

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNA GONÇALVES DE SOUZA

**Catalisadores Magnéticos à Base de Ferritas de Co ou Zn e
de Heteroestruturas TiO₂/Ferrita –
Avaliação na Degradação Fotocatalítica de Lignina**

**São Carlos/SP
2018**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNA GONÇALVES DE SOUZA

**Catalisadores Magnéticos à Base de Ferritas de Co ou Zn e
de Heteroestruturas TiO₂/Ferrita –
Avaliação na Degradação Fotocatalítica de Lignina**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González
Coorientador: Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo**

São Carlos/SP

2018

Gonçalves de Souza, Bruna

Catalisadores Magnéticos à Base de Ferritas de Co ou Zn e de Heteroestruturas TiO₂/Ferrita – Avaliação na Degradação Fotocatalítica de Lignina / Bruna Gonçalves de Souza. -- 2018.

128 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Ernesto Antonio Urquieta-González

Banca examinadora: Luis Augusto Martins Ruotolo, Edson Luiz Silva, Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami, Edson Luiz Foletto, Thiago de Melo Lima

Bibliografia

1. Degradação de lignina. 2. Heteroestrutura TiO₂/Ferrita. 3. Foto-Fenton. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Bruna Gonçalves de Souza, realizada em 30/05/2018:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
UFSCar

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo
UFSCar

Prof. Dr. Edson Luiz Silva
UFSCar

Profa. Dra. Ruth Heria Goldschmidt Aliaga Kiminami
UFSCar

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
UFSM

Prof. Dr. Thiago de Melo Lima
UFF

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Edson Luiz Foletto, Thiago de Melo Lima e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez

À Deus.

AGRADECIMENTOS

À Deus, o verdadeiro Mestre, por toda a inspiração que me agraciou para realizar esse trabalho. À Virgem Maria, minha Mãe e Senhora, por ter moldado não somente a minha inteligência para que eu me tornasse doutora, mas também o meu coração para amar à Deus acima de todas as coisas. À São Josemaria Escrivá, por sua intercessão.

À minha família, em especial aos meus pais, Vilson e Rosilene Souza, pelos princípios e educação que me foram passados com honestidade e amor.

Aos professores Dr. Ernesto A. Urquieta-González (orientador) e Dr. Luís A. M. Ruotolo (coorientador) pelo direcionamento ao longo do trabalho, paciência e dedicação em não apenas passar conhecimento, mas em causar ciência.

Aos professores Dr. Adilson de Oliveira (DF/ UFSCar), Dr. Marco Aurélio Cordeiro (DEMa/ UFSCar), Dr. Víctor González (UdG) e à técnica Dra. Alyne Veroli pela colaboração com a pesquisa. Agradeço também ao Prof. Dr. Mário Godinho (UFG) pelo conhecimento transmitido e disponibilidade para a discussão do trabalho.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Cristiane Pereira, Genoveva Aduviri, Vinícius de Macedo, Ricardo Passini, Monize Picinini, Diógenes Piva e em especial, William Castelblanco e Domingos Sérgio Silva, que se mostraram dispostos a me ajudar e auxiliaram no planejamento e andamento da pesquisa.

Aos professores da banca examinadora Dr. Edson L. Silva (Acompanhamento de Tese, Qualificação e Defesa), Dra. Ruth H. G. A. Kiminami (Qualificação e Defesa), Dr. Edson L. Foletto (Defesa) e Dr. Thiago de M. Lima (Defesa) pela disposição em contribuir para o aperfeiçoamento do presente trabalho.

Aos laboratórios GSM, LaTeA, LaDProMM e CPqMAE pela infraestrutura para as análises de magnetometria, reações fotocatalíticas, síntese e caracterização dos catalisadores.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos Natália Poles, Maria Angélica Sousa, Karem Marcomini, Joice Machado, Marina Magro, André Marino Gonçalves, Gustavo Figueira, Chayene Anchieta e Maria Helena Costa por toda a colaboração com a tese/ pesquisa e pela amizade. Agradeço especialmente à minha querida amiga irmã Livia Massula pelo apoio, compreensão e atenção.

Ao Ministério Universidades Renovadas (MUR) que me ensinou que “Sonhar é crer que Deus fará tudo mesmo que a gente não saiba como acontecerá”.

*“Inspirai, ó Deus as nossas ações e ajudai-nos a realizá-las,
para que em Vós comece e para Vós termine tudo aquilo que fizemos.*

Por Cristo nosso Senhor. Amém.”

(Liturgia das Horas)

RESUMO

A vinhaça oriunda de indústrias de bebidas representa um sério risco ambiental se não for apropriadamente tratada, principalmente por conter macromoléculas orgânicas de estrutura e composição complexas, os compostos recalcitrantes, que fornecem características indesejáveis como alta DQO e aumento da toxicidade. A lignina, responsável principalmente pela coloração escura característica da vinhaça, é um composto de difícil degradação, a qual ainda não tem sido tão explorada, devido à dificuldade do desenvolvimento de uma tecnologia capaz de lidar com a extremamente baixa biodegradabilidade dessa molécula, especialmente devido às suas características recalcitrantes. Dentre as opções de tratamento, a fotocatalise tem se destacado devido à produção de radicais altamente reativos que podem levar à degradação completa ou ao aumento da biodegradabilidade desses compostos aos processos biológicos. Contudo, a recuperação dos fotocatalisadores, comumente nanopartículas de TiO_2 , pode representar uma das limitações da fotocatalise. Nesse sentido, as ferritas têm sido utilizadas na formação de heteroestruturas de TiO_2 , a fim de propiciar propriedades magnéticas ao fotocatalisador, facilitando a sua recuperação do efluente com a aplicação de um campo magnético externo. Além disso, o uso de ferritas, na presença de H_2O_2 e radiação UV, fornece a fonte de ferro para que a reação foto-Fenton aconteça, o que contribui para a produção de radicais altamente oxidantes. Nesse contexto, o objetivo da pesquisa foi sintetizar, por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, ferritas magnéticas mássicas puras ou dopadas de Co ou Zn, além de heteroestruturas de TiO_2 , para a aplicação na degradação fotocatalítica de lignina. O refinamento de Rietveld dos DRX indicou a formação da estrutura do tipo espinélio para as ferritas puras ou dopadas. A formação da heteroestrutura TiO_2 /ferrita foi verificada por imagens de MET de alta resolução, sendo que essas amostras apresentaram maior S_{BET} em relação à titânia P25. A análise de DRS-UV-Vis mostrou que as bandas de absorção das heteroestruturas foram estendidas para a região da luz visível. Todos os fotocatalisadores apresentaram propriedades magnéticas. A degradação máxima de lignina para a heteroestrutura $\text{H}_5\text{Zn}_{95}\text{Ti}$ ocorreu em $\text{pH} = 2$ e concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 500$ ppm.

Palavras-chave: lignina, fotocatalise, ferrita, foto-Fenton, heteroestrutura.

ABSTRACT

Vinasse derived from beverage industry represents a serious environmental risk if not properly treated, mainly attributable to the presence of organic macromolecules with complex structure and composition, the recalcitrant compounds, which gives undesirable properties like high chemical oxygen demand (COD) and an increase of toxicity. Lignin, mainly responsible for the dark coloration characteristic of vinasse, is a compound of difficult degradation, which has not been well explored so far due to the difficulty in developing a viable method able to dealing with the extremely low bioavailability of this molecule, especially due to its recalcitrant characteristics. Among the treatment options, photocatalysis has been outstanding due to the production of extremely reactive radicals which may conduct to complete degradation or to an increase of biodegradability of these compounds in biological process. On the other hand, the catalyst recovery, usually TiO₂ nanoparticles, might represent a limitation of photocatalysis. In this regard, ferrites have been used to the formation of TiO₂ heterostructures, in order to attain magnetic properties that allow the catalyst recovery from the effluent by the application of an external magnetic field. Furthermore, the ferrites, at the presence of TiO₂ and UV radiation, provides the iron source for the photo-Fenton reaction, which contributes to the production of extremely oxidative radicals. In this context, the objective of this project was to synthesize, by the means of microwave-assisted hydrothermal method, magnetic ferrites, pure or doped with Co or Zn, in addition of TiO₂ heterostructures, aiming the photocatalytic degradation of lignin. The Rietveld refinement of the XRD results evidenced the formation of spinel-like structures at the pure or doped ferrites. The formation of the TiO₂/ferrite heterostructure was verified through HRTEM images, and these samples showed higher S_{BET} in comparison to pure P25 titania. The DRS-UV-Vis analyses indicated that the heterostructures absorption bands were extended to the visible light domain. All the photocatalysts exhibited magnetic properties. The maximum lignin degradation for the H5Zn95Ti heterostructure occurred at pH = 2 and 500 ppm of H₂O₂.

Keywords: lignin, photocatalysis, ferrite, photo-Fenton, heterostructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Consumo mundial de bebidas destiladas no ano de 2012.	21
Figura 2.2 – Lignina alcalina.....	25
Figura 2.3 – Estruturas para o TiO_2 nas fases anatase (A), rutilo (B) e bruquita (C).32	
Figura 2.4 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor.	33
Figura 2.5 – Transferência de carga em uma heteroestrutura de TiO_2 e um semiconductor.	35
Figura 2.6 – Mecanismo da reação foto-Fenton heterogêneo sobre ZnFe_2O_4 como catalisador.	39
Figura 2.7 – Distribuição das principais espécies de Fe^{3+} em função do pH.....	43
Figura 2.8 – Representação clássica do espinélio (MgAl_2O_4), de forma convencional e com a demonstração de poliedros.	48
Figura 2.9 – Representação da ferrita CoFe_2O_4 , considerando um espinélio inverso.	49
Figura 2.10 – Representação da ferrita ZnFe_2O_4 , considerando um espinélio normal.	50
Figura 2.11 – Representação comparativa entre os métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	54
Figura 2.12 – Comparação entre as energias de ativação para a síntese a partir dos métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas. .55	
Figura 4.1 – Fluxograma das sínteses realizadas.	58
Figura 4.2 – Sistema em batelada com agitação em shaker.....	62
Figura 4.3 – Esquema ilustrativo do sistema de reação.....	63
Figura 4.4 – Sistema de reação.	64
Figura 5.1 – DRX das ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.	68
Figura 5.2 – DRX das heteroestruturas: (a) H16Co84Ti e (b) H5Zn95Ti.	69
Figura 5.3 – Refinamento de Rietveld do DRX das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas: (a) FCo; (b) FZn; (c) H16Co84Ti e (d) H5Zn95Ti.....	71
Figura 5.4 – Imagens MEV das ferritas mássicas puras, das heteroestruturas e da titânia P25: (a) FCo; (b) FZn; (c) H16Co84Ti; (d) H5Zn95Ti e (e) TiO_2 P25.	72
Figura 5.5 – Simulação Monte Carlo da heteroestrutura H16Co84Ti.....	74
Figura 5.6 – Simulação Monte Carlo da heteroestrutura H5Zn95Ti.	74
Figura 5.7 – (a) Imagem MET da heteroestrutura H16Co84Ti; (b) Ampliação da imagem em destaque em (a).	75

