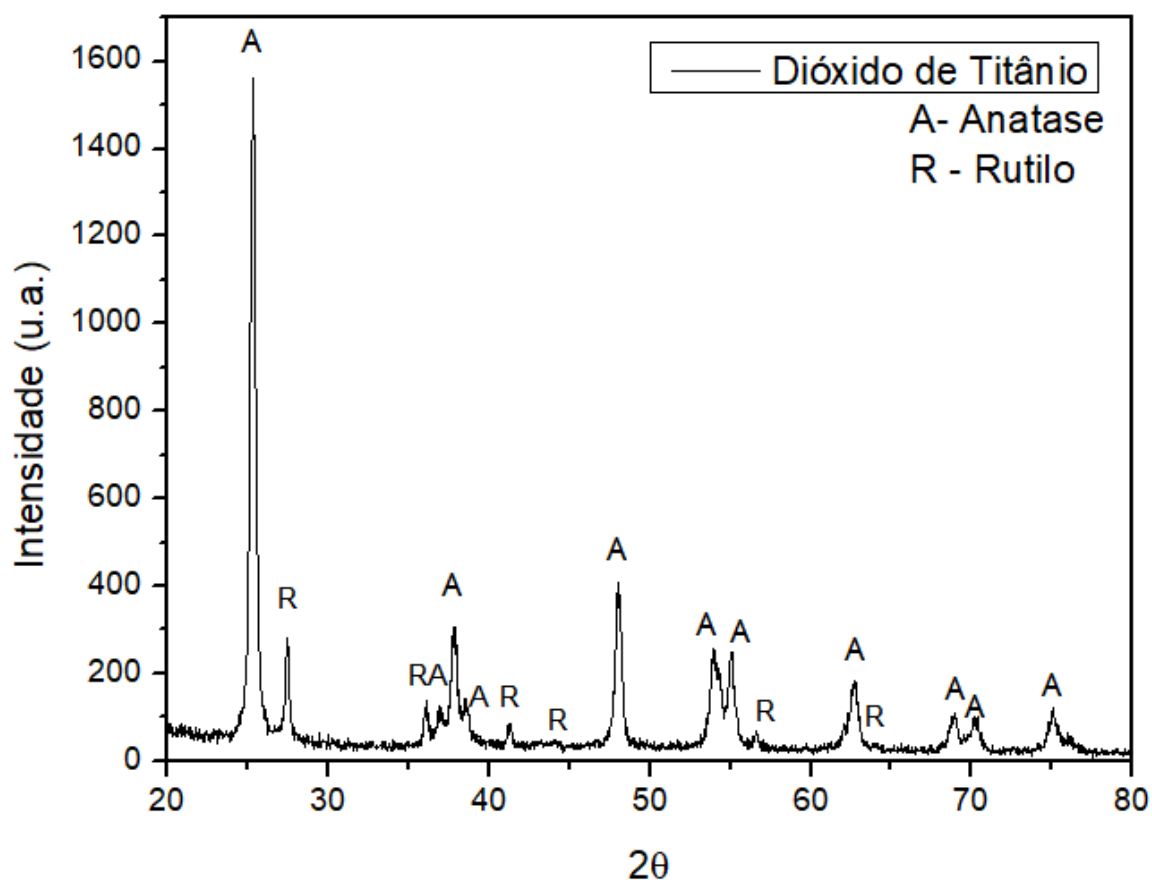
Figura 20 - DRX do carbonato de bário



Fonte: O autor

A análise de DRX do dióxido de titânio é apresentado na Figura 21. Este material apresentou a fase rutilo, identificado pela ficha 77-440 e a fase anatásio, identificado pela ficha 84-1286 ambas com estrutura tetragonal.

Figura 21- Análise de DRX do dióxido de titânio



Fonte: O autor

As análises de DRX mostraram a presença apenas das fases puras das matérias primas, corroborando com os resultados de pureza encontrados pelas análises de fluorescência de raios X.

5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVISQUITAS

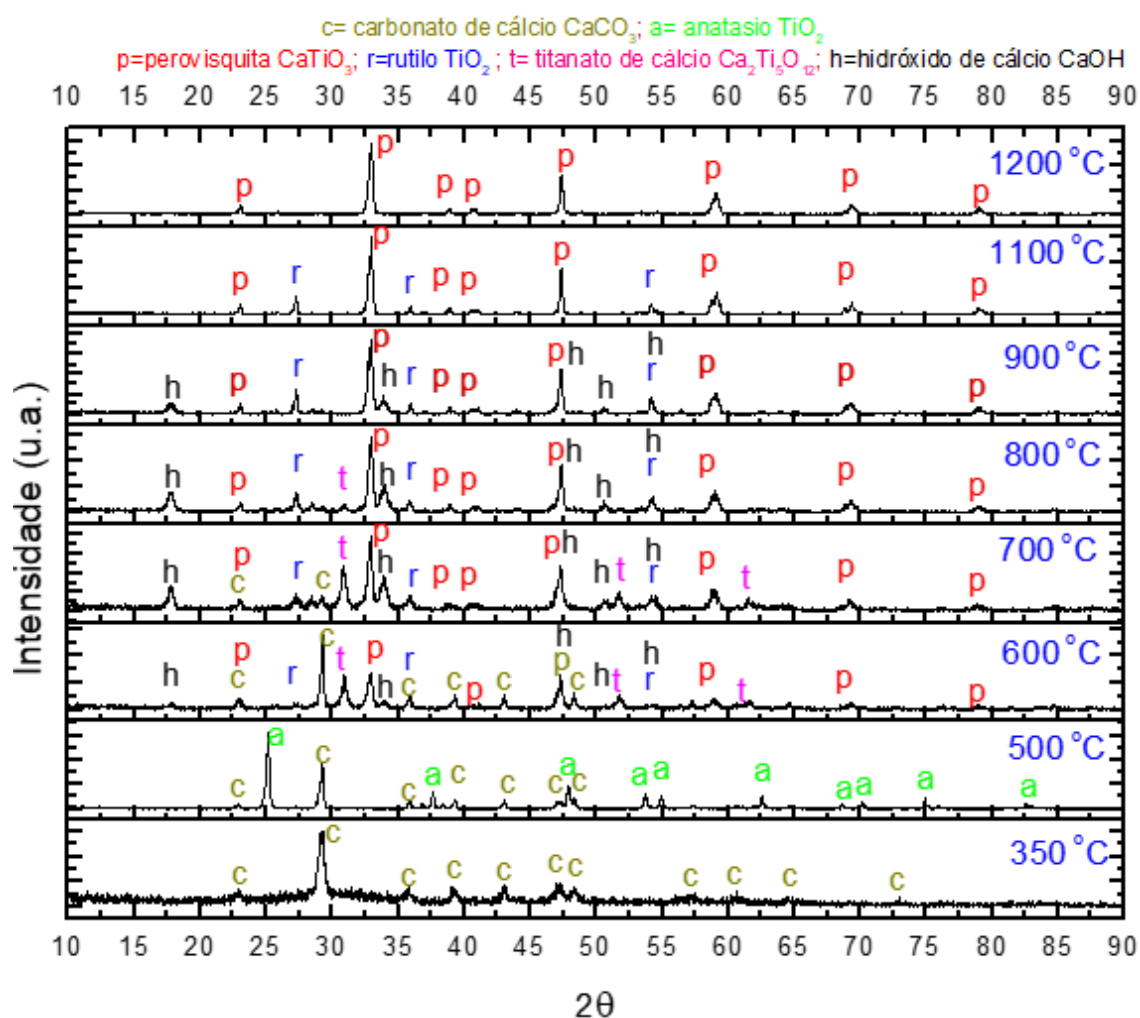
Após a obtenção das resinas foi realizado a calcinação utilizando a temperaturas de calcinação apresentadas na Tabela 7 da seção 4.3. Os pós obtidos após as calcinações passaram por processo de desaglomeração. Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações das etapas obtenção e desaglomeração dos pós das perovisquitas obtidas.

5.2.1 Difração de raios X dos titanatos

Após a realização da obtenção das perovisquitas através do método Pechini realizou-se uma difração de raios X para a determinação das fases e estruturas obtidas para cada temperatura de calcinação.

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X das resinas das amostras de titanato de cálcio calcinadas a temperaturas de 350°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.

Figura 22 – Resultados das difrações de raios X do titanato de cálcio calcinados a: 350°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.



Fonte: O autor

A calcinação a 350°C mostrou apenas a presença de uma fase cristalina formada por carbonato de cálcio, identificada pela ficha 86-2341 com estrutura romboédrica. Esta fase só desaparece completamente a partir da temperatura de calcinação de 800°C.

Quando calcinada a 500°C, além da fase carbonato de cálcio, foi identificada a fase de dióxido de titânio na forma anatásio (ficha 71-1168) com estrutura tetragonal.

A partir da temperatura de calcinação de 600°C, começou a ser formada a fase titanato de cálcio CaTiO_3 , identificada pela ficha 82-0229 e também a fase de titanato de cálcio $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ identificada pela ficha 40-0103, com estruturas ortorrômbricas. Nesta temperatura a fase dióxido de titânio com estrutura tipo anatásio foi transformada em dióxido de titânio com estrutura tipo rutilo (ficha 77-0443) com estrutura tetragonal. Ocorreu ainda o aparecimento da fase hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ficha 84-1273) com estrutura hexagonal.

Na temperatura de 700°C, foram observadas as mesmas fases presentes na temperatura de 600°C. Como a fase carbonato de cálcio, foi sendo consumida para a formação da fase de titanato de cálcio, ocorreu uma diminuição das intensidades da fase carbonato de cálcio e um aumento da intensidade das fases de titanato de cálcio com o aumento da temperatura de calcinação.

Na temperatura de calcinação de 800°C não foi identificada a fase carbonato de cálcio e foi observada uma diminuição na intensidade dos picos da fase titanato de cálcio com composição $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$, e um aumento da fase titanato de cálcio com composição CaTiO_3 . Isto indica que a fase $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ foi transformada na fase CaTiO_3 , liberando oxigênio.

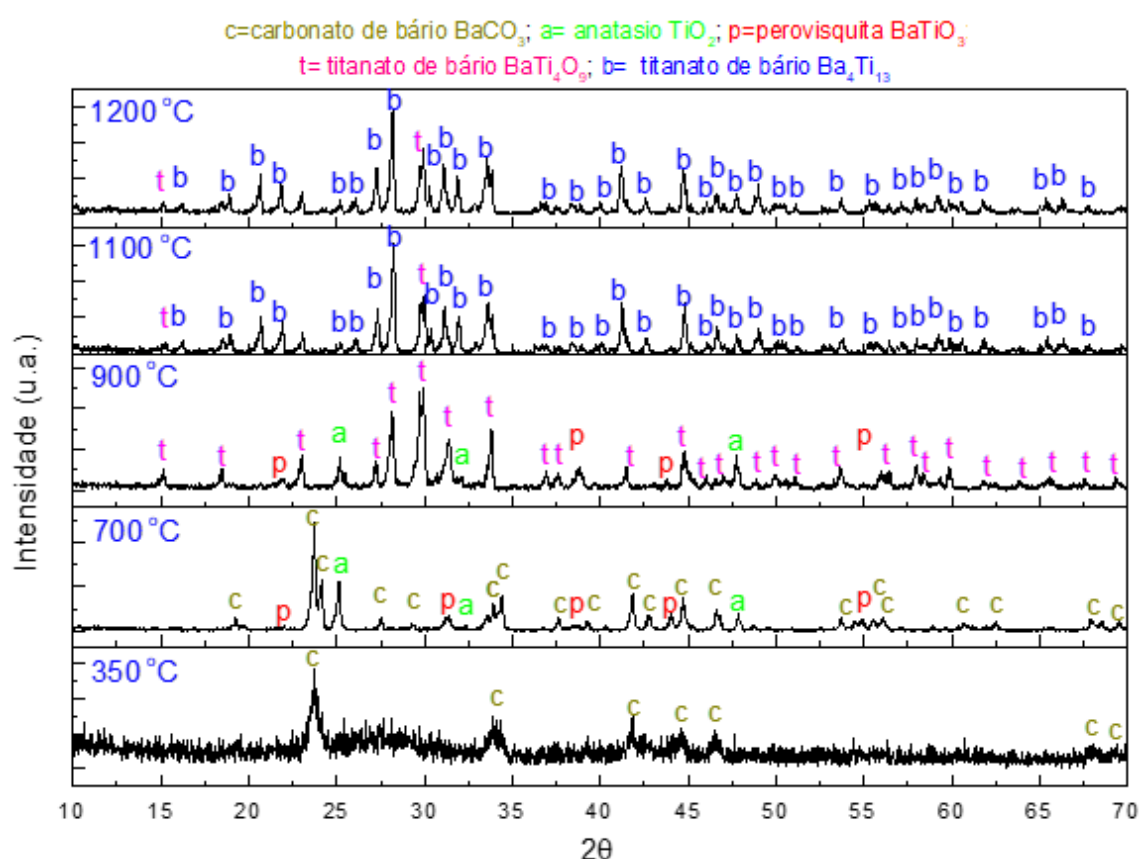
A 900°C não foi detectada a fase $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$, restando apenas a fase CaTiO_3 , a fase hidróxido de cálcio e a fase rutilo. De 900°C a 1100°C toda a fase hidróxido de cálcio foi consumida na formação da fase CaTiO_3 . Nesta temperatura ainda foi observada a presença de rutilo.

Na temperatura de 1200°C só foi detectada a presença da fase CaTiO_3 .

Estes resultados mostram que para se obter apenas a fase CaTiO_3 por meio do processo Pechini, é necessário calcinar as resinas a uma temperatura de 1200°C .

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras de titanato de bário calcinadas a temperaturas de 350°C , 700°C , 900°C , 1100°C e 1200°C .

Figura 23 - Resultados das difrações de raios X do titanato de bário calcinados a: 800°C , 900°C , 1100°C e 1200°C .



Fonte: O autor

A 350°C de calcinação foi identificada apenas a fase cristalina formada por carbonato de bário, identificada pela ficha 41-0373 com estrutura ortorrômbica. Já a calcinação a 700°C apresentou, além da fase carbonato de bário, a fase anatásio, identificado pela ficha 71-1168 tetragonal, e a fase titanato

de bário com composição BaTiO_3 , identificado pela ficha 75-0213 com estrutura ortorrômbica.

Para a calcinação a 900°C foram identificadas a fase anatásio, a fase titanato de bário com composição BaTiO_3 e a fase titanato de bário com composição BaTi_4O_9 , identificada pela ficha 34-0070 com estrutura ortorrômbica.

As calcinações a 1100°C e 1200°C apresentaram apenas fases de titanato de bário com composição BaTi_4O_9 e $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, esta última identificada pela ficha 35-0750 e com estrutura ortorrômbica.