Figura 5.8 – (a) Imagem MET da heteroestrutura H5Zn95Ti; (b) Ampliação da imagem em destaque em (a).....	75
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ . (a) ferritas mássicas puras; (b) heteroestruturas e titânia P25.	76
Figura 5.10 – Distribuição de tamanho de poros para as ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.	77
Figura 5.11 – Perfis de RTP-H ₂ das ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.....	79
Figura 5.12 – Perfis termogravimétricos das ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.	81
Figura 5.13 – Perfis termogravimétricos das heteroestruturas: (a) H16Co84Ti e (b) H5Zn95Ti.....	81
Figura 5.14 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis e curvas $[F(R)h\nu]^{-2}$ em função da energia de fóton para o band gap para as ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.....	82
Figura 5.15 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis e curvas $[F(R)h\nu]^{-2}$ em função da energia de fóton para o band gap para as heteroestruturas e para a titânia P25: (a) H16Co84Ti; (b) H5Zn95Ti e (c) TiO ₂ P25.....	82
Figura 5.16 – C/C ₀ em função do tempo de irradiação para as ferritas mássicas puras, as heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti e para a titânia P25: (a) FCo; (b) FZn; (c) H16Co84Ti; (d) H5Zn95Ti e (e) TiO ₂ P25.....	84
Figura 5.17 – Curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético para as heteroestruturas: (a e c) H16Co84Ti e (b e d) H5Zn95Ti.	86
Figura 5.18 – Curvas de magnetização em função do campo magnético para as ferritas mássicas puras: (a) FCo; (b) FZn.	87
Figura 5.19 – DRX das heteroestruturas: (a) H2Zn98Ti e (b) H8Zn92Ti.....	89
Figura 5.20 – Refinamento de Rietveld do DRX das heteroestruturas: (a) H2Zn98Ti e (b) H8Zn92Ti.....	90
Figura 5.21 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.	91
Figura 5.22 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis e curvas $[F(R)h\nu]^{-2}$ em função da energia de fóton para o band gap para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.....	92
Figura 5.23 – C/C ₀ em função do tempo de irradiação para as heteroestruturas: (a) H2Zn98Ti e (b) H8Zn92Ti.....	93

Figura 5.24 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, em $T = 5$ K, para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.	94
Figura 5.25 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, em $T = 300$ K, para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.	95
Figura 5.26 – DRX das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn; (b) FZn/Co e (c) Ampliação de (a) e (b).	97
Figura 5.27– Refinamento de Rietveld dos DRX das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.....	98
Figura 5.28 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.	99
Figura 5.29 – Distribuição de tamanho de poros para as ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.	99
Figura 5.30 – Perfis de TPR- H_2 das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.....	101
Figura 5.31 – C/C_0 em função do tempo de irradiação para as ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.	102
Figura 5.32 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, em $T = 300$ K, para as ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.	103
Figura 5.33 – COT normalizada em função do tempo para todos os catalisadores estudados.	104
Figura 5.34 – Diagrama de Pareto para a degradação de lignina.	106
Figura 5.35 – Curva de contorno para a degradação de lignina em função das variáveis pH e concentração de H_2O_2	108
Figura 5.36 – Superfície de resposta para degradação de lignina em função das variáveis pH e concentração de H_2O_2	109
Figura A.1 – Recuperação magnética: (a) FCo; (b) H16Co84Ti; (c) FCo/Zn; (d) FZn; (e) H5Zn95Ti; (f) FZn/Co.	126
Figura B.1 – Valores preditos em função dos valores observados para a degradação de lignina.	127
Figura B.2 – Análise de probabilidade para a degradação de lignina.	128
Figura B.3 – Análise de resíduos para a degradação de lignina.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais sistemas de processos de oxidação avançada.....	27
Tabela 2.2 – Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO ₂	30
Tabela 2.3 – Dados cristalográficos das fases anatase, rutilo e bruquita.....	32
Tabela 2.4 – Rendimento quântico de hidroxilas geradas a partir de diferentes espécies de Fe ³⁺	43
Tabela 2.5 – Exemplos de aplicações de reações Fenton heterogêneo.....	46
Tabela 4.1 – Catalisadores sintetizados.....	58
Tabela 4.2 – Composição molar das sínteses das ferritas mássicas puras.....	59
Tabela 4.3 – Composição molar das sínteses das heteroestruturas de TiO ₂	59
Tabela 4.4 – Composição molar das sínteses das ferritas mássicas dopadas.....	60
Tabela 4.5 – Níveis dos fatores utilizados no planejamento Box-Behnken.....	65
Tabela 4.6 – Planejamento fatorial Box-Behnken.....	65
Tabela 5.1 – Ferritas mássicas puras e heteroestruturas de Co ou Zn.....	66
Tabela 5.2 – Análise elementar por EDS e por ICP/OES das ferritas mássicas puras e heteroestruturas de Co ou Zn.....	67
Tabela 5.3 – Composição mássica, tamanho de cristalito e parâmetros de rede calculados por refinamento de Rietveld dos DRX das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti.....	70
Tabela 5.4 – Valores de S _{BET} e S _{t-plot} (externa e de mesoporos) das ferritas mássicas puras, das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti e da titânia P25.....	77
Tabela 5.5 – Heteroestruturas de Zn.....	88
Tabela 5.6 – Análise elementar por ICP/OES das heteroestruturas de Zn.....	88
Tabela 5.7– Composição mássica, tamanho de cristalito e parâmetros de rede calculados por refinamento de Rietveld dos DRX das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.....	90
Tabela 5.8 – Ferritas mássicas dopadas.....	96
Tabela 5.9 – Análise elementar por ICP/OES das ferritas mássicas dopadas.....	96
Tabela 5.10 – Resultados do refinamento de Rietveld do DRX das ferritas mássicas dopadas.....	98
Tabela 5.11– Valores de S _{BET} e S _{t-plot} (externa e de mesoporos) das ferritas mássicas dopadas.....	100
Tabela 5.12 – Resultados de degradação da lignina para o planejamento Box-Behnken.....	105

Tabela 5.13 – ANOVA para a variável resposta %Degradação.	107
Tabela 5.14 – Estimativa dos parâmetros do modelo polinomial de 2ª ordem.	107
Tabela B.1 – ANOVA para a variável resposta %Degradação.....	127

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB	Ácido Benzóico
ANOVA	Analysis of Variance
AG	Ácido Gálico
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FC	<i>Field-Cooling</i>
GL	Grau de Liberdade
HAM	Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas
H _c	Campo Coercivo
IV	Infravermelho
IWSR	<i>International Wine & Spirits Records</i>
M _R	Magnetização Remanescente
MV	Violeta de Metilo
PAL	Poliacrilamida
POA	Processo de Oxidação Avançada
PCB	Bifenilos Policlorados
QM	Quadrado Médio
SD	Sulfadiazina
SQ	Soma dos Quadrados
T _B	Temperatura de Bloqueio
UV	Ultravioleta
VP	Vermelho Procion
Vis	Visível
ZFC	<i>Zero-Field-Cooling</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Vinhaça.....	20
2.1.1 Compostos recalcitrantes	22
2.2 Tecnologias para o tratamento de vinhaças	25
2.2.1 Tratamentos biológicos	26
2.2.2 Processos de oxidação avançada	27
2.3 Fotocatálise	29
2.3.1 Mecanismo da fotoativação do TiO ₂	33
2.4 Foto-Fenton	36
2.4.1 Foto-Fenton heterogêneo	38
2.5 Efeito das condições operacionais	40
2.5.1 Reagentes Fenton	40
2.5.2 pH.....	41
2.5.3 Temperatura.....	44
2.5.4 Radiação ultravioleta	44
2.6 Catalisadores heterogêneos	45
2.6.1 Ferritas	47
2.7 Síntese de ferritas via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	53
3. OBJETIVOS.....	56
3.1 Objetivo geral.....	56
3.2 Objetivos específicos	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Reagentes	57
4.2 Sínteses.....	57
4.2.1 Síntese de ferritas mássicas puras.....	58
4.2.2 Síntese de heteroestruturas de TiO ₂	59

4.2.3 Síntese de ferritas mássicas dopadas.....	60
4.3 Técnicas de caracterização	60
4.4 Ensaios fotocatalíticos	61
4.4.1 Sistema em batelada com agitação em <i>shaker</i>	62
4.4.2 Sistema de reação fotocatalítica heterogênea.....	63
4.5 Planejamento experimental <i>Box-Behnken</i>	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Ferritas mássicas puras de Co ou Zn e heteroestruturas TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄ ou ZnFe ₂ O ₄ – Caracterização e avaliação fotocatalítica	66
5.1.1 Análise elementar: EDS e ICP/OES	66
5.1.2 Formação de fases e morfologia: DRX, refinamento de Rietveld, MEV e MET	67
5.1.3 Porosidade e determinação da área superficial específica: Fisissorção de N ₂	75
5.1.4 Propriedades de oxidação e redução: RTP-H ₂	78
5.1.5 Estabilidade térmica: TG	80
5.1.6 Análise de <i>band gap</i> : DRS-UV-Vis	81
5.1.7 Avaliação fotocatalítica	83
5.1.8 Avaliação das propriedades magnéticas	85
5.2 Heteroestruturas TiO ₂ /ZnFe ₂ O ₄ – Caracterização e avaliação fotocatalítica ..	88
5.2.1 Análise elementar: ICP/OES	88
5.2.2 Formação de fases: DRX e refinamento de Rietveld.....	89
5.2.3 Porosidade e determinação da área superficial específica: Fisissorção de N ₂	91
5.2.4 Análise de <i>band gap</i> : DRS-UV-Vis	91
5.2.5 Avaliação fotocatalítica	92
5.2.6 Avaliação das propriedades magnéticas	93

5.3 Ferritas mássicas dopadas com Co ou Zn – Caracterização e avaliação fotocatalítica.....	96
5.3.1 Análise elementar: ICP/OES	96
5.3.2 Formação de fases: DRX e refinamento de Rietveld.....	96
5.3.3 Porosidade e determinação da área superficial específica: Fisissorção de N ₂	98
5.3.4 Propriedades de oxidação e redução: RTP-H ₂	100
5.3.5 Avaliação fotocatalítica	101
5.3.6 Avaliação das propriedades magnéticas	103
5.4 Efeito das variáveis de reação no processo foto-Fenton	104
5.4.1 Avaliação fotocatalítica	104
5.4.2 Influência das variáveis de processo	105
6. CONCLUSÃO	111
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE A.....	126
APÊNDICE B.....	127

1. INTRODUÇÃO

O acelerado desenvolvimento industrial vem causando sérios problemas ambientais, especialmente no que se refere a águas. Em particular, uma das consequências desse quadro é o aumento do volume de vinhaças resultantes de diferentes processos, com destaque para a vinhaça oriunda da produção de bebidas. A alta demanda química de oxigênio (DQO) da vinhaça (30-80 g DQO L⁻¹) impossibilita o seu uso direto como fertilizante (HADAVIFAR et al., 2010), além de necessitar de tratamentos capazes de degradar compostos recalcitrantes, que podem estar presentes na maioria desses efluentes (EDWARDS; AMIRTHARAJAH, 1985).

Os tratamentos aplicados a vinhaças contendo compostos recalcitrantes não estão sendo capazes de atingir os critérios e limitações impostas pela legislação atual. Isso ocorre devido à complexidade de estrutura e composição desses contaminantes, o que dificulta o sucesso dos processos de degradação convencionais. A presença da lignina, biopolímero aromático e amorfo presente em vinhaças do setor de bebidas, acarreta impactos negativos ao efluente como a coloração escura, podendo interferir na penetração da luz solar ao corpo hídrico. A degradação dessa molécula ainda não foi tão explorada, sendo de extrema importância o desenvolvimento de tecnologias capazes de degradá-la completamente, ou no mínimo, torná-la mais biodegradável aos processos biológicos.

Um dos processos mais utilizados para a degradação de vinhaças é a digestão anaeróbia, devido à alta taxa de remoção de matéria orgânica (conversões de 85 a 90%), a qual é degradada em CO₂ e CH₄ (NARKIS; REBHUN, 1975, 1977). Porém, a presença de compostos recalcitrantes, especialmente aqueles responsáveis pela cor, como ácidos húmicos, ligninas e melanoidinas, faz com que tratamentos subsequentes sejam necessários, mesmo que haja uma completa eliminação da DQO.

Os processos de oxidação avançada (POA) têm se mostrado adequados para o tratamento de vinhaças, por meio da elevada produção de radicais altamente ativos (ORBECI et al., 2014). Dentre os POAs, a fotocatalise se destaca por apresentar um significativo potencial de oxidação desses compostos recalcitrantes, sendo caracterizada por meio do uso de um óxido metálico semiconductor como catalisador sob radiação ultravioleta (UV).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o óxido mais utilizado em reações fotocatalíticas, sendo o seu uso justificado pela estabilidade química que apresenta, além de ter baixo custo e não ser tóxico (MURUGAN et al., 2013; ZHAO et al., 2011). Nanopartículas de TiO_2 , quando utilizadas em sua forma dispersa, apresentam maior atividade fotocatalítica devido à área superficial iluminada maior, se comparado ao seu uso na forma imobilizada (SOPAJAREE et al., 1999); porém, as nanopartículas são de difícil separação do efluente. Somado à essa desvantagem, a recombinação de pares elétron-lacuna é recorrente em reações sobre TiO_2 , inibindo a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (CHEN, 2017).

A fim de reduzir essas recombinações e adicionar outras propriedades a esses materiais, como o efeito foto-Fenton, heteroestruturas de TiO_2 têm sido estudadas para a aplicação em fotocatalise. Alguns catalisadores contendo ferro em sua composição têm sido aplicados juntamente com a titânia, a fim de otimizar a atividade fotocatalítica, além de adicionar propriedades magnéticas ao material, facilitando a sua posterior separação do efluente (XIN et al., 2014; YU et al., 2013). Com esse propósito, ferritas com estrutura espinélio têm sido investigadas devido à sua estabilidade química e forte potencial ferromagnético (MAAZ et al., 2007).

O presente trabalho teve início como participação em uma das etapas do projeto internacional *Sustainable Water Management in Developing Countries*, em colaboração ao programa *Exceed-Swindon*, coordenado pela Universidade Técnica de Braunschweig/Alemanha. O projeto tem como objetivo principal a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em vinhaças com a aplicação da reação heterogênea foto-Fenton, como pré e pós-tratamento ao processo de digestão anaeróbia. As diferentes etapas da proposta de pesquisa estão sendo desenvolvidas em parceria com as universidades UdG (Guadalajara/México) UFSM (Santa Maria, Brasil) e UFSCar, tendo como foco vinhaças provenientes de indústrias de tequila, no México e cachaça, no Brasil.

No contexto apresentado, o presente estudo teve por objetivo avaliar a eficiência da aplicação de ferritas mássicas puras ou dopadas de Co ou Zn, além de heteroestruturas de TiO_2 , na degradação de lignina, por meio do processo foto-Fenton heterogêneo. Os resultados foram comparados com o comportamento catalítico da titânia comercial P25.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vinhaça

O consumo mundial de bebidas alcoólicas vem crescendo a cada ano, sendo representadas em vários países pelos destilados, como a cachaça, tequila e uísque e, também, por aquelas que não passaram por um processo de destilação, como o caso dos vinhos, cervejas e espumantes.

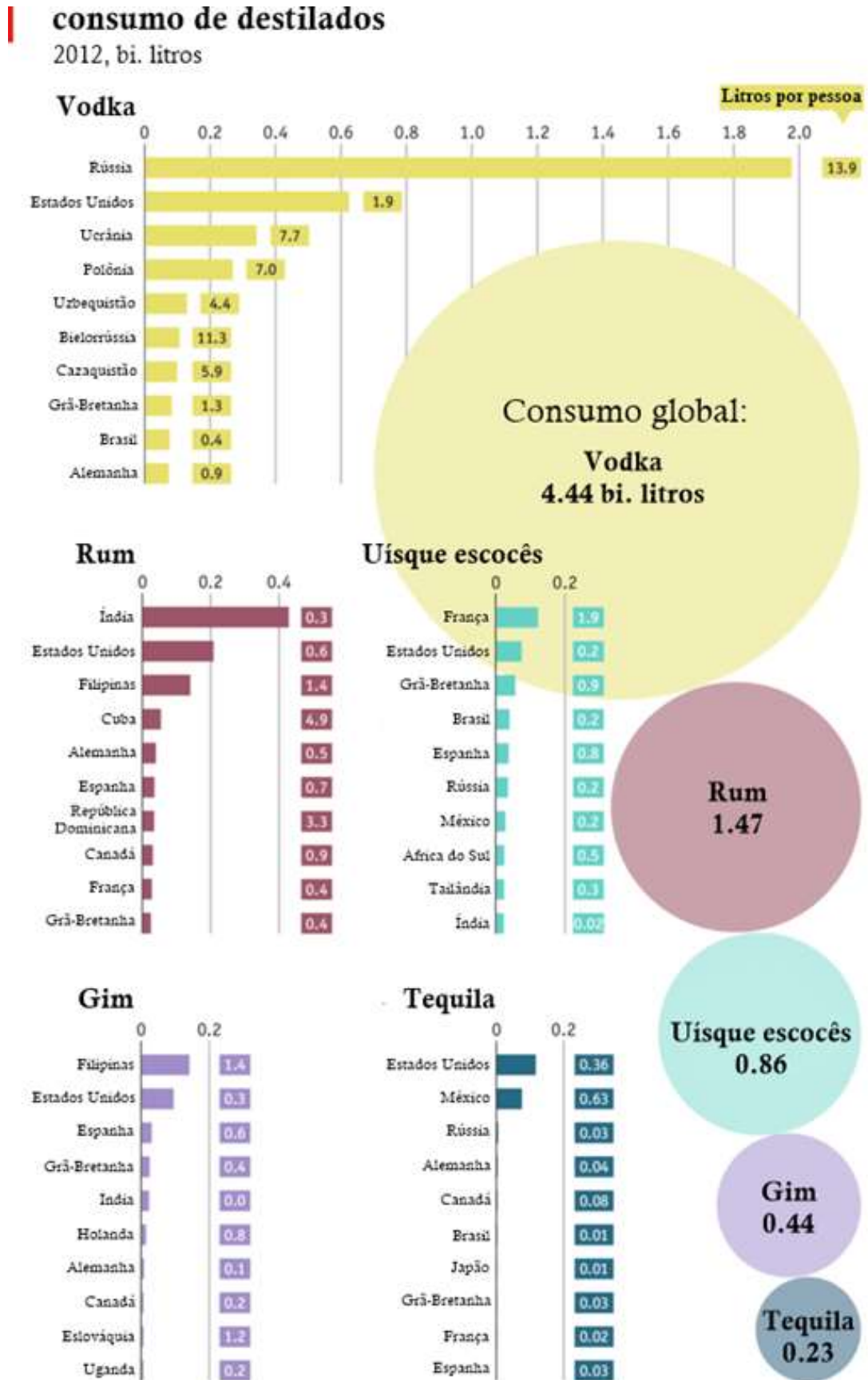
O Conselho Regulador de Tequila relatou que 271,4 milhões de m³ da bebida foram produzidos em 2017, sendo 150,8 milhões de m³ referentes à produção de tequila 100% agave (CONSEJO REGULADOR DEL TEQUILA, 2018). Estima-se que uma destilaria típica descarrega em torno de 7 a 10 litros e de 8 a 15 litros de vinhaça para cada litro de tequila 100% agave (CEDEÑO, 1995) e cada litro de mescal produzidos, respectivamente (ROBLES-GONZÁLEZ et al., 2012).

A produção de cachaça e etanol resultam em um volume de 4 a 10 litros de vinhaça por litro de produto final (SILVA et al., 2011). Foi relatado o total de 24 bilhões de litros de etanol resultantes da colheita de 2007/2008 no Brasil, levando à produção de 312 bilhões de litros de vinhaça (DEMATTÊ et al., 2004), contendo taxas elevadas de DBO de aproximadamente 50.000 mg L⁻¹ (BÜCHLER, 1988).

No ano de 2015, a produção mundial de vinhos excedeu 28 milhões de litros, o que representou um aumento de 3,5% em relação à respectiva produção em 2013 (WINE INSTITUTE, 2018). Estima-se que o volume total de vinhaça excedeu 40 milhões de litros em 2014, tomando-se por base a razão aproximada de 1,5 L vinhaça L⁻¹ vinho produzido (VELEGRAKI; MANTZAVINOS, 2015).

De acordo com a *International Wine & Spirits Records* (IWSR, 2016), uma empresa de pesquisa de mercado, o consumo de destilados em 2012 cresceu em 1,6% atingindo 27 bilhões de litros, sendo 38% referente à China, o maior mercado do mundo. Dentre as bebidas, a mais popular é a vodka, com grande consumo na Rússia. A Figura 2.1 apresenta o mapa do consumo mundial de destilados no ano de 2012.

Figura 2.1 – Consumo mundial de bebidas destiladas no ano de 2012.



Fonte – Adaptado de IWSR (2016).

Em vista da constante expansão da produção mundial de bebidas alcoólicas, em decorrência do aumento do consumo das mesmas, o volume de vinhaça resultante desses processos vem crescendo a cada ano. Esse quadro acarreta sérios problemas ambientais em função das características desse resíduo, impossibilitando o seu lançamento ao meio ambiente sem um tratamento anterior adequado.