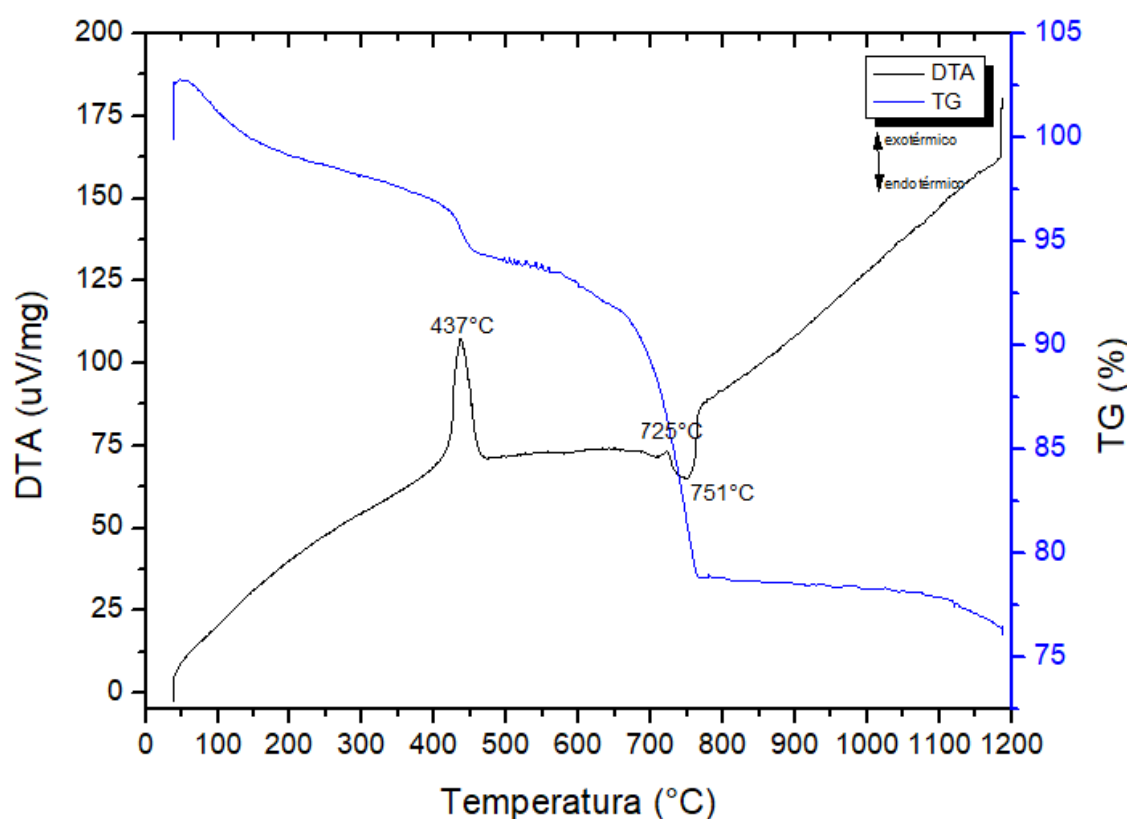
Esta composição apresentou a formação de fases de titanato de bário a partir da temperatura de calcinação de 700°C , entretanto a partir da temperatura de 900°C foram formadas fases de titanato de bário com composições deficientes em bário, em relação aos cálculos estequiométricos feitos para o processo Pechini.

5.2.2 Análise térmica das resinas do processo pechini

Após a obtenção e secagem das resinas do processo Pechini foram realizadas análises termogravimétrica e termodiferencial.

A Figura 24 apresenta as análises termogravimétrica e termodiferencial da resina utilizada para a obtenção do titanato de cálcio. A termogravimetria mostrou uma perda de massa até 100°C , associada a perda de água, e uma grande perda de massa entre 200°C e 350°C relativa decomposição da parte orgânica da resina. Esta resina apresentou ainda um pico exotérmico em aproximadamente 437°C relativo à reação de formação do dióxido de titânio com uma perda de massa de aproximadamente 5% e um pico endotérmico a aproximadamente 725°C relativo decomposição da calcita e formação da fase perovisquita com uma perda de massa acumulada de 27%. São observadas perdas de massa 800°C e 1000°C , os quais possivelmente estão associados a decomposição do hidróxido de cálcio. Uma pequena perda de massa de 800°C até 1200°C foi observada e associada à perda de compostos orgânicos.

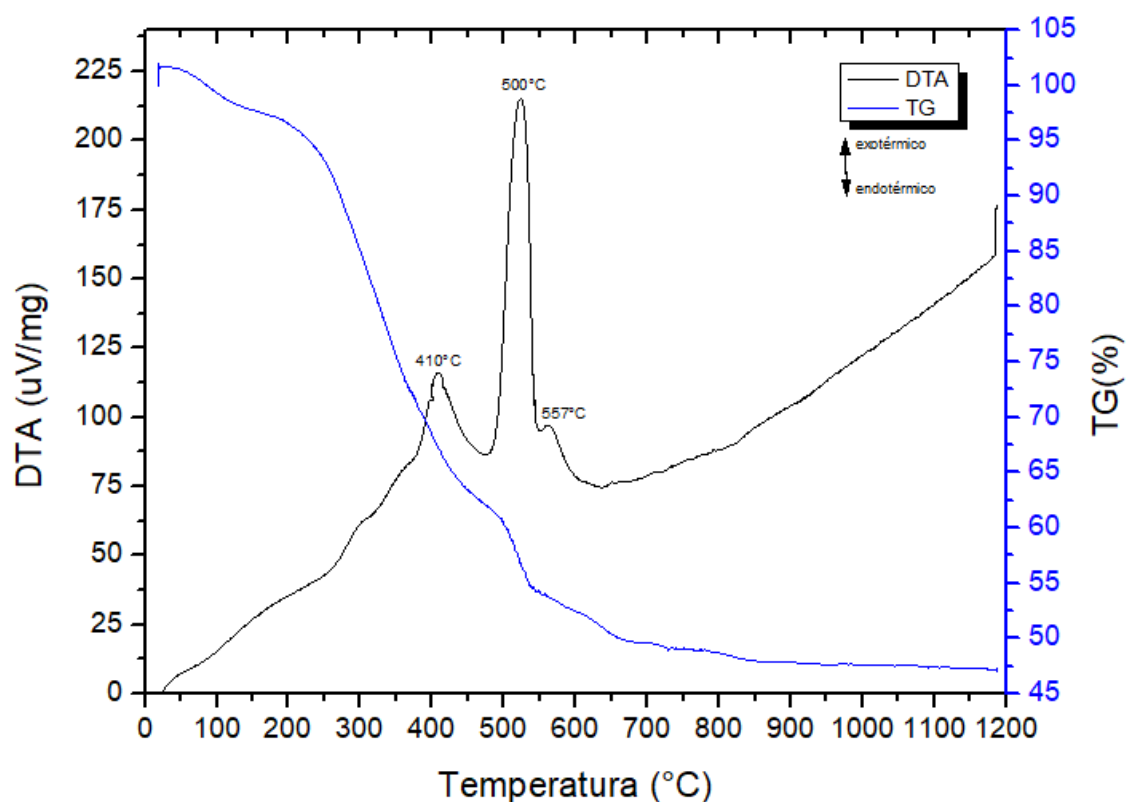
Figura 24 - Curvas de TG e DTA do titanato de cálcio



Fonte: O autor

A Figura 25 apresenta a análise térmica da amostra de titanato de bário, a qual apresenta 3 picos exotérmicos. O primeiro pico a 410°C com uma perda de 33% de massa, o segundo a 500°C com uma perda acumulada de 41% de massa e o terceiro a 557°C com uma perda acumulada de aproximadamente 47% em massa. Estes picos estão associados a decomposição da fase carbonato de bário com a formação das fases titanato de bário e da fase anatásio.

Figura 25 - Curvas de TG e DTA do titanato de bário

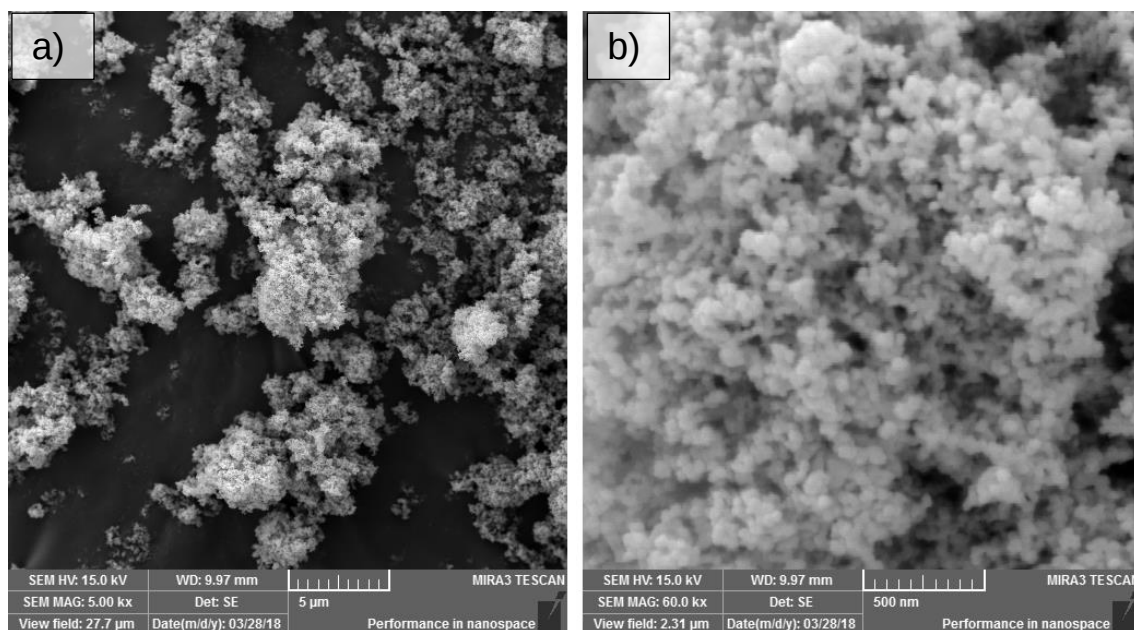


Fonte: O autor

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos titanatos e do dióxido de titânio

Foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização da amostra do catalisador de dióxido de titânio utilizado nesta dissertação para se determinar o tamanho das partículas, sua morfologia e a uniformidade do material. As micrografias em dois aumentos do dióxido de titânio são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós do dióxido de titânio. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



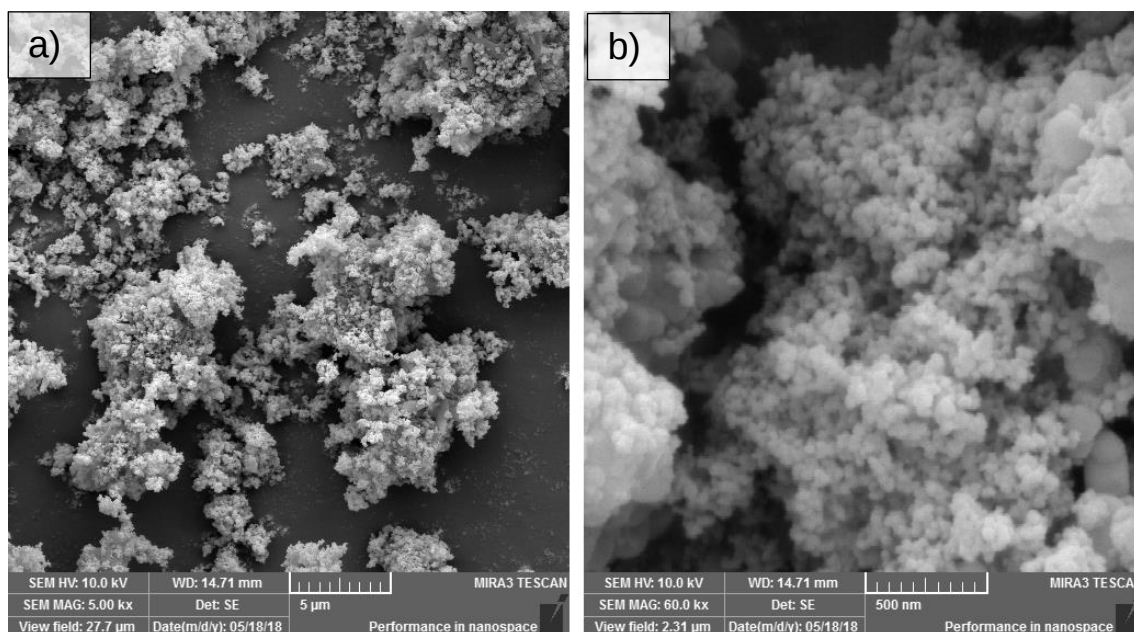
Fonte: O autor

Pode-se observar no resultado da análise da microscopia eletrônica da amostra de dióxido de titânio a existência de partículas de tamanho nanométrico, Figura 26 b) , onde as mesmas variam em uma faixa entre 37 nm a 60 nm, o que por sua vez consiste em um fator importante pois proporciona uma elevada área superficial para o catalisador sendo este um fator de grande importância para o processo fotocatalítico.

Outro fator que pode ser observado ao longo desta análise é a morfologia do material, o qual é constituído de partículas em um formato esférico. Estas partículas formam aglomerados de partículas com morfologia constante e regular ao longo da amostra, Figura 26 a).

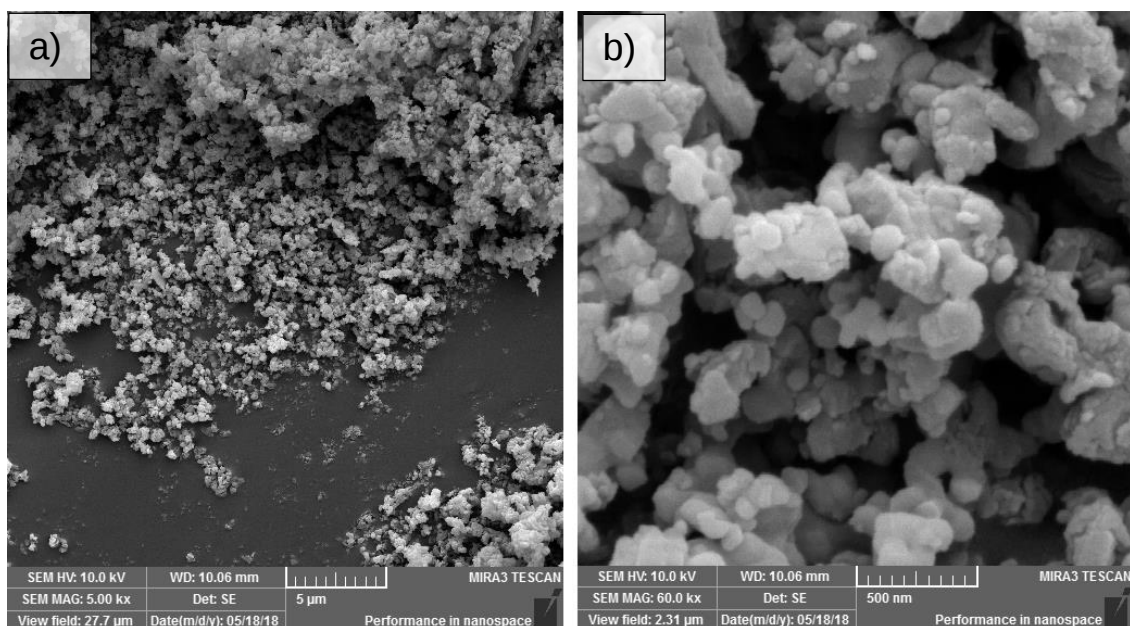
As micrografias eletrônicas de varredura das amostras de titanato de cálcio calcinadas a temperaturas de 500°C, 900°C, 1100°C e 1200°C são apresentadas nas Figuras de 27 a 30.

Figura 27 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 500°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



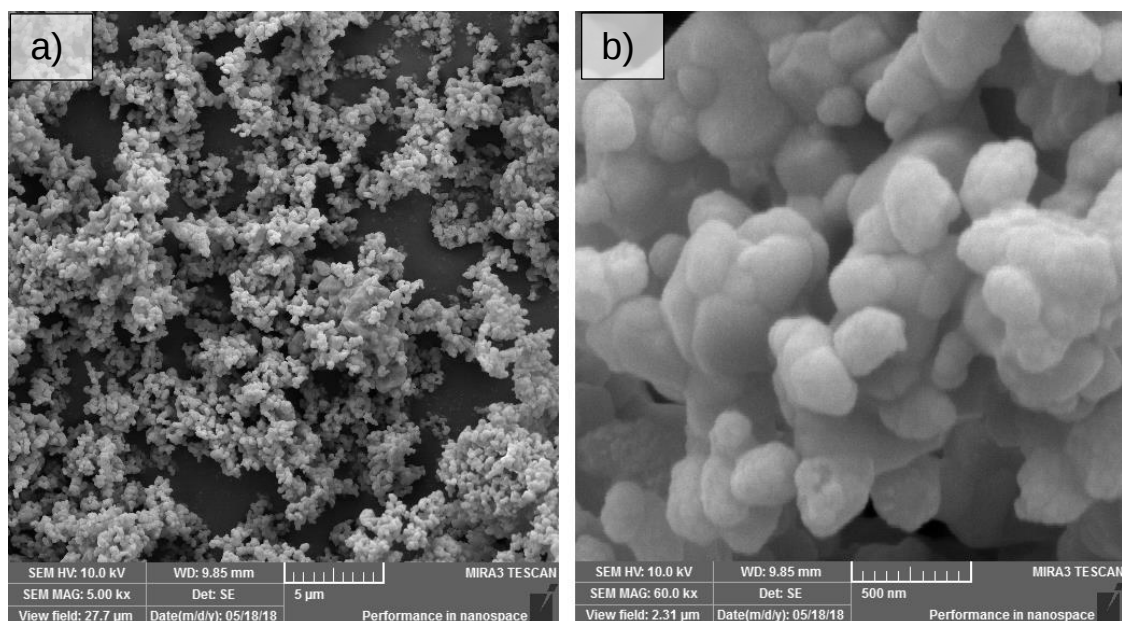
Fonte: O autor

Figura 28 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 900°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



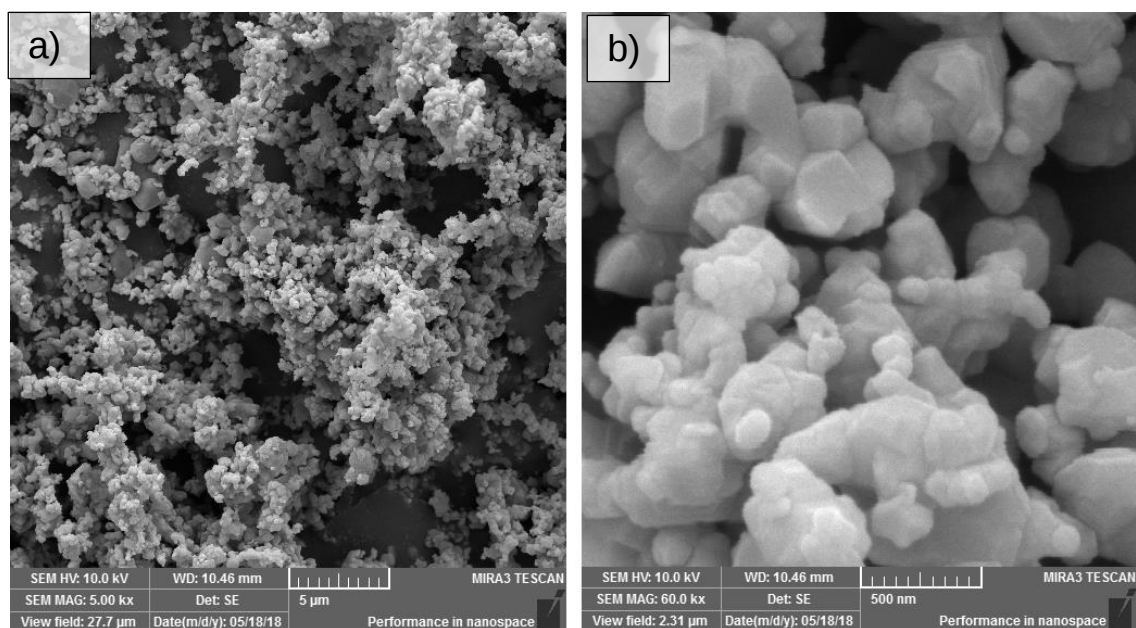
Fonte: O autor

Figura 29 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1100°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



Fonte: O autor

Figura 30 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1200°C. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



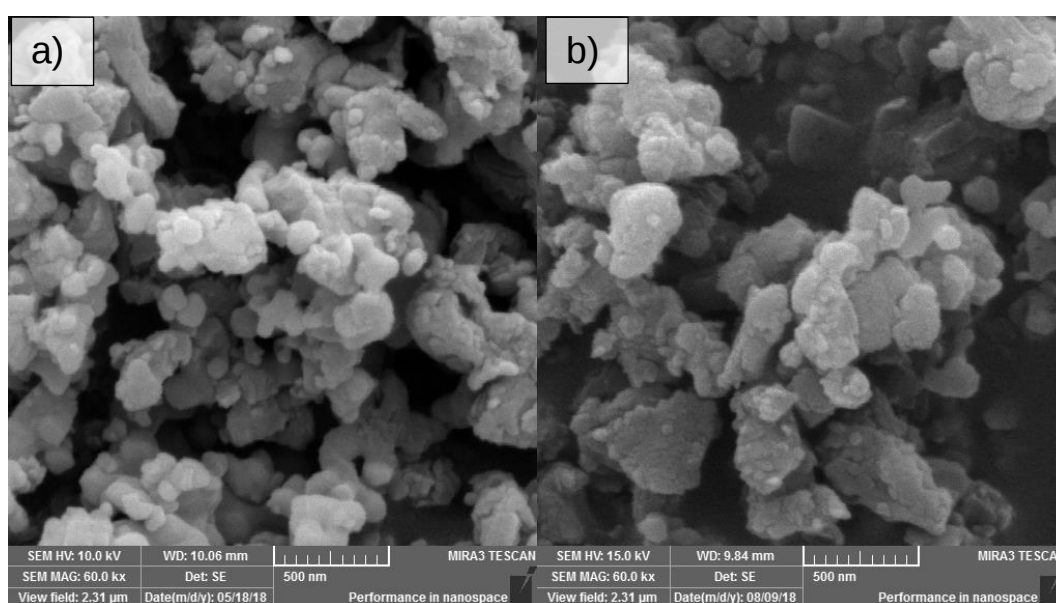
Fonte: O autor

Para as amostras de titanato de cálcio obtidas após a calcinação pode-se constatar que em todas as temperaturas de calcinação observadas as partículas dos pós encontram-se aglomeradas (Figuras de 27 a) a 30 a)). Nas Figuras de 27 b) a 30 b) pode ser observado um aumento do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de calcinação. As partículas dos pós de titanato de cálcio para a maior temperatura de calcinação (1200°C), mesmo possuindo o maior tamanho, possuem tamanho de partícula submicrométrico.

Nas Figuras 27 b) e 28 b) é possível observar vários tamanhos e morfologias distintas o que está associado as diversas fases presentes nestas temperaturas de calcinação, 500°C e 900°C, respectivamente. Já as Figuras 29 b) e 30 b) possuem um formato e uma distribuição de tamanho mais uniformes, uma vez que são formadas quase que totalmente pela fase CaTiO_3 .

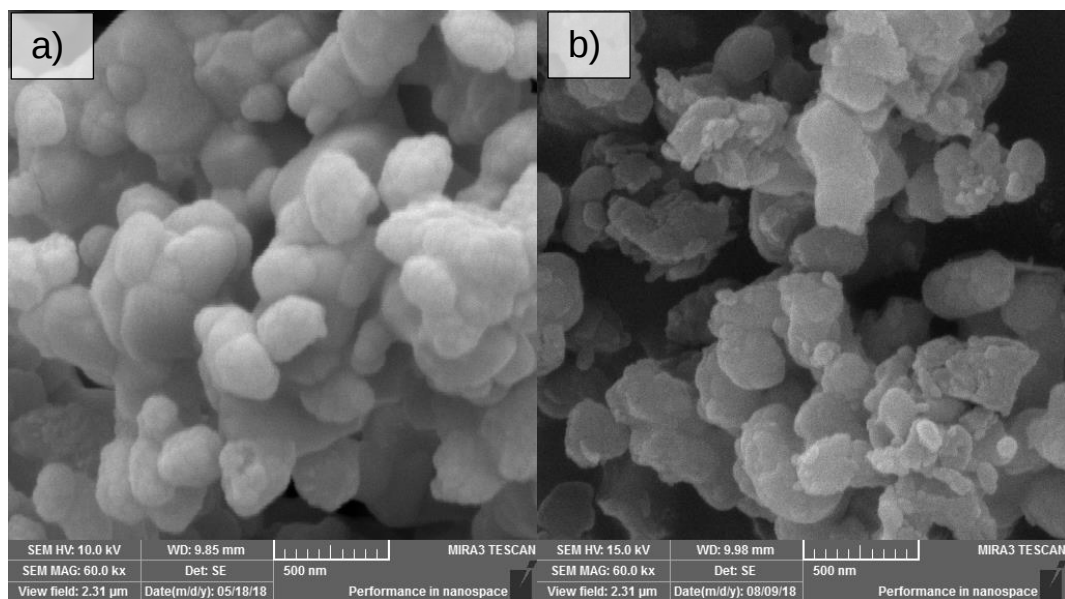
As micrografias eletrônicas de varredura das amostras de titanato de cálcio, calcinadas a temperaturas de 900°C, 1100°C e 1200°C, antes e após o processo de desaglomeração por 1h são apresentadas nas Figuras de 31 a 33. Estas Figuras mostram que o tempo de desaglomeração de 1h não foi suficiente para conseguir reduzir o tamanho das partículas.

Figura 31 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 900°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração



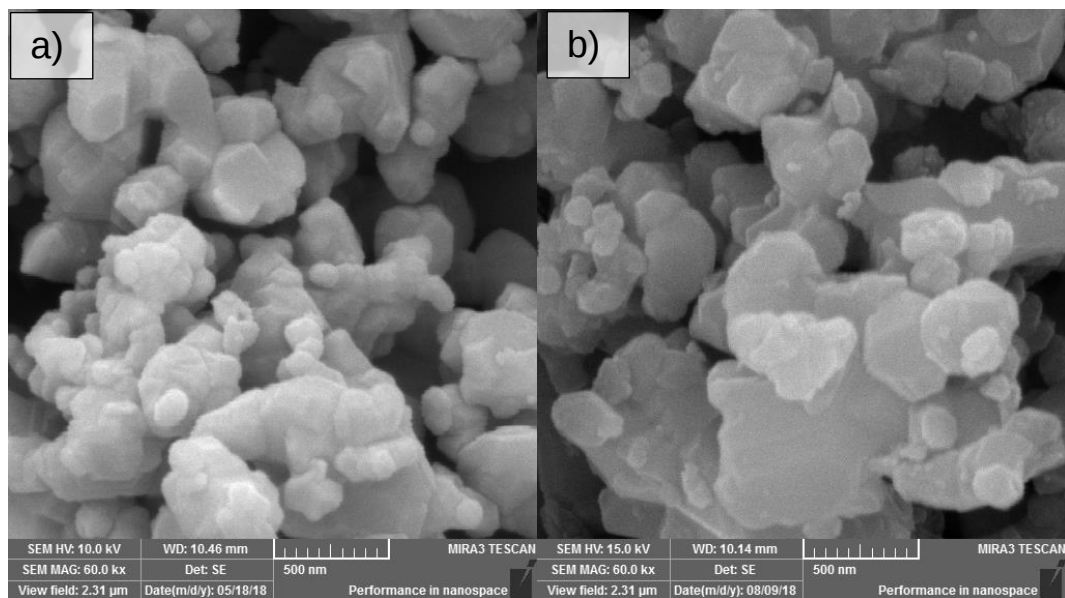
Fonte: O autor

Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1100°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.



Fonte: O autor

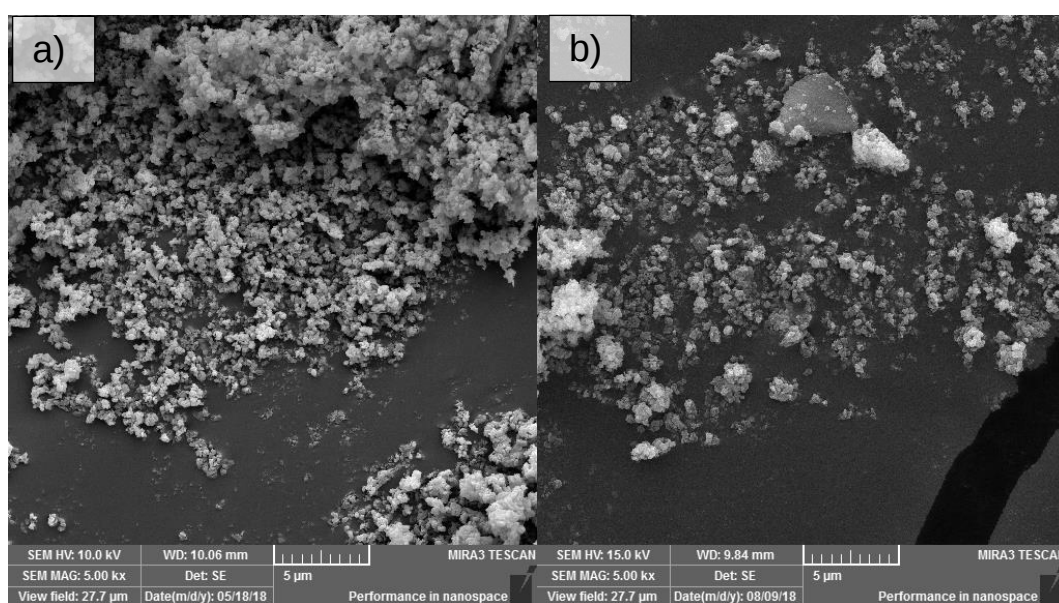
Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1200°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.



Fonte: O autor

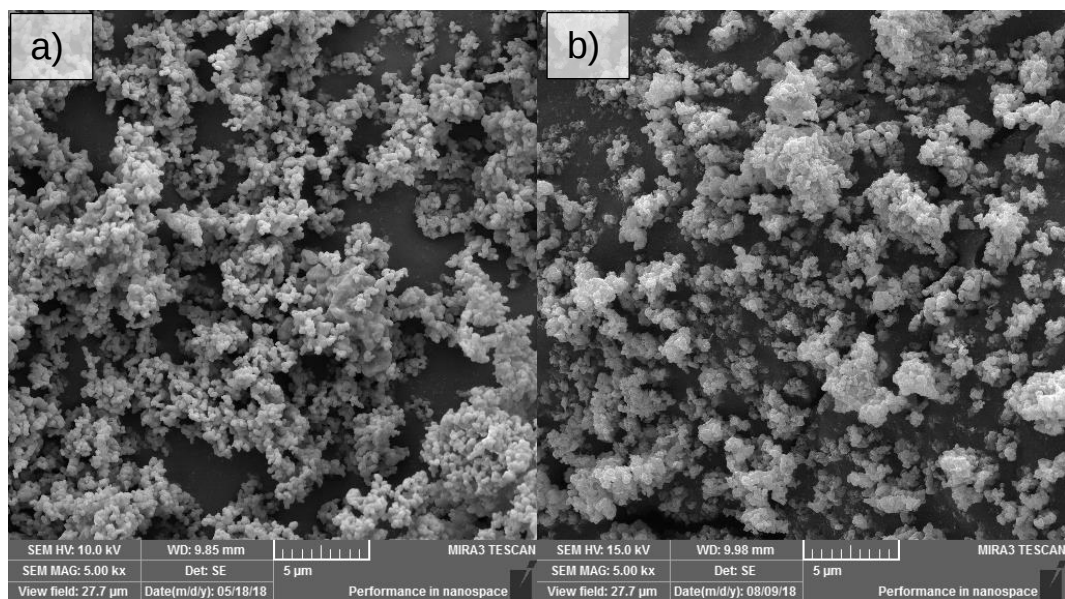
As Figuras de 34 a 36, mostram as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de titanato de cálcio, calcinadas a temperaturas de 900°C, 1100°C e 1200°C, antes e após o processo de desaglomeração por 1h, utilizando aumentos menores que os das Figuras de 31 a 33. Na Figuras de 34 a 36 pode ser observado que os tempos de desaglomeração apenas atuaram na diminuição dos tamanhos dos aglomerados das partículas do titanato de cálcio.

Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 900°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.