A vinhaça é definida como efluente de destilarias com alto poder poluente e alto valor fertilizante. O seu poder poluente decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e altos índices de DQO, além de elevada temperatura na saída dos destiladores e é considerada altamente nociva à fauna e flora, além de prejudicar a microfauna e microflora de águas doces.

A composição da vinhaça pode variar, principalmente em função da matéria-prima e do processo utilizado na etapa de destilação. De maneira geral, são constituídas por alta concentração de sólidos suspensos (SANGAVE; GOGATE; PANDIT, 2007), compostos não-voláteis resultantes do processo fermentativo, além de compostos fenólicos e polifenólicos (CAPASSO et al., 1992; ROBLES-GONZÁLEZ et al., 2012), sendo que esses últimos podem inibir a germinação de sementes, assim como prejudicar a atividade microbiana no solo.

Aspectos em vinhaças como turbidez e cor, associados à presença de sólidos suspensos e melanoidinas, respectivamente, podem afetar a penetração da luz em leitos aquíferos, impactando negativamente a vida aquática. A presença de fenóis e polifenóis, assim como melanoidinas, ligninas, entre outros compostos orgânicos recalcitrantes presentes em vinhaças resultantes de destilarias de álcool, dificulta o processo de tratamento desses efluentes, uma vez que os métodos tradicionais de tratamento não são capazes de eliminar por completo tais substâncias (WALISZEWSKI; ROMERO; PARDIO, 1997).

2.1.1 Compostos recalcitrantes

A problemática ambiental atual em relação ao tratamento de vinhaças tem-se agravado, uma vez que o volume gerado de efluente com características recalcitrantes tem aumentado consideravelmente.

Oriundos principalmente de atividades industriais, os compostos recalcitrantes ou refratários são macromoléculas orgânicas altamente resistentes à degradação microbiológica no solo e na água, sendo em sua maioria, de natureza

tóxica, mesmo em microvolumes (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015). Com estrutura complexa e composição heterogênea, os compostos recalcitrantes fornecem características indesejáveis aos resíduos líquidos, como alta demanda química de oxigênio (DQO) e baixa demanda biológica de oxigênio (DBO) (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015), uma vez que não são oxidáveis biologicamente.

As consequências da presença dessas substâncias refratárias no meio ambiente são vastas, especialmente devido ao longo tempo de vida que apresentam, permanecendo décadas na natureza sem sofrer qualquer tipo de degradação. Mesmo sendo submetidas a processos convencionais de tratamento, algumas moléculas recalcitrantes são convertidas lentamente a outras moléculas orgânicas menores, sem que haja uma completa conversão em CO₂ e H₂O (mineralização) (ALEXANDER, 1975).

O uso de pesticidas, substâncias altamente refratárias, tem sido vetado em alguns países, frente à incapacidade dos microorganismos de destruí-los, devido a inerente inadequação dos mesmos como substratos. A biomagnificação desses compostos pode ocasionar a mortalidade de aves e peixes, além do que altas concentrações em solos podem contaminar os alimentos cultivados. DDT, aldrina, lindano e outros inseticidas de hidrocarbonetos clorados são exemplos desses agentes de controle de pragas (ALEXANDER, 1975).

Outro exemplo de compostos recalcitrantes são os bifenilos policlorados, em geral conhecidos por PCBs e, no Brasil, pelo nome comercial Ascarel, que são largamente utilizados como plastificantes, solventes e componentes de materiais isolantes térmicos. As propriedades toxicológicas e os efeitos biológicos desses hidrocarbonetos de alta resistência atraíram atenção considerável (ALEXANDER, 1975).

Uma série de substâncias refratárias presentes em vinhaças de indústrias do setor de bebidas alcoólicas acarretam efeitos indesejáveis do ponto de vista estético, como por exemplo turbidez e cor, características associadas principalmente à presença de ácidos húmicos, ligninas e melanoidinas (EDWARDS; AMIRTHARAJAH, 1985). Tais substâncias persistem nesses efluentes, mesmo após serem submetidas a algum método de tratamento biológico, como a digestão anaeróbia. Em vinhaças da produção da tequila ou cachaça, a presença de compostos recalcitrantes coloridos, como ligninas e melanoidinas, faz com que apesar da DQO

ser eliminada, a cor permaneça, o que leva a um problema estético e ambiental, uma vez que pode afetar a absorção da luz solar, interferindo nos processos biológicos próprios do corpo hídrico.

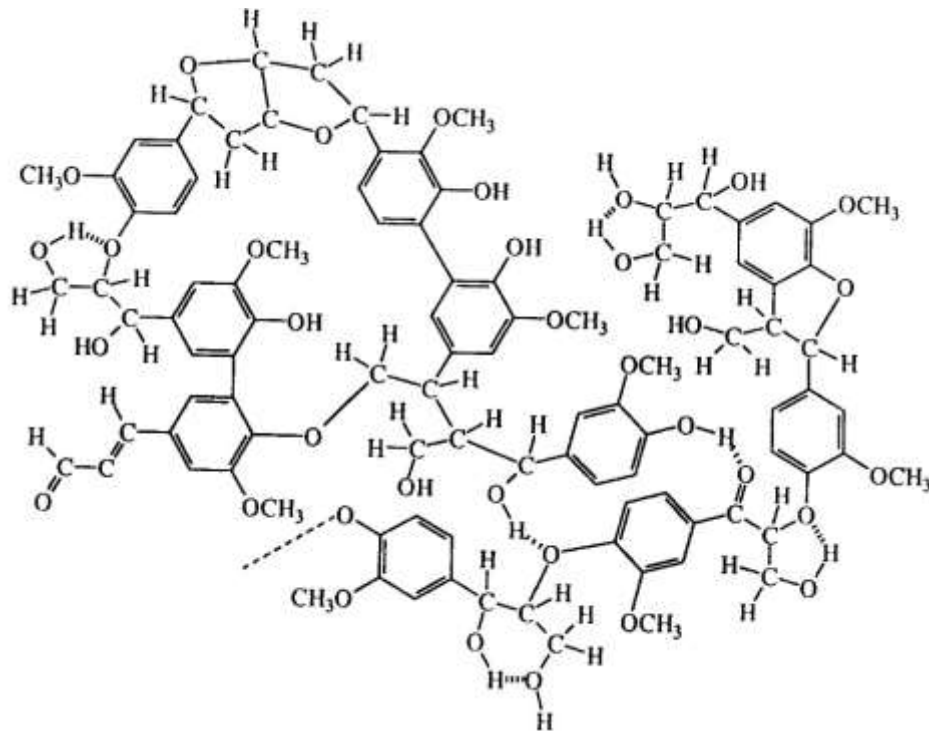
Durante o processo de maturação do destilado, podem ocorrer reações entre os compostos secundários provenientes da etapa de destilação, a extração de componentes da madeira dos barris de armazenamento, como a celulose, hemicelulose e lignina (e sua incorporação à bebida), além de reações entre ambos. A lignina, tem estreita relação com o desenvolvimento de aroma e sabor nas bebidas, uma vez que, durante o seu processo de degradação por hidrólise, libera aldeídos aromáticos durante o processo de maturação (PIGGOTT; SHARP; DUNCAN, 1989).

Outros compostos de características recalcitrantes, como os furanos 5-hidroximetilfurfural e furfural, também associados ao processo de maturação, podem ser extraídos e incorporados ao destilado (AQUINO et al., 2006). Os taninos são responsáveis pelo progressivo escurecimento da cor da bebida com o envelhecimento (SINGLETON, 1995).

Ligninas são biopolímeros amorfos e aromáticos, compostos em sua maioria por seringil, guaiacil e *p*-hidroxifenil, derivados respectivamente de sinafil, coniferil e *p*-coumaril, monômeros hidroxifenilpropanoides (Figura 2.2) (SIMMONS; LOQUÉ; RALPH, 2010). As unidades da molécula são unidas entre si por ligações éteres (dois radicais orgânicos ligados a um átomo de oxigênio), que conferem reatividade extremamente baixa, por serem altamente resistentes e que se decompõe basicamente em meio ácido forte (SANTOS, 2010b).

Algumas técnicas têm sido avaliadas a fim de se estudar a degradação desse composto recalcitrante ou aumentar a sua biodegradabilidade, como a pirólise alcalina (GUO et al., 2014), degradação enzimática (CHEN et al., 2012), conversão hidrotérmica (BARBIER et al., 2012), degradação eletroquímica (MOVIL-CABRERA et al., 2016), degradação biológica (CHANG et al., 2014), degradação fotocatalítica (LI et al., 2015), entre outros.

Figura 2.2 – Lignina alcalina.



Fonte – Adaptado de Simmons, Loqué e Ralph (2010).

2.2 Tecnologias para o tratamento de vinhaças

Em muitos países, especialmente os representantes da indústria de bebidas como Brasil e México, o tratamento da vinhaça anteriormente ao processo de reciclagem ou à sua descarga ao meio ambiente é, em sua maioria, de caráter obrigatório, sendo previsto por leis regulamentadoras ambientais (MAIORELLA; BLANCH; WILKE, 1983).

Pesquisas recentes vêm sendo desenvolvidas a fim de avaliar novos métodos não-poluentes e benéficos para o tratamento de vinhaças, além de estratégias para a destinação das mesmas, como o uso de vinhaça na produção de ração animal (WALISZEWSKI; ROMERO; PARDIO, 1997), técnicas de incineração (NAVARRO; DEL C. SEPÚLVEDA; RUBIO, 2000), irrigação e fertilização, dentre outros; no entanto, a maioria dessas alternativas são inviáveis.

Dentre as técnicas para o tratamento de vinhaças, destacam-se os métodos biológicos e físico-químicos (MAIORELLA; BLANCH; WILKE, 1983), que têm por objetivo principal a remoção da matéria orgânica por meio de sua degradação ou torná-la mais suscetível à biodegradação, tendo a capacidade até mesmo de

converter poluentes a recursos de maior valor agregado, como a bioenergia (ROBLES-GONZÁLEZ et al., 2012).

Tecnologias físico-químicas como coagulação/floculação, adsorção por eletrocoagulação e termólise têm sido reportadas (PRAJAPATI; CHAUDHARI, 2015). No entanto, os métodos biológicos têm recebido maior atenção para aplicação na remoção de matéria orgânica.

Apesar de resultados satisfatórios em relação à redução da DQO e da DBO, após a aplicação de tratamentos biológicos ou físico-químicos, respectivamente, alguns compostos tóxicos ainda podem permanecer em solução, como os compostos recalcitrantes.

2.2.1 Tratamentos biológicos

Com vasta área de aplicação, os métodos biológicos são representados por técnicas distintas, tais como a compostagem, tratamento com fungos, digestão aeróbia e a anaeróbia, sendo essa última uma das mais utilizadas para o tratamento de vinhaça (ROBLES-GONZÁLEZ et al., 2012). Esse processo leva à degradação da matéria orgânica a CH_4 e CO_2 . Essa técnica oferece como vantagens a facilidade para ser implementada, consumo mínimo de energia, produção de biocombustível (CH_4), além de alta eficiência de remoção de matéria orgânica (85-90%) (NARKIS; REBHUN, 1975, 1977).