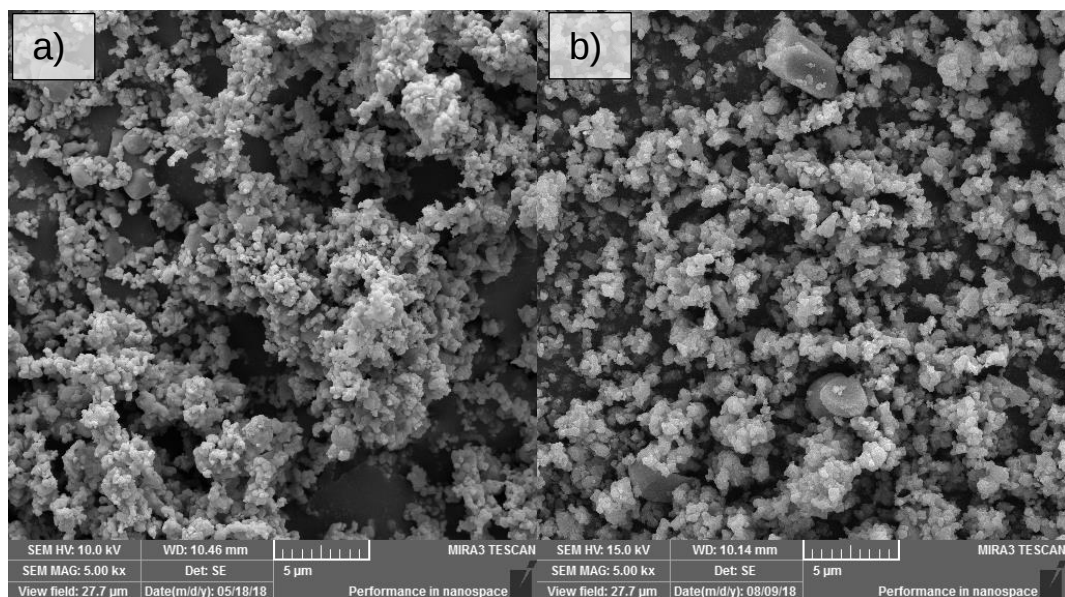
Fonte: O autor

Figura 35 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1100°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.



Fonte: O autor

Figura 36 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de cálcio calcinado a 1200°C desaglomerados por 1h. a) antes da desaglomeração e b) após a desaglomeração.



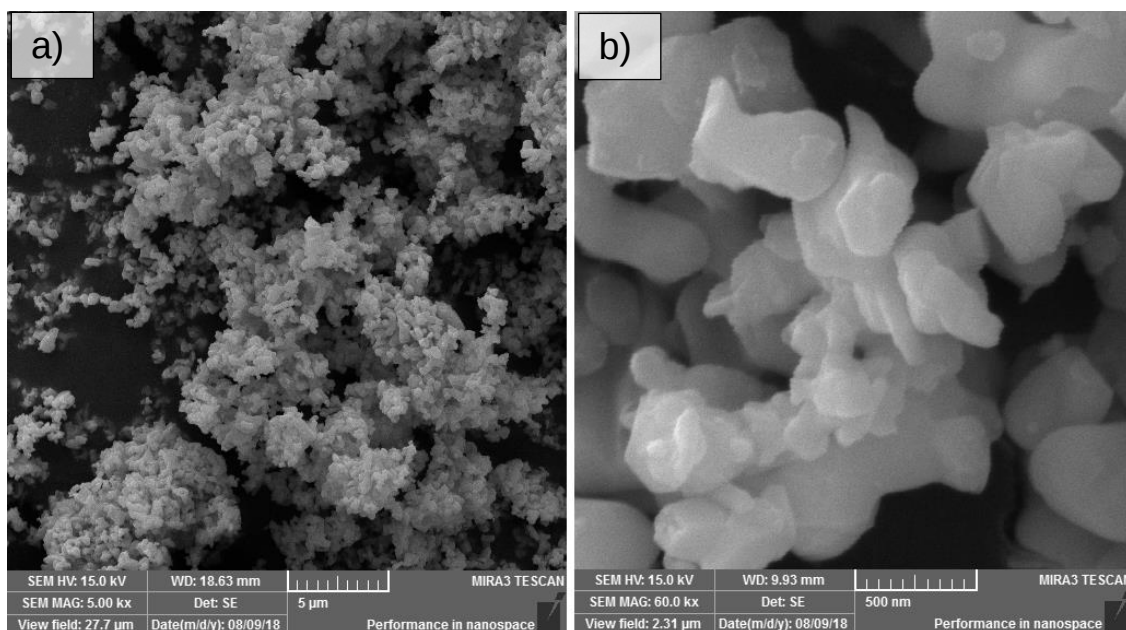
Fonte: O autor

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras de titanato de bário calcinadas a temperaturas de 900°C, 1100°C e 1200°C e desaglomeradas por

1h são apresentadas nas Figuras de 37 a 39. Nestas figuras é possível observar, também o aumento do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de calcinação. Para o titanato de bário, os pós calcinados até 900°C possuem tamanho de partículas submicrométrico, enquanto que os pós calcinados acima da temperatura de 1100°C possuem partículas com tamanhos micrométricos, como pode ser observado nas Figuras 37 b) 38 b) e 39 b).

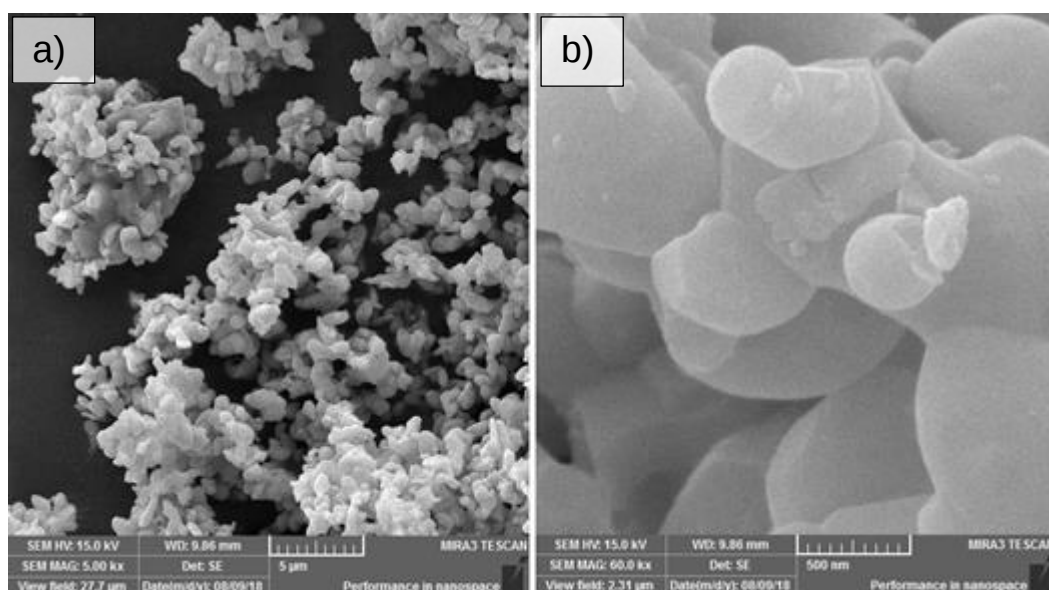
As Figuras 37 a) 38 a) e 39 a) mostram que a desaglomeração foi mais eficiente para quebrar os aglomerados dos pós calcinados a 1200°C que dos pós calcinados a 1100°C e que os pós calcinados a 900°C.

Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de bário calcinado a 900°C e desaglomerados por 1h. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



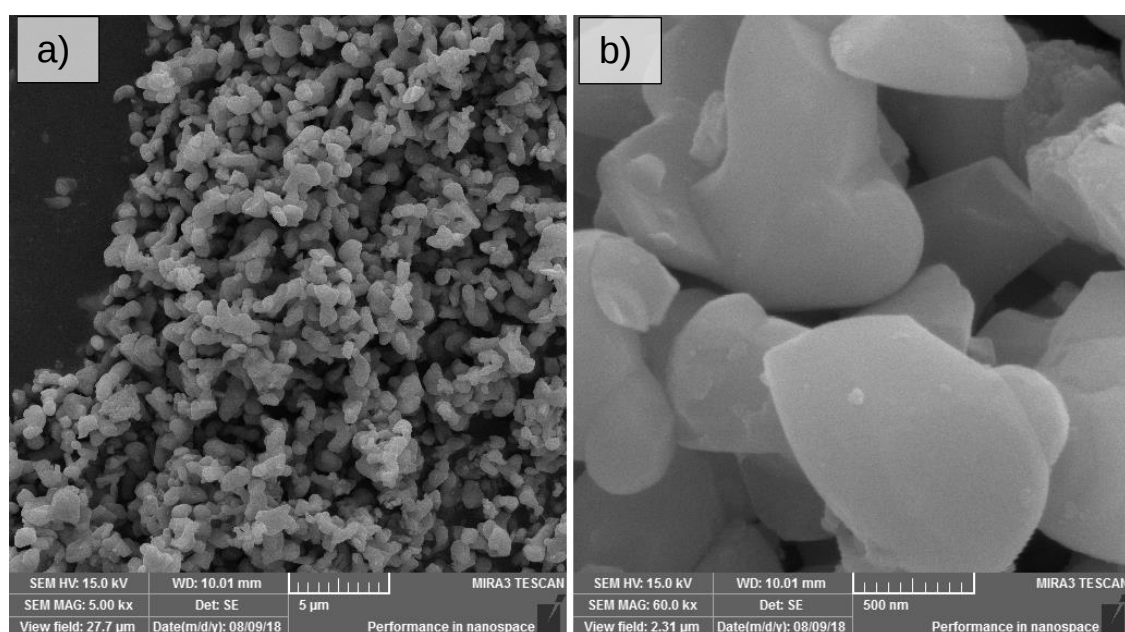
Fonte: O autor

Figura 38 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de bário calcinado a 1100°C e desaglomerados por 1h. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



Fonte: O autor

Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de titanato de bário calcinado a 1200°C e desaglomerados por 1h. São apresentadas as micrografias a) e b), possuindo dois aumentos diferentes, sendo a figura b) a que possui o maior aumento.



Fonte: O autor

5.2.4 Análise do tamanho de cristalito das perovisquitas

Através dos resultados da difração de raios X determinou-se o tamanho médio do cristalito utilizando o pico de maior intensidade para as amostras de perovisquitas calcinadas as temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C para titanato de cálcio e de 700°C, 900°C 1100°C e 1200°C para titanato de bário. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Tamanho médio do cristalito

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	Tamanho do cristalito (nm)
CTO	350	1,92
	500	3,36
	600	3,80
	700	2,98
	800	4,10
	900	4,59
	1100	6,73
	1200	7,56
BTO	700	3,23
	900	3,73
	1100	4,26
	1200	2,29

Fonte: O autor

Os resultados do tamanho do cristalito das amostras de perovisquita mostra que ocorre um leve crescimento dos cristalitos conforme se eleva a temperatura de calcinação do material para ambas as perovisquitas.

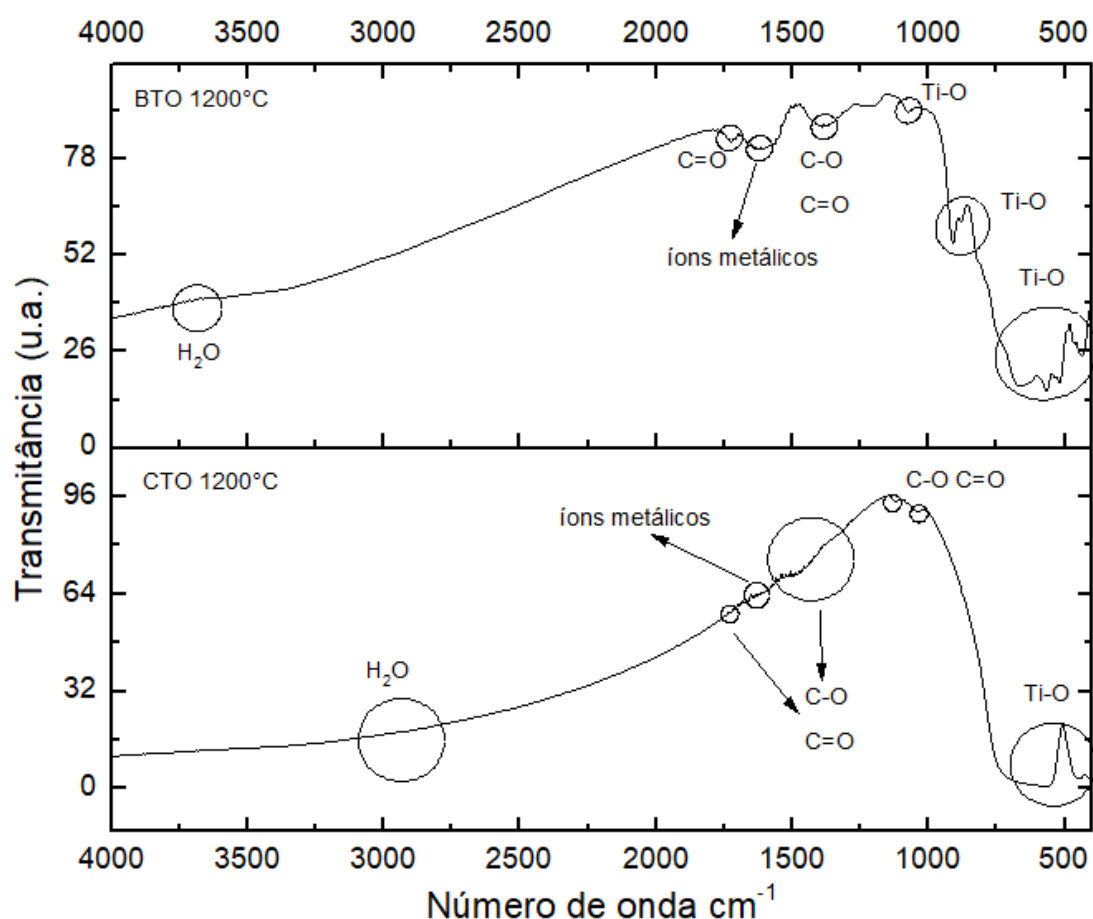
A amostra de titanato de bário calcinada a 1200°C possui um menor tamanho de cristalito se comparada para com as demais amostras de titanato de bário. Este resultado está possivelmente associado a nucleação e crescimento de uma das composições de titanato de bário em outra composição. No difratogramas de raios X foi mostrado que nas calcinações em temperaturas de

1100°C e 1200°C ocorre o aparecimento de duas composições distintas de titanato de bário.

5.2.5 Infravermelho das perovisquitas

Na Figura 40 são apresentados os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho para as amostras de titanato de cálcio e de titanato de bário calcinados ambas a 1200°C.

Figura 40 - Infravermelho das perovisquitas



Fonte: O autor

Analisando os espectros de infravermelho das amostras pode-se observar que a amostra de titanato de bário apresentou picos a 3608 cm⁻¹ correspondente

as moléculas de água [50,61] , a 1726 cm^{-1} correspondente a ligação C=O existente no etilenoglicol [50], em torno de 1367 cm^{-1} a 1394 cm^{-1} correspondente a estiramentos de ligações C=O e C-O [50,62] em torno de 1631 cm^{-1} correspondente a íons metálicos oriundos do processo Pechini [50], 1076 cm^{-1} correspondente a ligação Ti-O [63], 910 , 879 , correspondente a perovisquita de titanato de bário e suas ligações , e picos entre 400 cm^{-1} a 567 cm^{-1} e 667 cm^{-1} correspondente as ligações Ti-O [61-62,64].

Para a amostra de titanato de cálcio a mesma apresentou picos em torno de 3000 cm^{-1} correspondente a estrutura da água [50,61], 1726 cm^{-1} a ligação C=O existente no etilenoglicol [50], a 1750 cm^{-1} com ligações do tipo C=O , entre 1676 cm^{-1} a 1610 cm^{-1} de íons metálicos do processo Pechini [50], em torno de 1552 cm^{-1} a 1529 cm^{-1} para ligações do tipo C=O provenientes do etilenoglicol [63]; 1396 cm^{-1} a 1342 cm^{-1} de estiramentos de ligações C=O e C-O [50,62], a 1122 cm^{-1} a 1039 cm^{-1} para ligações C-C e C-O [63] ; a aproximadamente 561 cm^{-1} a 447 cm^{-1} das ligações Ti-O [61-62,64] .