No entanto, como já mencionado, uma limitação ao uso da digestão anaeróbia para o tratamento de vinhaças é a presença de compostos recalcitrantes como poliaromáticos orgânicos, polifenólicos, ligninas, taninos (NARKIS; REBHUN, 1975, 1977), ácidos húmicos e melanoidinas; sendo os dois últimos responsáveis pela coloração marrom comum em vinhaças (EDWARDS; AMIRTHARAJAH, 1985). A digestão aeróbia é usualmente aplicada para a remoção da cor, causada pela presença de melanoidinas e, particularmente, fenóis e polifenóis (JIMÉNEZ et al., 2005b).

Algumas técnicas por digestão aeróbia que utilizam fungos têm sido avaliadas para aplicação na degradação de compostos tóxicos e recalcitrantes presentes em vinhaças. Dentre elas, pode-se citar pesquisas que avaliam enzimas extracelulares produzidas por fungos lignolíticos na degradação de moléculas como fenóis e melanoidinas (ROBLES-GONZÁLEZ et al., 2012).

Apesar das altas taxas de degradação relatadas, após a aplicação de tratamentos biológicos em vinhaças, uma significativa fração de matéria orgânica recalcitrante ainda permanece não degradada. Nesse contexto, processos físico-químicos têm sido uma interessante alternativa como método substituinte ou, complementar ao biológico.

2.2.2 Processos de oxidação avançada

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) representam uma promissora tecnologia para o tratamento de vinhaças contendo compostos orgânicos de difícil remoção, por meio da geração de radicais altamente oxidantes, levando à completa oxidação de substâncias orgânicas em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (BOKARE; CHOI, 2014). Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, todos os POAs são caracterizados por um mesmo atributo básico: produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Além disso, possuem baixa seletividade de reação, o que torna interessante o seu uso para o tratamento de vinhaças e problemas de poluição.

As reações radicalares que caracterizam os POAs envolvem a combinação de agentes químicos (ozônio, peróxido de hidrogênio e óxidos de metais de transição) e fontes de energia (radiação ultravioleta visível, corrente elétrica, radiação gama e ultrassom). Os POAs comumente utilizados no tratamento de vinhaças envolvem a combinação entre o ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação ultravioleta (UV): $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os principais sistemas de reação estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Principais sistemas de processos de oxidação avançada.

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneos	catalisador/UV	
	catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	catalisador/ H_2O_2

Fonte – Adaptado de Huang, Dong e Tang (1993).

Devido ao elevado potencial de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, os processos de oxidação que envolvem ozônio têm sido utilizados para o pré e pós-tratamento de vinhaças. Trata-se de um gás relativamente solúvel em água e altamente reativo com compostos que possuem ligações duplas, o que é frequentemente associado ao aparecimento da coloração escurecida em vinhaças (SANGAVE; GOGATE; PANDIT, 2007; SREETHAWONG; CHAVADEJ, 2008); além disso, o ozônio possui a capacidade de promover a formação de radicais hidroxilas, que são radicais altamente reativos e de interesse para esse tipo de reação (SANGAVE; GOGATE; PANDIT, 2007). As equações 2.1, 2.2 e 2.3 representam os mecanismos para os POAs que envolvem O_3 (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010):

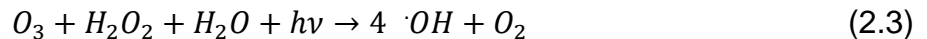
O_3/H_2O_2 :



O_3/UV :

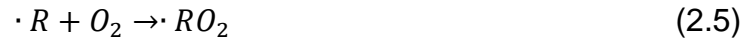


$O_3/H_2O_2/UV$:



Pesquisas apontam que o uso adicional de radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio e, como catalisador, óxido de ferro ou dióxido de titânio, aprimoram a eficiência de degradação, acarretando a geração de radicais hidroxilas. Esses radicais são altamente reativos, possuindo um elevado potencial de oxidação em solução ácida ($E_0 = 2,80 \text{ V}$), o que torna possível a reação com compostos orgânicos de difícil degradação, como os recalcitrantes (MARTÍN et al., 2002; SANGAVE; GOGATE; PANDIT, 2007; SREETHAWONG; CHAVADEJ, 2008; ZENG; LIU; QIN, 2009).

Ao reagir com um composto orgânico (RH), o radical hidroxila abstrai H das moléculas (Equação 2.4), levando à formação de um radical orgânico ($\cdot R$), que por sua vez, reage com o oxigênio dissolvido no meio reacional, formando radicais peroxila ($\cdot RO_2$), sendo que, na sequência, o processo de oxidação se dá por meio de reações em cadeia (Equação 2.5) (AMILCAR MACHULEK JUNIOR, 2007).



Entre os diferentes tipos de POAs, os processos Fenton têm demonstrado efetividade considerável na degradação de compostos orgânicos presentes em vinhaças ou no aumento da biodegradabilidade em tratamentos biológicos (ORBECI et al., 2014).

2.3 Fotocatálise

A fotocatálise é um fenômeno que estuda a fotoquímica e a catálise, envolvendo o uso de um óxido metálico semicondutor como catalisador e oxigênio como agente oxidante. Dentre os semicondutores comumente utilizados no processo fotocatalítico, destacam-se TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , $CdTe$, ZnS , SnO_3 , $SiTiO_3$, sendo que o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais usual, por apresentar significativa eficiência na degradação de compostos orgânicos (PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2006), além de custo reduzido e baixa toxicidade. A titânia ainda apresenta insolubilidade em água e satisfatória estabilidade química em ampla faixa de pH, resultante do espaçamento entre bandas (*band gap*) de 3,2 eV (PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2006). Na Tabela 2.2 são apresentados exemplos da degradações fotocatalíticas catalisadas pela titânia.

Tabela 2.2 – Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO₂.

Classe	Exemplo
Alcanos	Metano, isobutano, pentano, isoctano, heptano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,4-metilciclohexano, parafina.
Haloalcanos	Mono-, di-, tri-, e tetra clorometano, fluortriclorometano, 1,1- e 1,2-dicloroetano, 1,1,1,2 e 1,1,2,2 tetracloroetano, pentacloroetano, 1,1- e 1,2-dibromoetano, tribromoetano, 1,2-dicloropropano, 1-bromododecano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano.
Álcoois alifáticos	Metanol, etanol, ciclobutanol, 2-propanol, butanol, 1,4-pentadiol, 2-butoxietanol, dodecanol, glucose, sucrose, álcool isopropílico, n-propílico, benzílico.
Aromáticos	Benzeno, naftaleno.
Haloaromáticos	Clorobenzeno, bromobenzeno, 2-, 3-, e 4-clorofenol, 2,4- e 3,4-diclorofenol, 2,4,5- e 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, 2-, 3-, e 4-fluorfenol, 2,4- e 3,4-difluorfenol, 2,4-dinitrofenol, 1,2-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 2,3- e 3,4-dicloronitrobenzeno, 1,2-dicloronitrobenzeno.

Fonte – Adaptado de Mills, Davies e Worsley (1993).

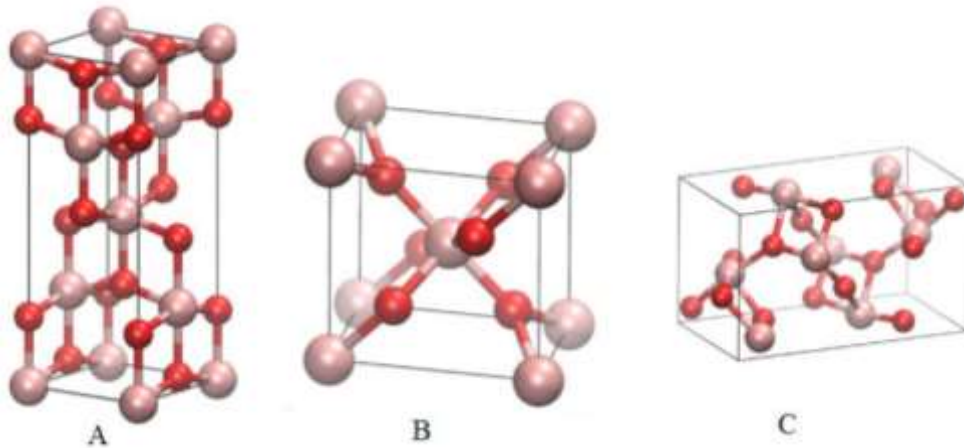
Tabela 2.2 – Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO₂ (continuação).

Classe	Exemplo
Fenóis	Fenol, hidroquinona, metilhidroquinona, catecol, 4-metil catecol, 4-nitrocatecol, resorcinol, 2-naftol, o-, m- e p-cresol.
Ácidos carboxílicos aromáticos	Benzoico, 4-amino benzoico, 3-cloro-4hidroxibenzóico, ftálico, salicílico, m- e p-hidroxibenzóico, 3-clorohidroxibenzóico.
Polímeros	Polietileno, PVC.
Surfactantes	SDS, éter p-nonil fenil polioxietileno, polietileno glicol, éter p-nonil fenil, dodecil benzeno sulfonato de sódio, benzil dodecil dimetil cloreto de amônia, éster p-nonil fenil poli(oxietileno), benzeno sulfonato de sódio, paraxon, malation, 4-nitrofenil etil fosfinato, 4-nitrofenil isopropil fosfinato, 1-hidroxietanol-1,1-difosfonato, 4-nitrofenil dietil fosfato, trimetil fosfato, trimetil fosfito, dimetil amônia fosfoditionato, tetrabutyl amônia fosfato.
Herbicidas	Metil viologen, atrazina, simazina, prometo, propetrina, bentazon.
Pesticidas	DDT, paration, lindane
Corantes	Azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína, umbeliferone.

Fonte – Adaptado de Mills, Davies e Worsley (1993).

O dióxido de titânio apresenta três formas principais de cristalização: anatase, rutilo e bruquita (Figura 2.3). O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável em temperaturas altas, enquanto que a anatase é a mais estável em escala nanométrica. A estrutura do TiO₂ é constituída por íons titânio (Ti⁴⁺) no centro de um octaedro composto por seis íons óxido (O²⁻).

Figura 2.3 – Estruturas para o TiO₂ nas fases anatase (A), rutilo (B) e bruquita (C).



Fonte – (MOELLMANN et al., 2012)

Alguns dados em relação à densidade e cristalografia são descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Dados cristalográficos das fases anatase, rutilo e bruquita.

Estrutura Cristalina	Simetria	Parâmetros de rede (nm)			Densidade (g cm ⁻³)
		a	b	c	
Anatase	Tetragonal	0,37842	0,37842	0,95146	3,830
Rutilo	Tetragonal	0,45937	0,45937	0,29581	4,240
Bruquita	Ortorrômbica	0,916	0,543	0,513	4,120

Fonte – Adaptado de (CHEN; MAO, 2007).