Estes resultados mostram que mesmo a temperatura de 1200°C para o titanato de cálcio e o titanato de bário ainda restam ligações de elementos orgânicos tais como C-C e C-O. Isto corrobora as perdas de massa que ocorrem acima de 900°C apresentadas nos resultados de TG.

5.2.6 Resultados das análise da área superficial por BET das perovisquitas

Realizou-se uma análise da área superficial da amostra de dióxido de titânio e das amostras de perovisquitas obtidas pelo método Pechini e que foram calcinadas a diferentes temperaturas utilizando análise de BET conforme demonstrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Análise da área superficial das amostras

Catalisador	Temperatura de Calcinação °C	Área Superficial m ² /g
Dióxido de Titânio	-	13,39
Titanato de Cálcio	500	9,52
	600	172,68
	700	19,01
	800	10,05
	900	7,35
	1100	2,44
	1200	2,36
Titanato de Bário	350	20,66
	700	3
	900	3,88
	1100	8,37
	1200	11,27

Fonte: O autor

Pode-se observar que para as amostras de titanato de cálcio apresentaram uma redução na área superficial com o aumento da temperatura de calcinação a partir da temperatura de 600°C. O aumento da área superficial que ocorreu entre as temperaturas de 500°C para 600°C está associado a decomposição das fases carbonato e anatásio para a formação nucleação da fase CaTiO₃. Estes resultados são corroborados pelo aumento de tamanho de partícula com o aumento da temperatura de calcinação observado nas micrografias eletrônicas de varredura.

O comportamento da área superficial das amostras das perovisquititas de titanato de cálcio corrobora os resultados encontrados para as medidas de tamanho de cristalito, pois com o aumento do tamanho de cristalito ocorreu uma diminuição da área superficial.

Já o comportamento da composição de titanato de bário apresentou uma redução seguida de um aumento da área superficial do material conforme se eleva a temperatura de calcinação. Este resultado está associado a decomposição e formação de novas fases ocorrida com o aumento da

temperatura de calcinação. Estes valores não são corroborados pelos valores de tamanho de cristalito, pois para as medidas de tamanho de cristalito utilizou-se apenas uma das fases de titanato de bário para a análise, enquanto que para a análise de BET todas as fases são analisadas conjuntamente.

5.3 APLICAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO E DAS PEROVISQUITAS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

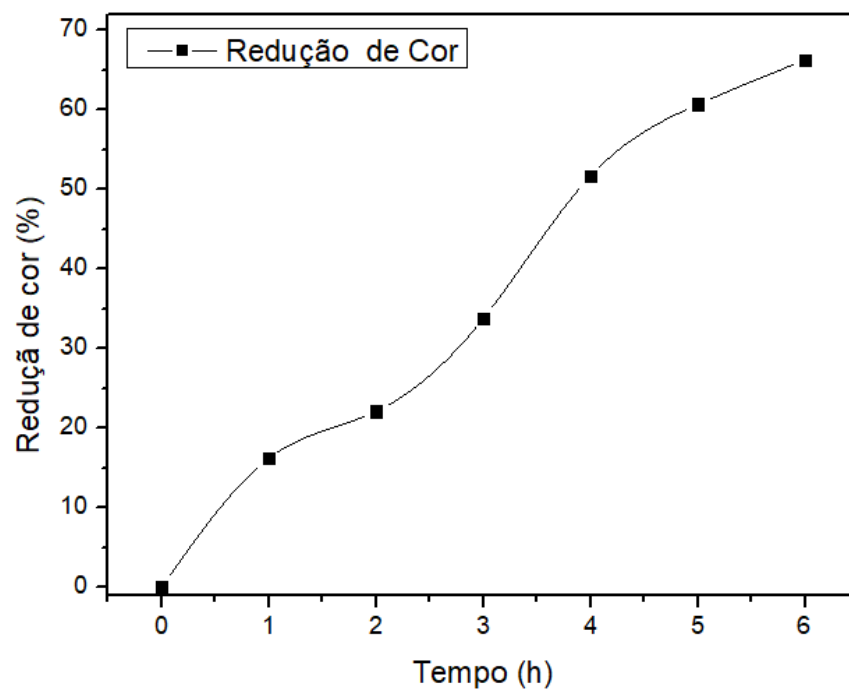
Para a realização do tratamento do efluente industrial de celulose e papel utilizando o processo de fotocatalise heterogênea foram utilizados três tipos de catalisadores sendo os mesmos o dióxido de titânio, e as perovisquitas de titanato de cálcio e de titanato de bário.

Inicialmente realizou-se uma filtragem do efluente industrial com o auxílio de um filtro e papel filtro e aferiu-se os valores correspondentes a demanda química de oxigênio, coloração e turbidez, temperatura e o valor do pH foi ajustado para 7 para promover uma calibração deste parâmetro.

Ambos os testes foram realizados utilizando 500mL de efluente industrial de celulose e papel com uma relação de concentração de 1g/L para com a massa de catalisador utilizado.

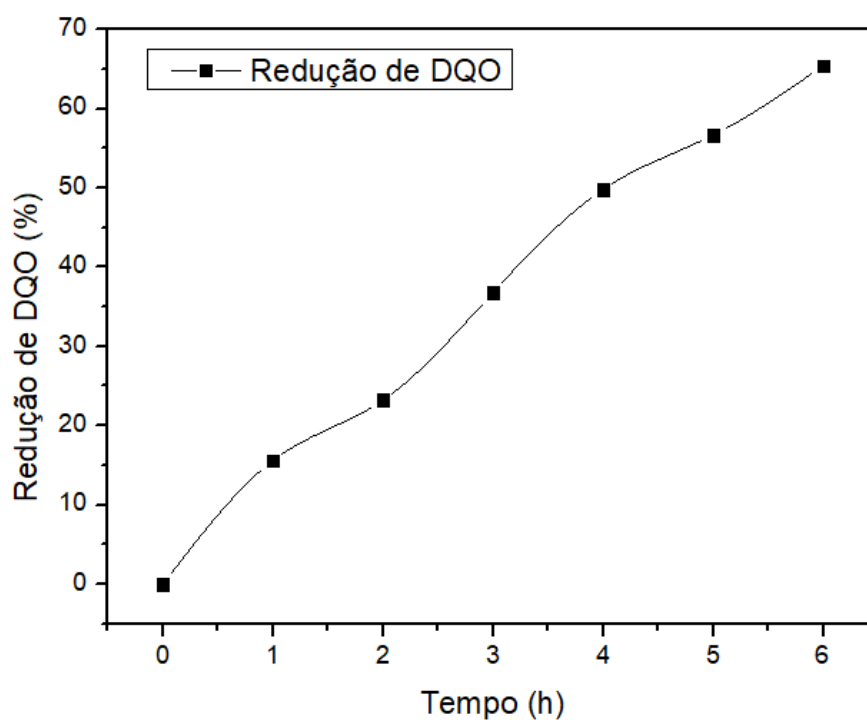
Realizou-se o tratamento do efluente industrial utilizando como catalisador o dióxido de titânio e se obteve os valores de redução dos parâmetros de demanda química de oxigênio, redução de coloração, redução de turbidez e variação de temperatura e pH em função do tempo de tratamento, os resultados são apresentados nas Figuras de 41 a 44.

Figura 41 – Percentual de redução de cor após tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.



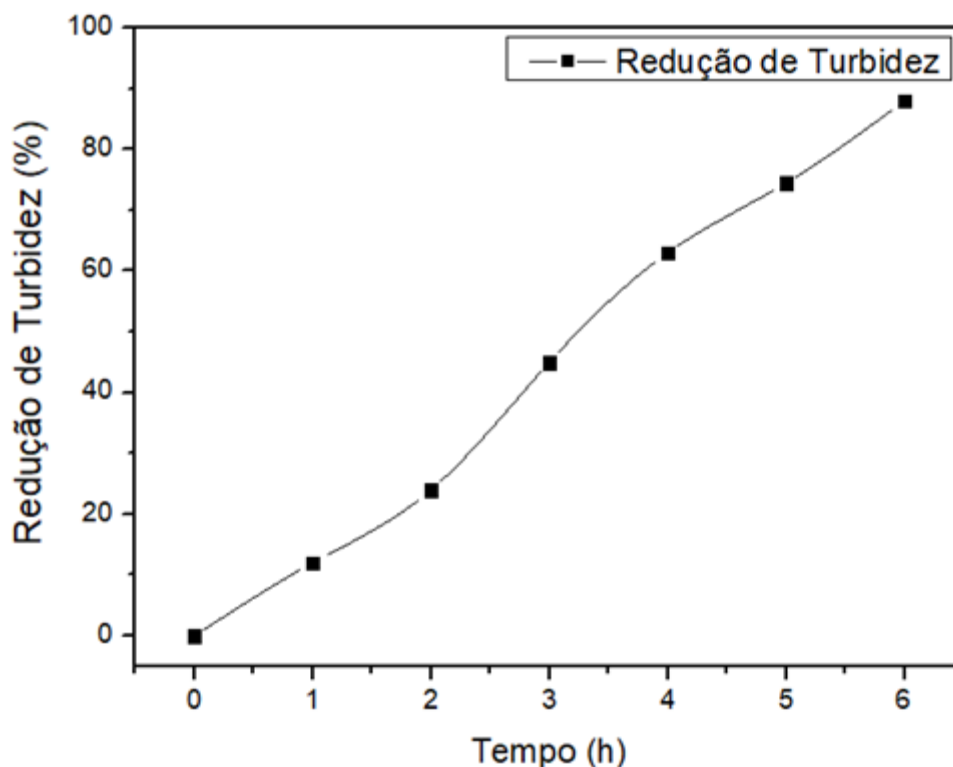
Fonte: O autor

Figura 42 – Percentual de remoção de demanda química de oxigênio após tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.



Fonte: O autor

Figura 43 – Percentual de remoção de turbidez após tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.



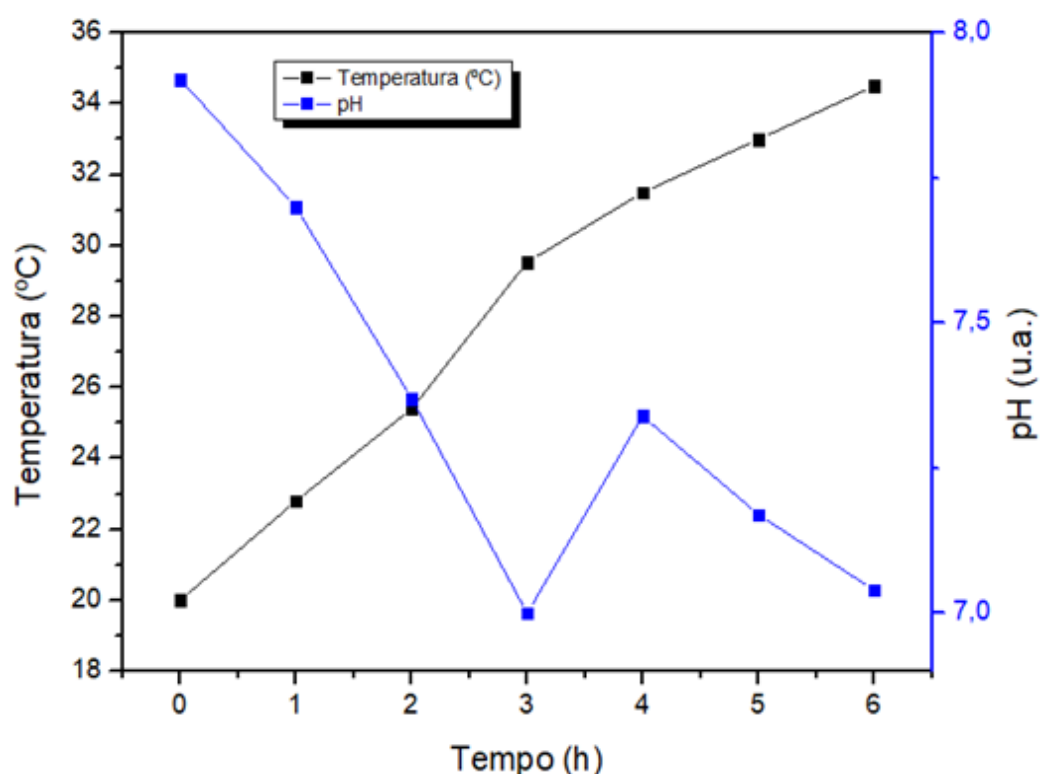
Fonte: O autor

Os parâmetros de redução de coloração, de demanda química de oxigênio e de turbidez aumentaram com o aumento do tempo de tratamento. Como pode ser observado o tratamento do efluente industrial com o dióxido de titânio apresentou uma eficiência considerável reduzindo em aproximadamente em 66% a coloração do efluente, 65% a demanda química de oxigênio e em 88% a turbidez da amostra. Estes valores máximos foram obtidos para 6h de tratamento.

A Figura 44 apresenta os valores de pH e de temperatura durante o tratamento. O valor de pH manteve-se oscilando entre 7 e 8 e a temperatura se elevou de 20°C para aproximadamente 34°C no decorrer do tratamento. Esta elevação da temperatura ocorreu devido a incidência da radiação da lâmpada UV utilizada no experimento e a temperatura ambiente, desta maneira a

elevação da temperatura elevou a eficiência do catalisador durante a realização do processo fotocatalítico.

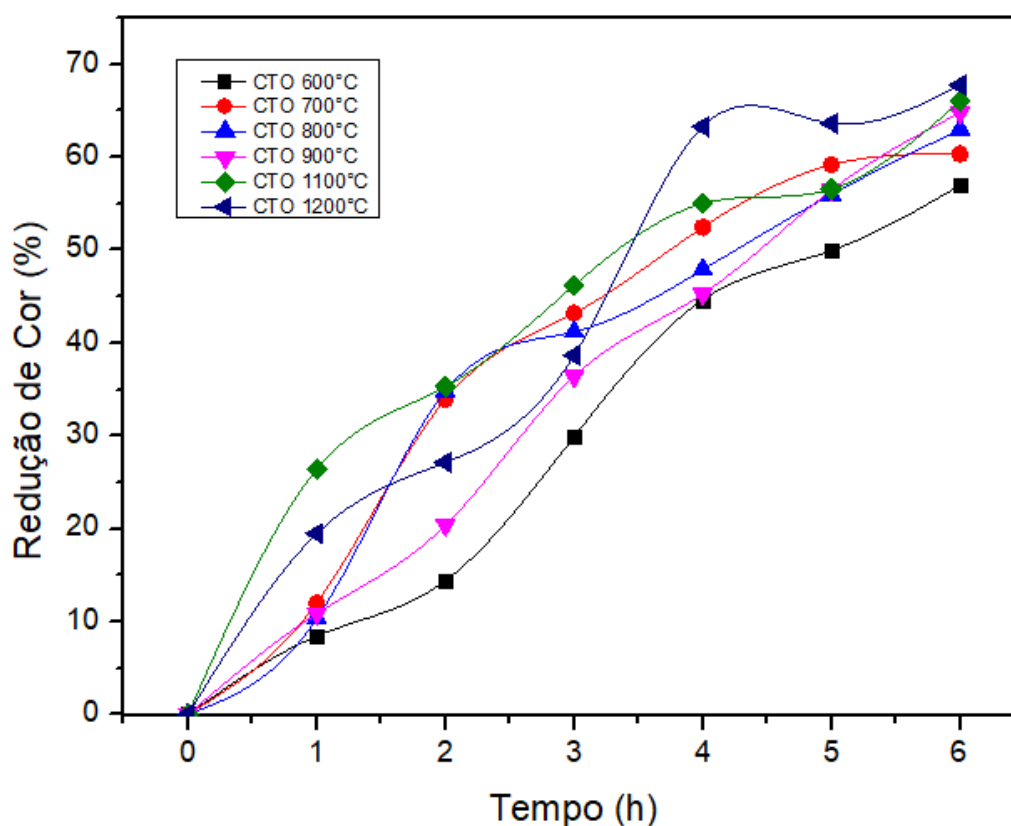
Figura 44 – Comportamento do pH e Temperatura durante o tratamento com dióxido de titânio em função do tempo de tratamento.



Fonte: O autor

Na Figura 45 são apresentados os resultados análise do percentual de remoção de cor após tratamento do efluente industrial dos pós de titanato de cálcio calcinados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C em função do tempo de tratamento. Estes resultados mostram que os pós calcinados em qualquer temperatura, aumentam a eficiência nos resultados de percentual de redução de cor com o aumento do tempo de tratamento.

Figura 45- Análise do percentual de remoção de cor utilizando como catalisador o titanato de cálcio em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.



Fonte: O autor

O pior resultado foi encontrado para a temperatura de calcinação de 600°C. O melhor resultado foi encontrado para o pó calcinado a 1200°C nos tempos de 4, 5 e 6h. Os pós nas demais temperaturas de calcinação alternaram entre eles conforme o tempo de tratamento foi aumentando desta maneira a eficiência do processo fotocatalítico com a utilização da perovisquita foi influenciado pela área superficial das amostras bem como as fases apresentadas pelos materiais conforme demonstrado nas análises de DRX promovendo uma maior adsorção e formação do íon e do radical hidroxila.

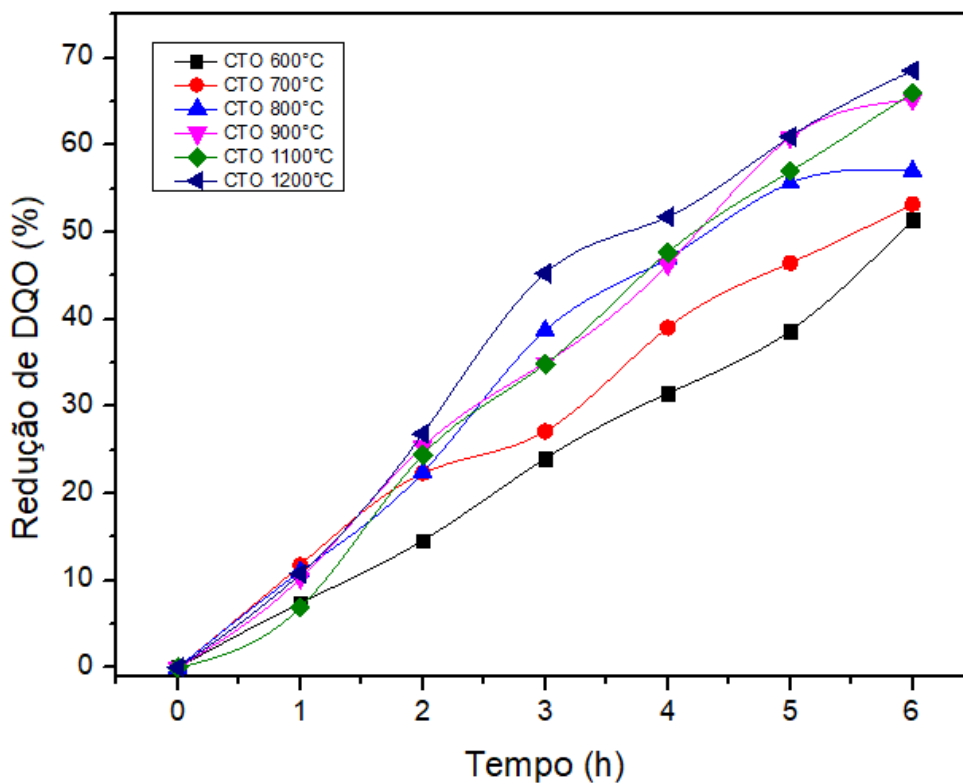
Para o tempo de 6h de tratamento os melhores resultados são apresentados para os pós calcinados a 1200°C seguido dos calcinados a 1100°C

e 900°C, apresentando eficiência de remoção de cor de aproximadamente 67%, 66% e 64%, respectivamente. Estes pós apresentaram as maiores quantidades de CaTiO_3 , sendo que a eficiência na redução da cor pode estar associada a este parâmetro. Entre estes pós, o calcinado a 900°C possui o menor tamanho de cristalito e a maior área superficial, o que pode explicar a elevada eficiência do pó calcinado a esta temperatura, mesmo existindo outras fases em sua composição.

A amostra de titanato de cálcio calcinada a 700°C apresentou uma área superficial de aproximadamente 19 m²/g e obteve resultados para o tratamento do efluente industrial semelhantes à da amostra de dióxido de titânio com área superficial de aproximadamente 13 m²/g. Este resultado está associado aos valores próximos de área superficial para ambas e para o fato do titanato de cálcio possuir em sua estrutura presença de fases de rutilo e de perovisquita conforme demonstrado no DRX, portanto pode-se concluir que a área superficial da amostra bem como a fase presente na mesma possuem uma papel importante na cinética da reação, obtendo uma maior adsorção no material e assim a produção dos íons de hidroxila no meio.

Na Figura 46 são apresentados os resultados análise do percentual de redução da demanda química de oxigênio após tratamento do efluente industrial dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C em função do tempo de tratamento.

Figura 46- Análise do percentual de redução de demanda química de oxigênio utilizando como catalisador o titanato de cálcio em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 111°C e 1200°C

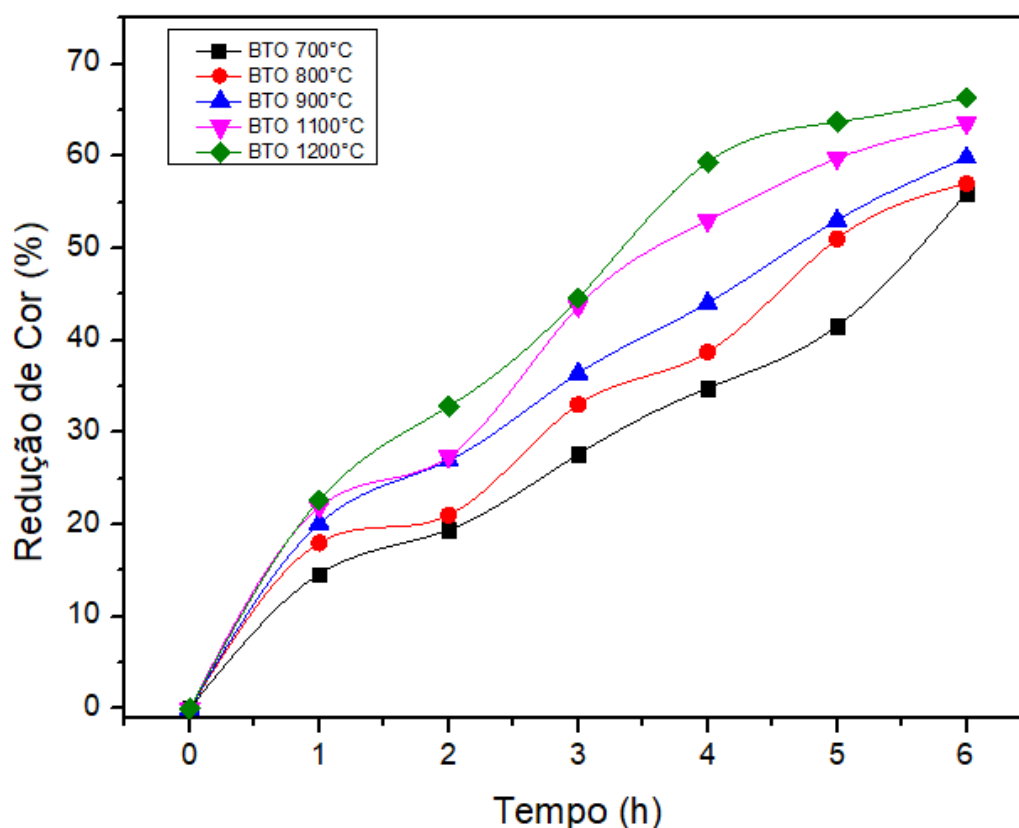


Fonte: O autor

Os resultados encontrados para este parâmetro são muito parecidos com os encontrados para o percentual de redução de cor e mostram a eficiência do titanato de cálcio como catalisador do processo de fotocatalise heterogênea.

Na Figura 47 são apresentados os resultados análise do percentual de remoção de cor após tratamento do efluente industrial dos pós calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C do titanato de bário em função do tempo de tratamento.

Figura 47 - Análise do percentual de remoção de cor utilizando como catalisador o titanato de bário em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.



Fonte: O autor

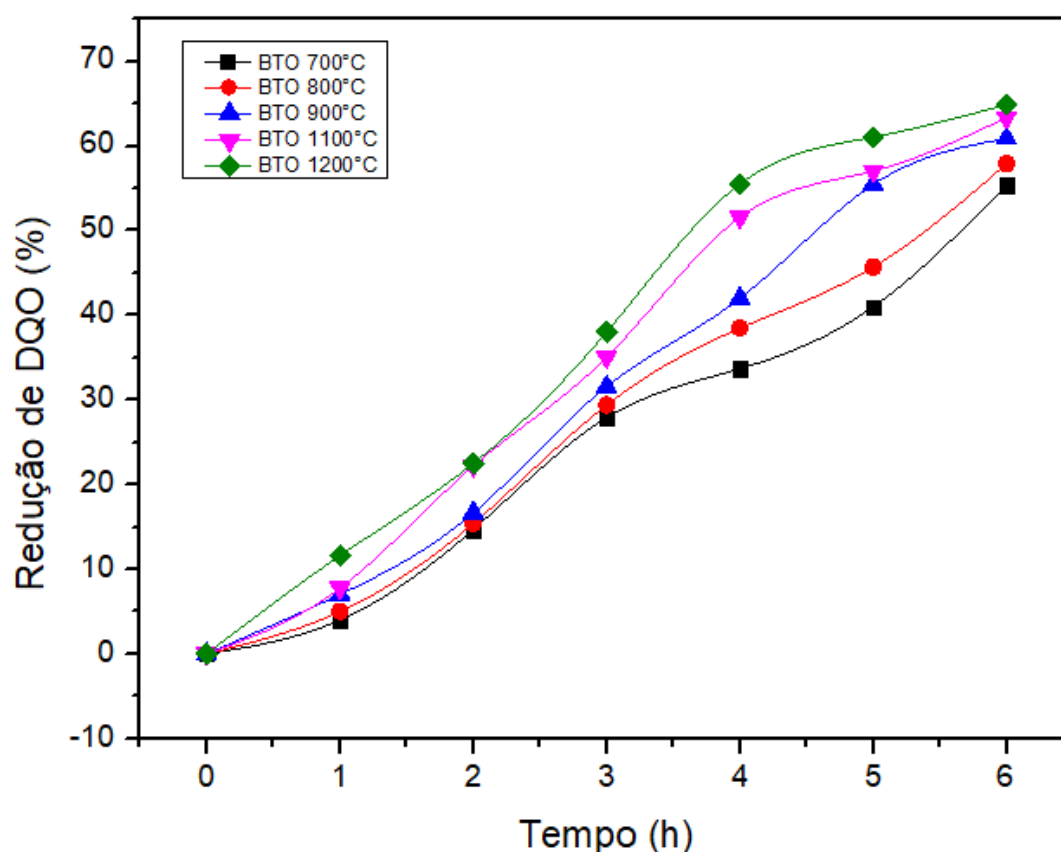
Assim como os pós de titanato de cálcio, os pós de titanato de bário mostram que os pós calcinados em qualquer temperatura, aumentam a eficiência nos resultados de percentual de redução de cor com o aumento do tempo de tratamento.

Para os pós de titanato de bário o aumento da temperatura de calcinação levou a um aumento da eficiência no percentual de redução de cor. Analisando as difrações de raios X, observa-se que quanto maior a quantidade de fase titanato de bário maior a eficiência. Para estes pós os resultados das análises de BET mostram que os valores de área superficial aumentam com o aumento da temperatura até 1200°C, contribuindo para o aumento da eficiência do processo de fotocatalise. Assim, estes dois fatores contribuíram para o aumento da

eficiência da fotocatalise heterogênea com o aumento da temperatura de calcinação dos pós.

Na Figura 48 são apresentados os resultados análise da redução de demanda química de oxigênio após tratamento do efluente industrial dos pós de titanato de bário calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C em função do tempo de tratamento. Nesta figura pode ser observado um comportamento idêntico ao discutido para os resultados do percentual de redução de cor apresentado na Figura 47.

Figura 48 - Análise do percentual de redução da demanda química de oxigênio utilizando como catalisador o titanato de bário em função do tempo de tratamento. Na figura são apresentados os resultados dos pós calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C.



Fonte: O autor

A maior eficiência para o catalisador de titanato de bário foi para os pós calcinados a temperatura de 1200°C, apresentando eficiência de remoção de cor de 66% e de 64% para a DQO.

A variação da coloração do efluente industrial após a realização do tratamento com fotocatalise para as amostras de titanato de cálcio, calcinado a 1200°C, e titanato de bário, calcinado a 1200°C, são mostradas na Figura 49. Nesta figura é possível verificar a maior eficiência na remoção da coloração apresentada pelo catalisador titanato de cálcio em comparação ao titanato de bário.

Figura 49 - Variação da coloração para as amostras de efluente industrial e do efluente tratado com titanato de bário calcinado a 1200°C e tratado com titanato de cálcio calcinado a 1200°C.



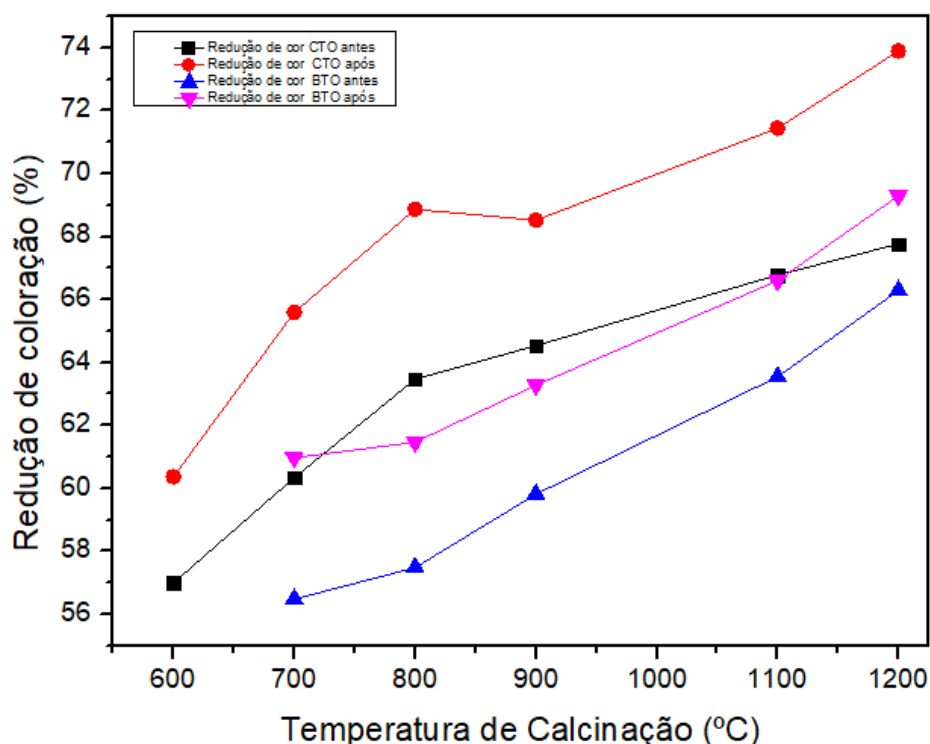
Fonte: O autor

Após a realização do tratamento do efluente industrial com as amostras de titanatos buscou-se analisar a influência da utilização da desaglomeração das

amostras de titanatos antes da realização do tratamento. Nas Figuras 50, 51 e 52 são apresentados os resultados das análises de percentual de redução de cor, percentual da redução da demanda química de oxigênio e percentual de redução de turbidez, respectivamente, em função da temperatura de calcinação dos pós de titanato de bário e titanato de cálcio, com e sem desaglomeração.