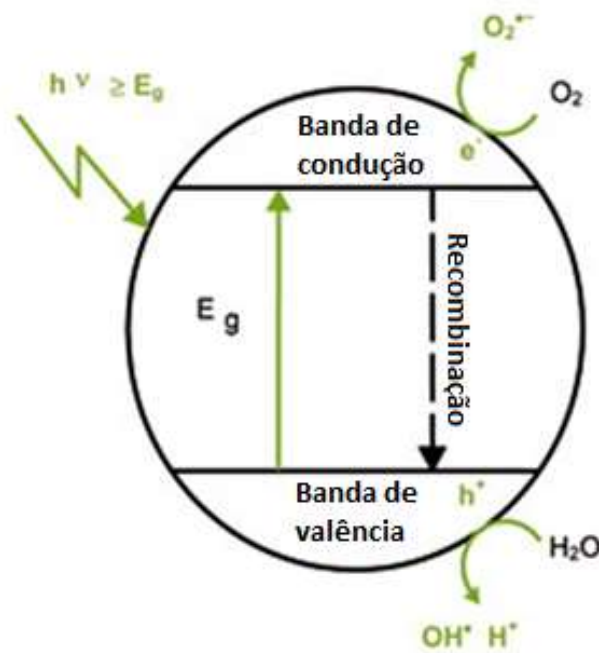
Em geral, as reações fotocatalíticas ocorrem próximo à superfície do catalisador, sendo portanto, a adsorção do poluente uma etapa muito importante (BAYARRI et al., 2005). Verifica-se também que, quanto maior for a adsorção, maior será a velocidade inicial de degradação, o que confirma que a degradação é um fenômeno de superfície (TOOR et al., 2006). No entanto, uma maior quantidade de poluente adsorvido pode diminuir a quantidade de radical hidroxila gerado, uma vez que as moléculas de poluente podem competir com OH⁻ adsorvido pela ocupação na superfície do catalisador, prejudicando a formação do radical hidroxila (TANG; AN, 1995). Portanto, para se ter boa eficiência, é necessário que seja encontrada uma relação ótima entre catalisador e concentração inicial do poluente a ser tratado.

2.3.1 Mecanismo da fotoativação do TiO₂

Sendo semicondutor, o dióxido de titânio não conduz eletricidade, uma vez que seus níveis de energia não são contínuos. Porém, após a sua exposição à radiação UV, com absorção de fótons ($h\nu$) de energia superior à energia de *band gap* (3,2 eV), alguns elétrons (e^-) se movem da camada de valência para a de condução, o que leva ao aparecimento de uma lacuna (h^+) na banda de valência (ALNUAIMI; RAUF; ASHRAF, 2008), conforme a Equação 2.6. O mecanismo da fotoativação do TiO₂ é representado na Figura 2.4.



Figura 2.4 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor.



Fonte – (CHEN, 2017)

Na sequência, o par elétron/lacuna formado pode sofrer recombinação (que resulta na liberação de calor – Equação 2.7) ou ser deslocado para a superfície do semicondutor, onde participa de reações de oxidação, podendo adsorver espécies como H₂O (Equação 2.8), OH⁻ (Equação 2.9) e compostos orgânicos (AL-EKABI; SERPONE, 1988; MATTHEWS, 1984).





Além disso, o elétron na banda de condução reage com o oxigênio adsorvido para gerar o íon radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), evitando o processo de recombinação e^-/h^+ e levando à formação de H_2O_2 , conforme as equações 2.10 a 2.14 (OKAMOTO et al., 1985). A saturação do meio com oxigênio ou ar é necessária para que ocorra a interceptação desses elétrons, de forma que bolhas de O_2 ou ar podem ser injetadas, o que também contribui para manter altas concentrações do catalisador em suspensão na solução reacional.



O ajuste da cinética de transferência de carga tem recebido interesse no estudo da fotocatalise, tendo destaque para a síntese de heteroestruturas de TiO_2 , evitando assim a recombinação do par elétron/lacuna e^-/h^+ . Pesquisas apontam que semicondutores heterogêneos compostos por multicamadas apresentam melhor eficiência do que suas partículas individuais correspondentes, podendo apresentar novas propriedades (GHOSH CHAUDHURI; PARIJA, 2012; HENGLEIN, 1989; SPANHEL; WELLER; HENGLEIN, 1987).

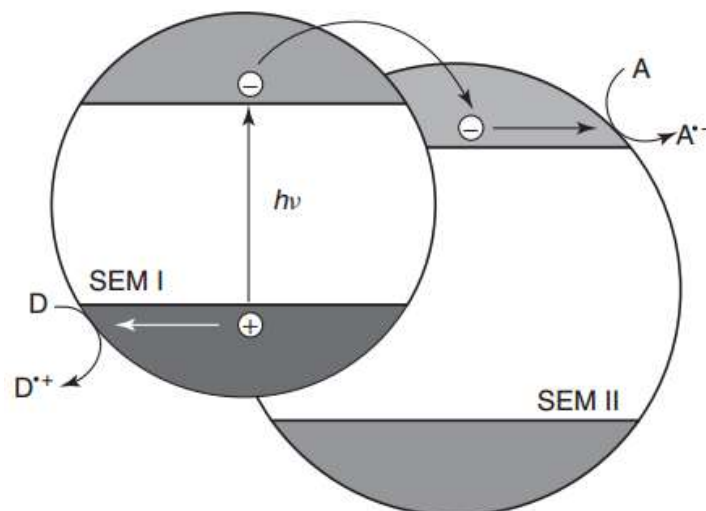
Pesquisas em fotocatalise têm voltado a atenção a técnicas a fim de evitar essa recombinação e buscando a separação entre os portadores de carga envolvidos. Essas alternativas se dividem em modificação de estrutura;

heteroestruturas a partir de metais nobres, óxidos ou semicondutores; dopagem com íons metálicos ou não-metálicos; e modificações de superfície por filmes ultrafinos (PICHAT, 2013).

Algumas heteroestruturas, denominadas *core-shell*, constituídas no centro por algum metal e, externamente (envolvendo o centro) por uma camada de TiO_2 , são utilizadas com o intuito de diminuir as taxas de recombinação e^-/h^+ . Isso pode ocorrer por meio de um “armazenamento temporário de e^- ”, facilitando os processos de oxidação na superfície (PICHAT, 2013).

Alguns óxidos constituem heteroestruturas de TiO_2 , sendo os mais comuns: WO_3 , SnO_2 , ZnO e FeO_3 . Ferritas (MFe_2O_4), em particular, são largamente estudadas para a aplicação em heteroestruturas de TiO_2 , por terem a capacidade de absorção de luz visível, além de sua estabilidade química, propriedade interessante para a transferência de carga. A heteroestrutura formada entre um semiconductor com estreito *band gap* e TiO_2 pode otimizar a fotosensibilidade da titânia para a região visível do espectro solar (PICHAT, 2013). A Figura 2.5 representa a transferência de carga que ocorre em heteroestruturas de TiO_2 e semicondutores. Nessa última figura, “SEM I” representa o doador de e^- e “SEM II” o receptor.

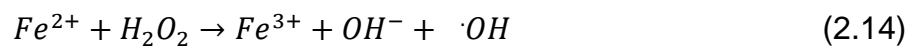
Figura 2.5 – Transferência de carga em uma heteroestrutura de TiO_2 e um semiconductor.



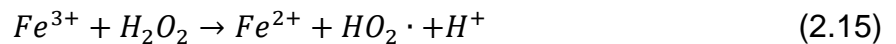
Fonte – (PICHAT, 2013).

2.4 Foto-Fenton

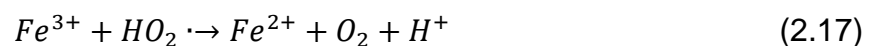
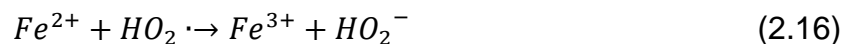
Em seus experimentos, Fenton (1894) verificou que uma mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} em pH ácido apresentava propriedade extremamente oxidante. O mecanismo geral envolvendo o processo Fenton faz uso dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a geração de radicais hidroxilas (ARAUJO, 2008), como representado na Equação 2.14. Onde, o íon ferroso (Fe^{2+}) reduz o H_2O_2 , resultando na geração de um íon hidroxilo (OH^-) e um radical hidroxila ($\cdot OH$), que por sua vez, oxidam os poluentes orgânicos.



O processo Fenton pode ser iniciado, também, com os íons Fe^{3+} , que se reduz a Fe^{2+} , o que caracteriza as reações Fenton-like (NICHELA et al., 2013), como indicado na Equação 2.15. A taxa inicial de degradação de poluentes orgânicos por meio do íon Fe^{3+} é relativamente menor em comparação ao íon Fe^{2+} (ARAUJO, 2008), e, por esse motivo, representa a etapa determinante da cinética global.



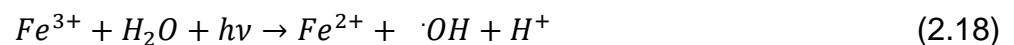
O mecanismo do processo Fenton pode envolver algumas reações secundárias, devido à presença de radicais $HO_2 \cdot$, conforme as equações 2.16 e 2.17 (ANCHIETA, 2015):



Uma desvantagem do processo Fenton é que, na ausência de irradiação, torna-se lento após a oxidação completa de Fe^{2+} a Fe^{3+} . A presença de radiação UV aprimora a taxa de decomposição dos compostos orgânicos, levando à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , colaborando assim com a regeneração dos íons Fe^{2+} . Dessa forma, há uma considerável queda na quantidade total de ferro necessária à reação e

consequente geração de lodo reduzida, para o caso do processo Fenton homogêneo (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009). O efeito final seria o aumento na taxa de remoção de COT (Carbono Orgânico Total).

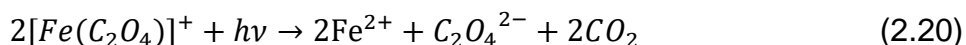
A reação foto-Fenton é a combinação de reagentes Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) e radiação UV, que leva à geração de radicais $\cdot OH$ adicionais por meio da fotorredução de íons Fe^{3+} (Equação 2.18) e da fotólise de H_2O_2 (Equação 2.19) (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015). A aceleração da velocidade da reação Fenton sob a ação da luz (foto-Fenton) é atribuída à redução fotoquímica dos íons Fe^{3+} , que absorvem luz de comprimentos de onda de até 410 nm e contribui para a produção de radicais $\cdot OH$. Uma vantagem da reação foto-Fenton é a possibilidade de utilizar como fonte de energia a radiação solar, reduzindo assim, o custo do processo (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006).



Monteagudo *et al.* (2011) aplicaram a reação foto-Fenton homogênea para avaliar a degradação de soluções contendo uma mistura de três compostos fenólicos: ácido gálico, ácido *p*-coumarico e ácido protocatequico. Irradiação solar foi utilizada como fonte de luz e complexos de ferrioxalatos como catalisador. Para a otimização do processo, um planejamento experimental foi realizado, variando-se: pH, temperatura de reação, eficiência solar, fluxo de ar e concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e ácido oxálico (para promover a formação dos complexos de ferrioxalatos). Os autores verificaram que a constante cinética de mineralização (k_{COT}) foi maior com o aumento das concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e também, em temperaturas mais altas. O valor ótimo de pH, por sua vez, também foi maior para as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} maiores, porém, diminuiu com o aumento da temperatura de reação. Sob as condições de reação otimizadas, a degradação dos compostos fenólicos foi de 100% após 5 minutos, com uma remoção de COT de 94% após 194 minutos.

O uso de alguns ácidos orgânicos, que se decompõem facilmente sob irradiação, pode levar ao aumento da eficiência do processo foto-Fenton, por meio da complexação dos íons Fe^{3+} . Por exemplo, na presença do íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$), o íon

férrico forma o complexo $[Fe(C_2O_4)]^+$, que tem a capacidade de absorver luz até 570 nm, que por sua vez, se converte em Fe^{2+} e CO_2 (Equação 2.20) (MACHULEK JUNIOR, 2007).



2.4.1 Foto-Fenton heterogêneo

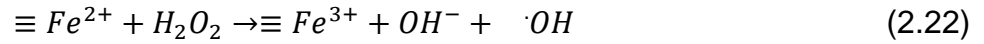
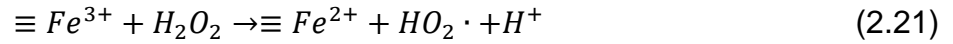
Entre os tipos de POAs, o processo foto-Fenton heterogêneo é uma das mais promissoras tecnologias para degradar compostos orgânicos (DJEFFAL et al., 2014; YU et al., 2013). Devido a propriedades magnéticas, catalisadores heterogêneos à base de ferro podem ser separados de soluções aquosas por meio de um campo magnético, para posterior reutilização.

No processo foto-Fenton heterogêneo, o ferro encontra-se estabilizado no interior da estrutura do catalisador, evitando dessa forma a precipitação de hidróxido de ferro, o que leva a uma melhor eficiência do processo de degradação e permite que a reação ocorra em uma ampla faixa de pH (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Contudo, por conter uma quantidade relativamente reduzida de ferro na superfície do catalisador, a velocidade da reação heterogênea é menor em comparação ao processo homogêneo (PUNZI; MATTIASSON; JONSTRUP, 2012).

Dois principais mecanismos têm sido propostos para o desenvolvimento das reações no processo foto-Fenton heterogêneo: (i) lixiviação do ferro para a solução reacional, promovida pela acidez do meio e, sequente ativação do peróxido de hidrogênio via reação homogênea; (ii) decomposição de H_2O_2 por meio da reação com espécies de ferro presentes na superfície do catalisador, com a consequente geração de radicais hidroxilas (MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, 2010; PUNZI; MATTIASSON; JONSTRUP, 2012). Porém, alguns autores assumem que não ocorre a lixiviação do óxido de ferro, sendo que as reações ocorrem por meio da adsorção e decomposição de H_2O_2 presente na superfície do catalisador, ou seja, prevalece o mecanismo (ii) (KWAN; VOELKER, 2003; LIN; GUROL, 1998).

Su *et al.* (2012) sugeriram um esquema hipotético para representar o mecanismo da reação foto-Fenton heterogêneo utilizando $ZnFe_2O_4$ como catalisador, como representado na Figura 2.6. Íons Fe^{3+} na superfície da ferrita de zinco podem reagir com o peróxido de hidrogênio concentrado na superfície da ferrita (Equação

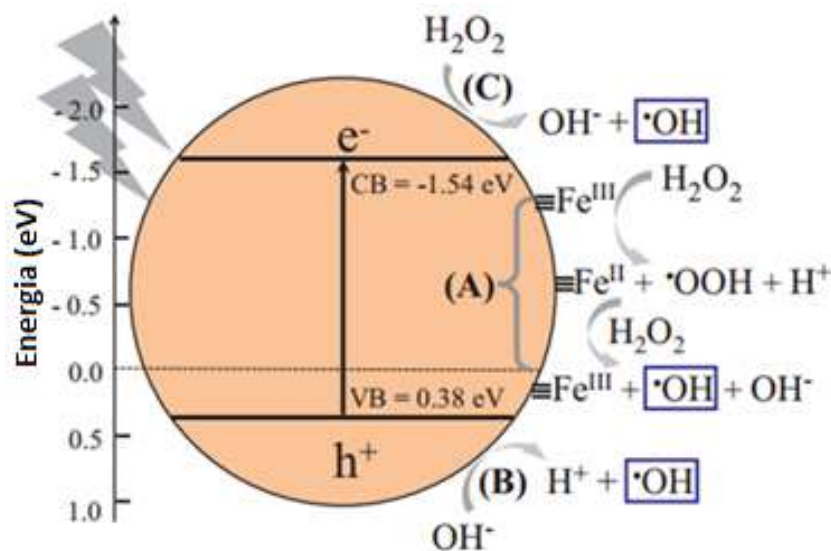
2.21) e dar início ao processo foto-Fenton, por meio da reação entre o Fe^{2+} produzido e outra molécula de H_2O_2 (Equação 2.22) (Parte A).



Como já descrito anteriormente para o caso da TiO_2 , na presença de luz UV com energia superior à energia de *band gap* da $ZnFe_2O_4$, um “e⁻” é deslocado da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna “h⁺”, na qual pode ser adsorvido o poluente ou a água (Equação 2.8), levando à formação de radicais hidroxilas (Parte B). Por fim, o H_2O_2 pode também capturar o elétron da camada de condução, evitando assim a recombinação do par elétron-lacuna (Parte C) (SU et al., 2012).



Figura 2.6 – Mecanismo da reação foto-Fenton heterogêneo sobre $ZnFe_2O_4$ como catalisador.



Fonte – Adaptado de Su et al. (2012).

2.5 Efeito das condições operacionais

Algumas variáveis no processo foto-Fenton têm a capacidade de influenciar significativamente a eficiência de degradação, tais como a quantidade de matéria orgânica, reagentes Fenton, fonte de irradiação, assim como pH e temperatura média da reação (GUEDES et al., 2003; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010; ZHANG et al., 2014). Desse modo, é de interesse a otimização da reação, por meio da avaliação quantitativa das variáveis envolvidas no processo.

2.5.1 Reagentes Fenton

As concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro são variáveis que podem ser otimizadas no processo foto-Fenton, a fim de se alcançar um melhor desempenho nas reações. A presença de ambos os reagentes em quantidades adequadas é de grande relevância, já que as concentrações de H₂O₂ e de ferro são utilizadas para a avaliação quantitativa da degradação e para o estudo cinético da reação, respectivamente (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001).

Um dos fatores que caracteriza a reação foto-Fenton é a geração de radicais hidroxilas, sendo que a aplicação exclusiva de uma fonte luminosa ou, acompanhada apenas de ferro não leva a uma eficiência satisfatória de degradação, devido à baixa concentração de radicais [•]OH que resulta da ausência de peróxido de hidrogênio (MONTEAGUDO et al., 2010, 2011).

A relação [H₂O₂]/[contaminante] indica a concentração de peróxido de hidrogênio adequada a ser utilizada, de acordo com a concentração do composto orgânico avaliado. Porém, pesquisas vêm utilizando uma quantidade em excesso de H₂O₂, com o intuito de considerar o efeito de outros fatores no consumo desse reagente, e não somente a sua reação com o contaminante. Zhang e Pagilla (2010) reportaram o aumento da eficiência de degradação de 40% para 73% com o aumento da razão [H₂O₂]/[malatião] de 50:1 para 100:1. Contudo, o aumento adicional dessa razão levou ao decaimento da porcentagem de degradação, o que foi explicado pela (i) auto-decomposição de H₂O₂ (Equação 2.23) e pela (ii) reação de H₂O₂ com os radicais [•]OH, levando à formação de radicais HO₂[•] (Equação 2.24), que por sua vez, reagem com os radicais hidroxilas (Equação 2.25).





De maneira similar, o aumento na concentração de ferro contribui para o aumento da eficiência de degradação de compostos orgânicos, além de acelerar o processo de decomposição de peróxido de hidrogênio, considerando o seu papel cinético na reação (MONTEAGUDO et al., 2011). No entanto, no caso do processo homogêneo, o excesso de ferro em solução pode levar à geração de lama ao final do processo (GOGATE; PANDIT, 2004), assim como à redução da eficiência de remoção da cor devido à interferência do ferro na avaliação da cor (HENG; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2012).

2.5.2 pH

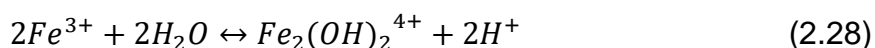
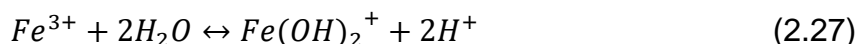
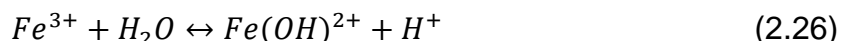
A solução ácida é essencial para as reações foto-Fenton, uma vez que a presença de H^+ favorece a decomposição de H_2O_2 e desloca o equilíbrio da reação para gerar o radical $\cdot OH$ (NEYENS; BAEYENS, 2003). Em soluções alcalinas, o peróxido de hidrogênio torna-se instável e pode se decompor, o que leva a redução da eficiência de oxidação.

Pesquisas que envolvem o uso de sistemas do tipo foto-Fenton homogêneo relatam valores ótimos de pH entre 2,80 e 3,50 (IOANNOU; FATTA-KASSINOS, 2013), tendo-se em vista uma significativa dependência desses sistemas com o pH da solução (KATSUMATA et al., 2005). Tais resultados podem ser explicados pela formação de espécies que apresentam uma extensa faixa de absorção de luz a valores de pH próximos a 3,00, como por exemplo a espécie $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ (MICHAEL et al., 2012).

Em geral, valores inferiores ou superiores àqueles limitados pela faixa ótima de pH podem afetar negativamente o desempenho da degradação. Em um meio com $pH < 2,80$, pode ocorrer uma redução na concentração de radicais hidroxilas devido à reação destes com íons H^+ e, à formação de íons $[Fe(H_2O)]^{2+}$, que podem reagir com o peróxido de hidrogênio em solução (SHEMER; KUNUKCU; LINDEN, 2006).