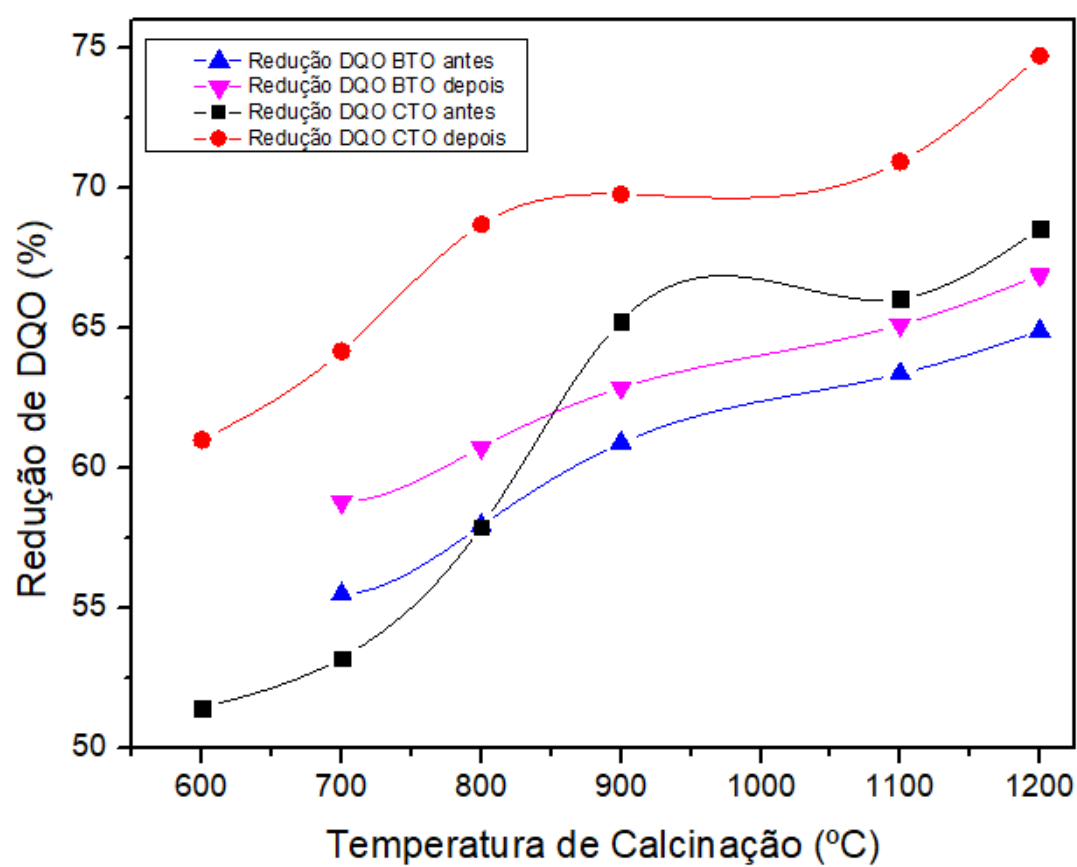
Para todos os resultados obtidos nestas figuras é possível observar um aumento de eficiência para os pós moídos em comparação aos pós sem desaglomerações, em todas as temperaturas de calcinação. Como foi visto nas micrografias, as desaglomerações não foram suficientes para diminuir os tamanhos das partículas, entretanto atuaram diminuindo o tamanho dos aglomerados de partículas, aumentando a área de contato entre o catalisador e o efluente. Isto permitiu um aumento da eficiência do tratamento de fotocatalise heterogênea.

Figura 50 – Resultados do percentual de redução de coloração para pós de titanato de bário e titanato de cálcio em função da temperatura de calcinação para pós com e sem desaglomeração



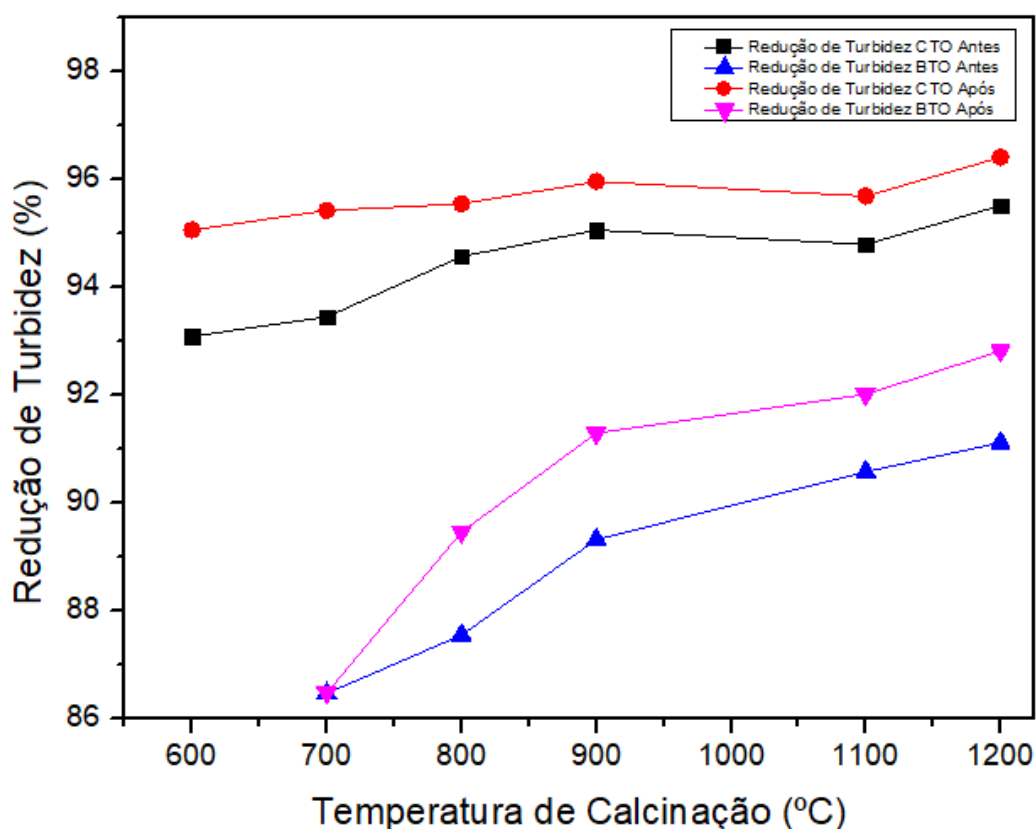
Fonte: O autor

Figura 51 - Resultados do percentual de redução de demanda química de oxigênio para pós de titanato de bário e titanato de cálcio em função da temperatura de calcinação para pós com e sem desaglomeração



Fonte: O autor

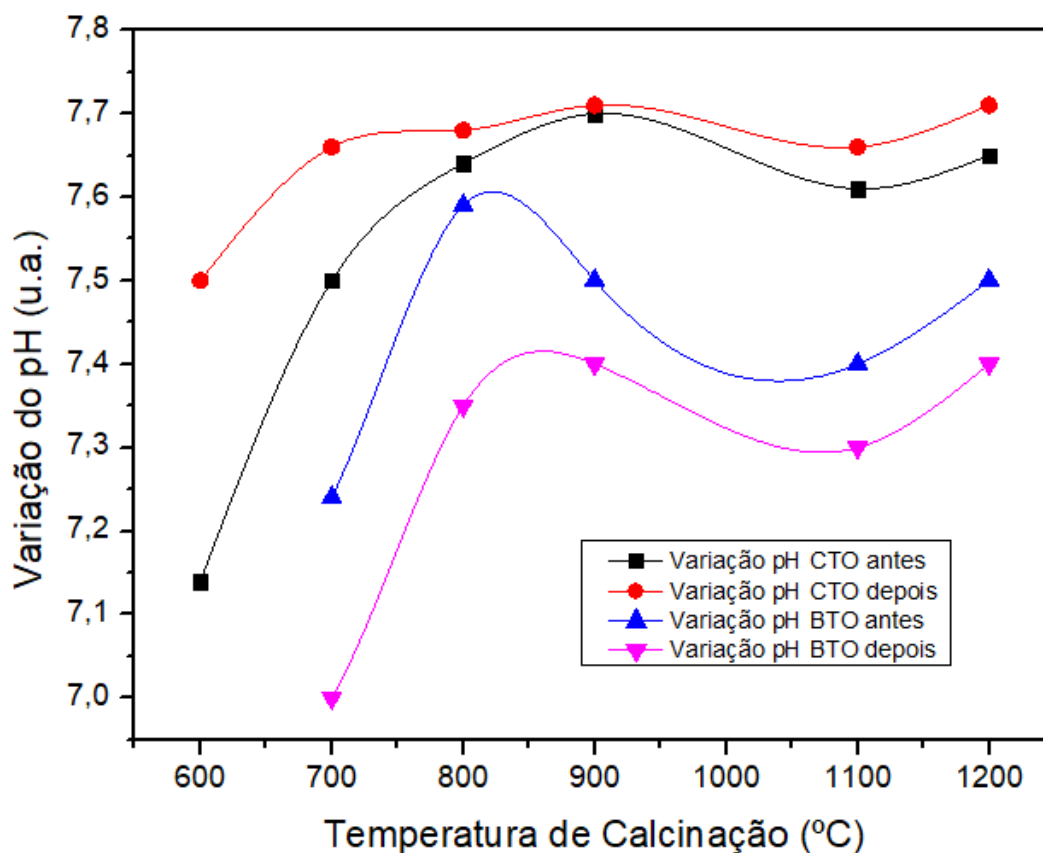
Figura 52 - Resultados do percentual de redução turbidez para pós de titanato de bário e titanato de cálcio em função da temperatura de calcinação para pós com e sem desaglomeração



Fonte: O autor

Na Figura 53 são apresentados os resultados das medidas do pH durante o tratamento por 6h em função da temperatura utilizada para a calcinação dos pós, para os pós de titanato de cálcio e titanato de bário com e sem desaglomeração antes do tratamento. Nesta figura observa-se que os valores de pH ficaram entre 7 e 7,7 para todos os tratamentos realizados.

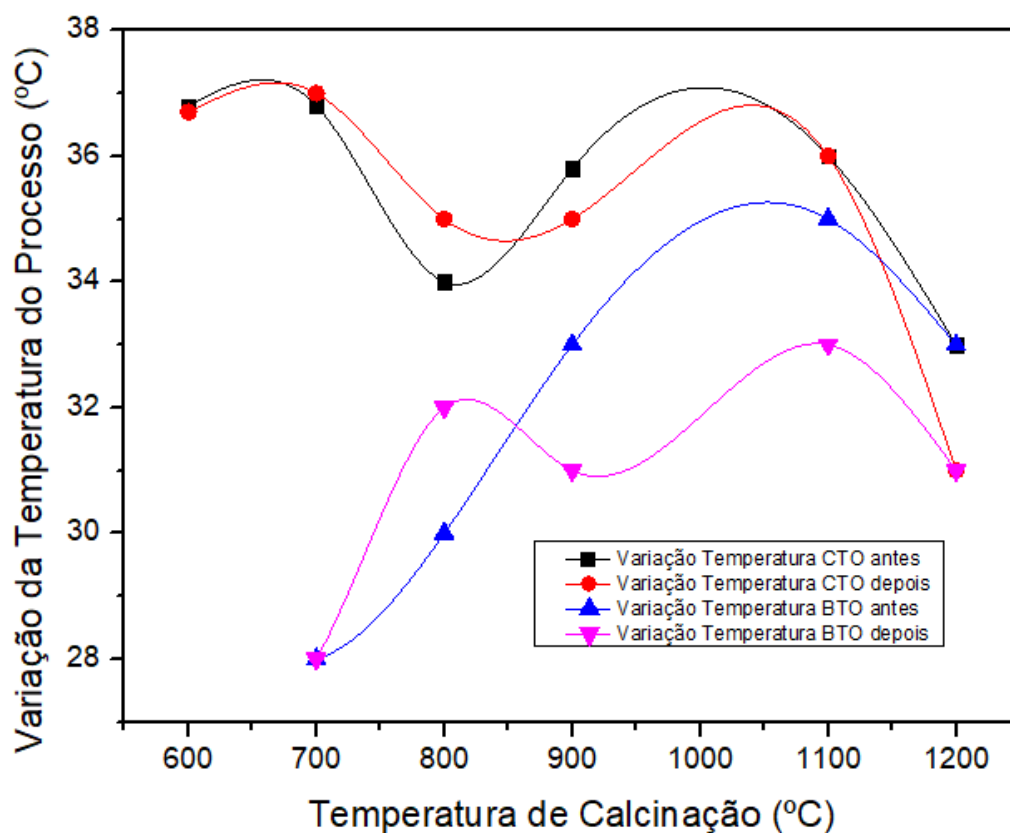
Figura 53 – Resultados das medidas do pH durante o tratamento por 6h em função da temperatura utilizada para a calcinação dos pós, para os pós de titanato de cálcio e titanato de bário com e sem desaglomeração antes do tratamento.



Fonte: O autor

Na Figura 54 são apresentados os resultados das medidas de temperatura durante o tratamento por 6h em função da temperatura utilizada para a calcinação dos pós, para os pós de titanato de cálcio e titanato de bário com e sem a desaglomeração antes do tratamento. Nesta figura observa-se que os valores de temperatura variaram entre 28°C e 37°C.

Figura 54 – Resultados das medidas temperatura do efluente durante o tratamento por 6h em função da temperatura utilizada para a calcinação dos pós, para os pós de titanato de cálcio e titanato de bário com e sem desaglomeração antes do tratamento.



Fonte: O autor

Desta maneira a variação da temperatura observada no decorrer do processo está relacionada tanto com a temperatura local bem como com a radiação emitida pela lâmpada UV o que proporciona uma maior eficiência no decorrer do processo fotocatalítico corroborando com os resultados obtidos.

A Tabela 13 apresenta os melhores resultados para as reduções da demanda química de oxigênio, coloração, turbidez, variação da temperatura e de pH obtidos após a realização dos tratamentos do efluente industrial de celulose e papel com os catalisadores de dióxido de titânio e das perovisquititas de titanato de cálcio (CTO) e titanato de bário (BTO).

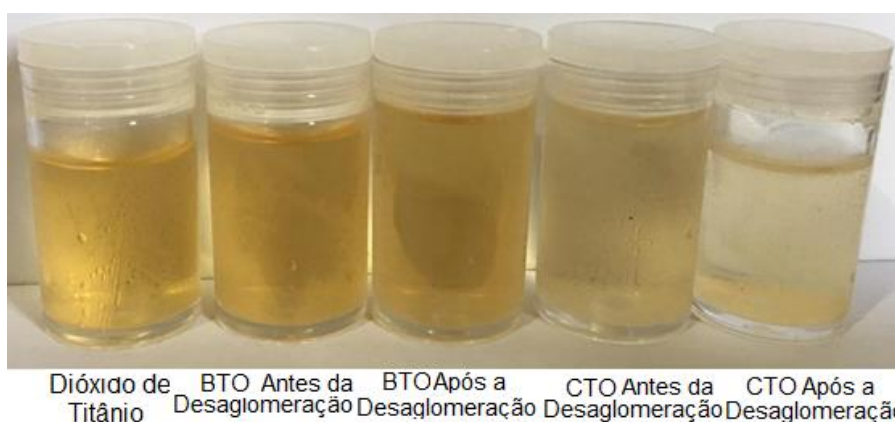
Tabela 13 - Melhores resultados obtidos após realização do processo de fotocatalise heterogênea

Parâmetros Analisados	Dióxido de Titânio	Titanato de Cálcio Antes da desaglomeração	Titanato de Cálcio Após desaglomeração	Titanato de Bário Antes da desaglomeração	Titanato de Bário Após desaglomeração
Redução de Coloração	66%	67%	74%	66%	69%
Redução de DQO	65%	69%	75%	64%	66%
Redução de Turbidez	88%	95%	96%	91%	93%
pH	7%	7,6	7,7	7,5	7,4
Temperatura	34	33	31	33	31

Fonte: O autor

A Figura 55 apresenta o resultado da variação da coloração sofrida pelo efluente industrial após a realização da fotocatalise heterogênea com os catalisadores de dióxido de titânio e das perovisquitas antes e após a realização da desaglomeração das partículas. Nesta figura é possível verificar a maior eficiência do catalisador formado por titanato de cálcio desaglomerado, no tratamento de fotocatalise heterogênea do efluente industrial como observado na figura 50.

Figura 55 - Variação de colocação do efluente após fotocatalise heterogênea



Fonte: O autor

5.3.1 Síntese dos resultados da fotocatálise heterogênea

Após a realização dos tratamentos do efluente industrial, pode-se concluir os catalisadores formados pelos pós de titanato de bário e titanato de cálcio utilizados no decorrer do tratamento mostraram-se eficazes para o tratamento do efluente industrial de celulose e papel. A amostra que apresentou um melhor resultado de redução dos parâmetros do tratamento foi a de titanato de cálcio calcinada a uma temperatura de 1200°C após a realização do procedimento de desaglomeração do pó.

Para o parâmetro de redução da coloração do efluente industrial após a realização da desaglomeração o melhor resultado foi obtido pela perovisquita de titanato de cálcio calcinada a 1200°C com uma redução de 74% seguido da amostra calcinada a 1100°C com redução de 71% e da perovisquita de titanato de bário calcinada a 1200°C com uma eficiência de remoção de 69%.

Para a redução da demanda química de oxigênio o melhor resultado obtido para a perovisquita de titanato de cálcio foi com a amostra calcinada a 1200°C com uma redução de 75% e para a de titanato de bário foi para a calcinada a 1200°C obtendo uma redução de aproximadamente 66%.

O parâmetro que apresentou uma maior eficiência de remoção para todos os catalisadores foi da redução de turbidez permanecendo superior a 80% em todos os testes realizados.

Pode-se observar que para a amostra de titanato de cálcio apresentou uma maior eficiência após a realização do procedimento de desaglomeração das amostras para ambos os parâmetros analisados onde a maior eficiência se mostrou para a amostra calcinada a 1200°C variando de 69% para 75% em demanda química de oxigênio; 67% para 74% para coloração e a redução de turbidez permaneceu sem variação em 95% a 96% de remoção, o pH permaneceu estável em aproximadamente 7 e a temperatura em aproximadamente 36°C.

Após a realização da desaglomeração da amostra de titanato de bário a mesma apresentou uma maior eficiência para a amostra calcinada a 1200°C

para a redução dos parâmetros de demanda química de oxigênio de 64% para 66% e de redução de coloração de 66% para 69%; a remoção de turbidez apresentou uma leve variação de 91% para 92%, o pH manteve-se estável próximo a 7 e a temperatura em aproximadamente 31°C.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho chegou-se as seguintes conclusões:

O método Pechini mostrou-se eficiente para a obtenção dos pós com composição de titanato de cálcio com composição CaTiO_3 , enquanto que para o titanato de bário foram obtidas duas fases formadas por BaTi_4O_9 e $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$.

Através da análise de DRX observou-se que as amostras de titanato de cálcio calcinadas a temperaturas inferiores a 600°C não formaram a fase perovisquita, enquanto que as amostras de titanato de bário calcinadas em temperaturas inferiores a 700°C não formaram a fase perovisquita.

Todas as amostras de perovisquita como a amostra de dióxido de titânio obtiveram uma elevada eficiência para o tratamento do efluente industrial de celulose e papel.

A realização do processo de desaglomeração das amostras de titanatos elevou a eficiência das mesmas para a remoção de cor, DQO e turbidez do efluente industrial após a aplicação em fotocatalise heterogênea.

A amostra que apresentou uma maior eficiência para o tratamento foi a de titanato de cálcio calcinada a 1200°C após a realização da desaglomeração com uma redução de cor e DQO de 74% e 75% respectivamente.

Para ambos os titanatos de cálcio e de bário ocorreu uma elevação da eficiência do tratamento conforme se proporcionou uma elevação da temperatura de calcinação das perovisquitas, com os melhores resultados obtidos com a aplicação das amostras calcinadas a 1200°C .

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros sugere-se:

- Analisar a eficiência da utilização de perovisquitas de titanato de zinco (ZnTiO_3) e titanato de magnésio (MgTiO_3) para a aplicação em fotocatalise heterogênea;
- Avaliar a aplicação de maiores tempos de calcinação para a obtenção da perovisquita de titanato de bário;
- Avaliar a eficiência de processos de desaglomeração superiores a 1 hora para as amostras de titanato de cálcio e titanato de bário para a aplicação em fotocatalise heterogênea;
- Avaliar a eficiência da aplicação das amostras de titanato de cálcio e titanato de bário para tratamento de efluente industrial de celulose e papel com pH diferente de 7.
- Avaliar a eficiência de outros comprimentos de ondas de luz para as amostras de titanato de cálcio e titanato de bário para a aplicação em fotocatalise heterogênea;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] FRARE, V. M. "**Contaminação do Rio Jaguari por efluentes industriais**". Revista Eletronica Gestão em foco, Jardim das Palmeiras, São Paulo, 2018.
- [2] VALVERDE, R. P.; MORAIS, A. C. M.; CAIXETA, L. R. e CARNEIRO, G. T. "**Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocátalise heterogênea**". Revista Eletronica de Engenharia Civil, vol. 11, nº 1, pp. 35-45, Junho 2016.
- [3] FUJISHIMA, A. e HONDA, K. "**Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**". Nature, vol. 238, pp. 37-38, Julho 1972.
- [4] GIURIATTI, G; PEREIRA, C. A. A.; MARQUES, R. G.; LIMA, A. M. F. e FERRAR, E. A. V. "**Estudo do pó cerâmico $Mg(Ti_{0,75}Zr_{0,25})O_3$ na fotocátalise heterogênia do corante têxtil QR-19**". III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR-CV, Dois Vizinhos, Paraná, 2015, pp. 544-546.
- [5] GIURIATTI, G; MARQUES, R. G.; PEREIRA, C. A. A. "**Estudo dos pós cerâmicos $MgTiO_3$ na degradação fotocatalítica de corantes têxteis**". Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista Saúde e Saneamento Ambiental, vol. 11, nº 8, pp. 129-138, Tupã, São Paulo, 2015.
- [6] KLOCK, U. **Química da madeira**. 4 ed., vol. 1, Curitiba, 2013, p. 85.
- [7] CARDOSO, G. d. S. **Fabricação de celulose Volume I**. 2 ed., vol. 1, SENAI, Curitiba, 2006, p. 350.
- [8] SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; V. M. e GUIMARÃES S. T, "**Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**". Química Nova, vol. 35, nº 5, pp. 1004-1010, 2012.
- [9] FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação Kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. Tese de Doutorado em

Engenharia Mecânica na área de Materiais Lignocelulósicos, pela Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2015, p. 180.

- [10] ALBERTI, T. A. **"Redução na variação de pH em torres de estocagem de polpa"**. Monografia de Conclusão de Curso em Bacharelado em Engenharia Química com Ênfase em Celulose e Papel pela FATEB, Telêmaco Borba, Paraná, 2014.
- [11] COELHO, G. D. A. **"Comparação da fotodegradação catalítica (TiO₂) do efluente de branqueamento de polpa Kraft com uso de radiação visível ou ultravioleta"**. Dissertação de Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial pelo Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2011, p. 96.
- [12] MATIAS, A. A. **"Tratamento de efluente de indústria de celulose através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão"**. Dissertação de Mestrado em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2010, p. 79.
- [13] KARAT, I. **"Advanced oxidation processes for removal of COD from pulp and paper mill effluents a technical, economical and environmental evaluation"**. Dissertação de Mestrado pelo Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2013, p. 120.
- [14] CONAMA BRASIL, **"Resolução no 430, de 13 de maio de 2011"**, 2011.
- [15] MAMIŃSKA, R. T. **"Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review"**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, nº 78, pp. 764-772, 2017.
- [16] TENÓRIO, M. A. R. **"Avaliação dos processos oxidativos avançados como tratamento terciário do efluente líquido de uma indústria de pescado"**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2016, p. 81.

- [17] BRITO, N. N. d. e SILVA, V. B. M. **“Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental”**. REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil, vol. 1, nº 3, pp. 36-47, 2012.
- [18] NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. D. F. **“A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”**. Química Nova, vol. 21, pp. 69-72, 1997.
- [19] ALVES, G. C.; FERRARI-LIMA, A. M. e MARQUES, R. G. **“Avaliação da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio em efluente de celulose e papel”**. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, vol. 9, nº 11, pp. 309-320, Tupã, São Paulo, 2013.
- [20] SOSSMEIER, T. R. **“Síntese caracterização e atividade fotocatalítica de dióxido de titânio dopado com óxido de cério”**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2016.
- [21] MARQUES, R. G. **“Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial”**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, na área de desenvolvimento de processos pela Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá, Paraná, 2005.
- [22] OLIVEIRA, V. d.; MARTUSSI, R. J. e MARQUES, R. G. **“Estudo comparativo de tratamento biológico e fotocatalise heterogênea para a redução de cor e DQO de efluente de fábrica de celulose e papel integrada”**. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, vol. 9, 3 ed, Tupã, São Paulo: ANAP, 2013.
- [23] MARQUES, R. G.; SANTANA, V. S. E FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **“Estudo da fotodegradação de efluente de indústria de celulose e papel empregando os fotocatalisadores de TiO_2 , ZnO E Nb_2O_5 ”**. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, 11 ed., vol. 9, Tupã, São Paulo: ANAP, 2013, pp. 279-292.

- [24] NUNES, A. P. B. **"Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados"**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais na área de Fotocatálise Química pelo Instituto de Química da UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2011.
- [25] FELTRIN, J., et.al. **"Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. parte I: síntese, estrutura e fotoatividade"**. Revista Cerâmica, 52 ed., São Paulo, São Paulo, 2013, pp. 620-632.
- [26] FELTRIN, J. **"Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO₂"**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina , 2012, p. 109.
- [27] PAN, X; et.al. **"Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications"**. Nanoscale, vol 5, 2013, p 3601-3614.
- [28] MALATO, S.; et.al. **"Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends"**. 147 ed., vol. 1, Catalysis Today, 2009, pp. 1-59.
- [29] TERAN, F. **"Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro,"**. Revista Monografias Ambientais, vol. 14, nº 3, pp. 3316-3325, 2014.
- [30] OLIVEIRA , A. P. M. d. e SARON, A. **Fotocatálise heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do azul de metileno**. Portal de revistas científicas do Centro Universitário Senac vol. 4, Santo Amaro, São Paulo, 2014, pp. 1-10.
- [31] ALMEIDA, M. K. d. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. Dissertação de Mestrado em Pós Graduação em Tecnologia Ambiental na

área de Gestão e Tecnologia Ambiental pela UNISC, Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.

- [32] ALVES, G. C; et. al., **"Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação do fenol"**. Revista de Engenharia e Tecnologia, vol.5, nº 3 , Ponta Grossa, Paraná, 2013.
- [33] BERGER, C. **"Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em meio aquoso utilizando catalisadores modificados de dióxido de titânio"**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2011, p. 100.
- [34] CIOLA, R. **"Fundamentos da catálise"**. 1 ed.,: MODERNA LTDA, São Paulo, São Paulo, 1981, p. 377.
- [35] PENA, A. d. L. **"Dióxido de titânio para aplicação em células solares"**. Monografia de Conclusão de Curso em Bacharelado em Química pela Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, Minas Gerais, 2015, p. 34.
- [36] SOARES, L. G. **"Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica"**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais na área de concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2013, p. 82.
- [37] ALBUQUERQUE, A. R.; et.al. **"Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais"**. 8 ed., vol. 37, São Paulo: Química Nova, 2014, pp. 1318-1323.
- [38] D`ALESIO, H. A. **"Síntese de óxido de titânio nanoestruturado"**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2013, p. 87.

- [39] RIBEIRO, P. C; et. al. **“Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO_2 pelo método pechini”**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 5, 3 ed, pp. 58-64, Campina Grande, Paraíba, 2010.
- [40] DIEBOLD, U. **“The surface science of titanium dioxide”**. Surface Science Reports, vol. 48, pp. 53-229, 2002.
- [41] SANTOS, A. V. P. d. ; et. al. **“Síntese e caracterização de dióxido de titânio preparado por precipitação e tratamento hidrotérmico”**. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, Paraná, 2012, pp. 342-351.
- [42] FELTRIN, J.; et. al. **“Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico”**. Revista Cerâmica, nº 60, pp. 1-9, 2014.
- [43] CHIANG, Y.-M.; et.al. **“Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering”**. New York: Wiley, 1996, p. 544.
- [44] CALLISTER, W. D. e RETHWISH, D. G. **“Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução”**. 8 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2015, p. 817.
- [45] SILVA, A. R. d. Q. **“Síntese e caracterização das peroviskitas CaTiO_3 e $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Y}_y\text{TiO}_3$ ”**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais pela UFMA, Imperatriz, Maranhão, 2016, p. 66.
- [46] CARMO, J. D. O. d. **“Atividade fotocatalítica de nanotubos de titanatos frente a bactérias”**. Dissertação de Mestrado em Nanociências, Biociências e Nanomateriais pelo Centro Universitário Franciscano, , p. 92, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.
- [47] GONÇALVES, R. F.; et. al. **“Fotoluminescência e adsorção de CO_2 em nanopartículas de CaTiO_3 dopadas com lantânio”**. Química Nova, vol. 27, nº 6, pp. 862-865, 2004.

- [48] LÁZARO, S. R. d. **"Estudo teórico – experimental do titanato de cálcio – CaTiO_3 "**. Dissertação de Mestrado em Química na área de concentração em Físico Química pela UNESP, São Paulo, São Paulo, 2002.
- [49] PECHINI, M. P. **"Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor"**. U.S.A Patente Patent nº 3.330.697, July 1967.
- [50] GRZEBIELUCKA, E. C. **"Obtenção e Sínterização de nanopartículas de $\text{ZrO}_{2-45\%}\text{Y}_2\text{O}_3$ "**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, p. 89, Ponta Grossa, Paraná, 2009.
- [51] BRITO, S. L. M. **"Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método pechini"**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais pela Escola Politécnica da USP, p. 158, São Paulo, São Paulo, 2009.
- [52] ANDRADE, I. M. d. **"Síntese pelo método pechini e caracterização da zircônia dopada com cério e neodímio"**. Tese de doutorado em Química pela Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2012.
- [53] NASCIMENTO-DIAS, B. L. d. ; et. al. **"A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X"**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 39, nº 4, pp. 1-6, 2017.
- [54] IONASHIRO, M. **"Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calometria exploratória diferencial"**. Araraquara: GIZ, p. 98, 2004.
- [55] CULLITY, B. D. **"Elements of X-ray diffraction"**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.

- [56] SANTANA, M. d. F. S. d.; et. al. "**Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja**". Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, vol. 14, nº 3, pp. 261-273, 2012.
- [57] BELAN, A. L. D. "**Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes têxteis**". Monografia de Especialização em Pós Graduação em Gestão Ambiental na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, 2014.
- [58] ABREU, C. R. F. "**Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil aplicação de TiO_2 nanoestruturado dopado com metais de transição**". Dissertação de Mestrado em Química Industrial pela Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.
- [59] SALAZAR, R. F. S.; et. al. "**Validação e calibração de metodologia para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) por análise comparativa**". XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2008.
- [60] BADO, C.; et. al. "**A demanda química de oxigênio: questionamentos**". Revista Analytica , nº 62, pp. 44-51, 2012.
- [61] PHAN, T. T. M.; et. al. "**Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO_3 nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/ BaTiO_3 nanocomposites**". Journal of Science: Advanced Materials and Devices, pp. 1-8, 2016.
- [62] PERDOMO, C. P. F.; et. al. "**Síntesis de BaTiO_3 cúbico por rutas químicas**". Revista Facultad de Ingeniería, nº 56, pp. 9-19, Antioquia, Colômbia, 2010.
- [63] LISBOA, M. S. "**Obtenção e caracterização do sistema compósito alginato de sódio-dióxido de titânio em formas de pó e de membrana**".

Teses de Doutorado em Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p. 175, Natal, Rio Grande do Norte, 2011.

- [64] TRIVEDI, M.; et. al. **“Impact of biofield treatment on atomic and structural characteristics of barium titanate powder,”** Industrial Engineering & Management, vol. 4, nº 3, pp. 1-6, 2015.