A decomposição de H_2O_2 também pode ser afetada por reações conduzidas em um meio com $pH > 3,50$, já que a concentração reduzida de íons H^+ em solução leva a uma menor formação de radicais $\cdot OH$ a partir desse composto, favorecendo a redução do mesmo em água e oxigênio para $pH > 5,00$. Relata-se que além da decomposição de H_2O_2 , valores de pH maiores que a faixa ótima citada podem reduzir o potencial de oxidação dos radicais hidroxilas, o qual pode variar entre 2,80 e 1,95, de acordo com o pH da solução (KIM; VOGELPOHL, 1998). Além disso, pode ocorrer precipitação de hidróxido de ferro e consequente formação de lodo, em um meio com $pH > 4,00$ (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009), sendo que uma considerável parcela do catalisador é arrastada juntamente com o lodo (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Em soluções ácidas ($pH \leq 5,00$), coexistem principalmente quatro diferentes espécies de Fe^{3+} : Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e $Fe_2(OH)_2^{4+}$, conforme equações 2.26, 2.27 e 2.28 (MACHULEK JUNIOR, 2007).



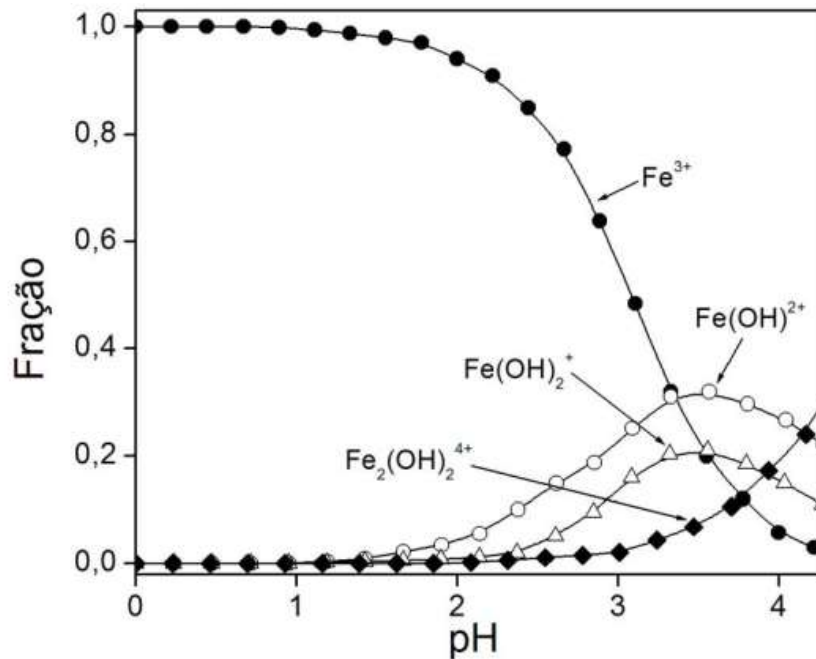
De acordo com a Figura 2.7, a espécie Fe^{3+} é a dominante em $pH < 3,00$. Essa espécie apresenta uma banda de absorção no espectro infravermelho com máximo em 190 nm e uma outra com máximo em 240 nm, apresentando rendimento quântico de fotorredução muito baixo, conforme descrito na Tabela 2.4. Assim, a produção de radicais hidroxilas em um meio reacional na presença desse íon não é significativa. Já em pH entre 3,00 e 4,00, a espécie $Fe(OH)^{2+}$ apresenta duas bandas de absorção com máximos em 205 nm e 295 nm, e um rendimento quântico mais alto que os demais, sendo que este aumenta com a diminuição do comprimento de onda de radiação aplicada. Por fim, a fotorreatividade do complexo $Fe_2(OH)_2^{4+}$ é relativamente baixa em toda a faixa de pH . A espécie $Fe(OH)_2^+$ não tem sido tão estudada (MACHULEK JUNIOR, 2007).

Tabela 2.4 – Rendimento quântico de hidroxilas geradas a partir de diferentes espécies de Fe^{3+} .

Espécie	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Rendimento quântico de $\cdot\text{OH}$	
		λ (radiação)	ϕ ($\cdot\text{OH}$)
Fe^{3+}	190 e 240	$\lambda = 254 \text{ nm}$	0,065
		$\lambda \leq 300 \text{ nm}$	0,05
		$\lambda = 360 \text{ nm}$	$0,075 \pm 0,008$
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	205 e 295	$\lambda = 313 \text{ nm}$	$0,14 \pm 0,04$
		$\lambda = 280 \text{ nm}$	$0,287 \pm 0,0168$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	300	não encontrado	
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	240 e 335	$\lambda = 350 \text{ nm}$	0,007

Fonte – Adaptado de Machulek Junior (2007).

Figura 2.7 – Distribuição das principais espécies de Fe^{3+} em função do pH.



Fonte – Adaptado de Machulek Junior (2007).

Apesar de pesquisas majoritariamente apontarem que, para reações foto-Fenton homogêneo, resultados mais eficientes são observados em soluções ácidas (pH próximo a 3,00), alguns trabalhos relatam resultados satisfatórios em reações realizadas em um meio com $\text{pH} \geq 7,00$. Luna et al. (2012) avaliaram a degradação de compostos fenólicos em meio neutro ou básico, na presença de concentrações elevadas de cloreto (60 g L^{-1}), por meio da reação foto-Fenton homogêneo. Os resultados adequados foram justificados devido à complexação de

Fe^{3+} com os íons cloreto, estabilizando assim as espécies de ferro em solução. No entanto, observa-se a precipitação de hidróxido de ferro quando em solução com $\text{pH} > 4,00$, o que além de contribuir com a geração de lama, pode prejudicar a transmissão de radiação em processos foto-Fenton homogêneo (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; KATSUMATA et al., 2005).

Os processos Fenton heterogêneos apresentam bom desempenho de reação em faixas de pH similares às aquelas relatadas para os processos homogêneos. Porém, em pH inferior a 3,00, pode aumentar a lixiviação das partículas de ferro do catalisador (ORBECI et al., 2014).

2.5.3 Temperatura

É relatado que, para reações foto-Fenton, a temperatura de 40 °C tem levado a resultados mais eficientes de degradação. O aumento na temperatura de reação leva a uma maior geração de radicais hidroxilas, devido ao aumento da produção de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (ZAPATA et al., 2010).

Contudo, por motivos de praticidade, um grande número de pesquisas (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; MONTEAGUDO et al., 2011) tem conduzido as reações Fenton à temperatura ambiente, o que leva a uma considerável redução de custos para o processo.

2.5.4 Radiação ultravioleta

O espectro solar abrange as faixas de comprimento de onda referentes à radiação ultravioleta (UV) (100 a 400 nm), espectro visível (Vis) (400 a 800 nm) e infravermelho (IV) (acima de 800 nm) (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007). As radiações IV e UV têm a capacidade de destruir ou inativar células, levando à degradação uma série de compostos químicos por meio de reações termoquímicas e fotoquímicas, respectivamente (SANTOS, 2010a).

A faixa de radiação UV divide-se em UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm). Uma vez que a energia da radiação solar aumenta com o decréscimo do comprimento de onda, a radiação UVC é a mais energética, sendo a mais adequada para reações fotocatalíticas (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

Como fonte de radiação UV, podem ser utilizadas lâmpadas com comprimento de onda específico (artificial) ou a luz solar (natural). Apesar de a luz solar ser mais viável financeiramente, é interessante o uso de uma fonte artificial, principalmente em regiões onde a luz solar não é suficiente para o tratamento de vinhaças.

Para a confecção de reatores fotocatalíticos, é recomendável que se utilize materiais com elevada condutibilidade de raios UV, além de que seja resistente à degradação. Nesse sentido, o vidro quartzo é ideal, porém devido ao seu alto custo, o vidro borossilicato é mais utilizado (SANTOS, 2010a).

2.6 Catalisadores heterogêneos

Pesquisas recentes têm voltado a atenção ao estudo de novos materiais para serem utilizados como catalisadores em reações foto-Fenton heterogêneo, tendo como prioridade o aumento da área superficial, assim como alta atividade em processos de degradação de compostos orgânicos.

Óxidos de ferro apresentam algumas vantagens para a aplicação como catalisadores em reações foto-Fenton heterogêneo, tais como um custo relativamente baixo, além da possibilidade de serem removidos magneticamente da solução reacional (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

A Tabela 2.5 apresenta alguns exemplos de reações Fenton heterogêneo para a degradação de compostos orgânicos.

Tabela 2.5 – Exemplos de aplicações de reações Fenton heterogêneo.

Composto	Catalisador	[contaminante] (mg L ⁻¹)	Condições operacionais				Lâmpada	Melhor desempenho	Referência
			[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[cat.] (mg L ⁻¹)	pH	T (°C)			
Violeta de metilo (MV)	BiFeO ₃	12,5	680	50	5,0	25	Lâmpada incandescente 500 W; λ > 420 nm	49,8% de remoção MV em 120 min. no escuro; 92% de remoção MV em 120 min. com luz.	AN et al., 2013
Fenol	Fe-Zeólitas	50,0	100	20	7,0	-	Irradiação solar	100% de degrad. de fenol em 100 min. de irradiação solar; 90% de remoção de DQO em 80 min.	GONZALEZ-OLMOS et al., 2012
Azul de metileno	LiFe(WO ₄) ₂	500,0	1360,6	10000	5,0	50	-	99,7% de descoloração em 60 min.	Ji et al., 2011
Poliacrilamida (PAL)	Fe(III)-SiO ₂	100,0	200	100	6,8	25- 30	Lâmpada UV 8 W; 254 nm	94% de remoção de PAL em 90 min; 70% de remoção COT em 180 min.	LIU; YOU; CHEN, 2009
Sulfadiazina (SD)	Goetita	20,0	17	400	3,5	30	350 nm	3%, 15% e 93% de remoção de SD via UV, UV/goetita, UV/goetita/oxalato, respectivamente após 40 min de irradiação.	WANG et al., 2010
Acido benzóico (AB)	Hematita-SBA-15	50,0	162	600	3,1	27±3	365 nm	100% de remoção de AB e 87,9% de DQO depois de 240 min, 93% de H ₂ O ₂ consumido, eficiência DQO/H ₂ O ₂ consumida de 0,66	PARIENTE et al., 2008
Vermelho Procion (VP)	ZnFe ₂ O ₄	60	31,96	500	2,0	25- 30	Fluorescente 85 W, 65 lumens W ⁻¹	90% de degradação de VP em 60 min.	ANCHIETA et al., 2015

Fonte – Acervo pessoal.

Ji *et al.* (2011) avaliaram a degradação do corante azul de metileno por meio da reação Fenton heterogêneo, utilizando $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ como catalisador. As condições de reação ótimas levaram à uma eficiência de 99,7% de degradação após 60 minutos. Foram realizados experimentos preliminares para comprovar que o bom desempenho do catalisador heterogêneo não foi justificado pelos íons de ferro lixiviados (reação homogênea), uma vez que foi quantificada uma baixa concentração desses íons em solução.

An *et al.* (2013) estudaram a degradação de alguns compostos orgânicos a partir da reação foto-Fenton heterogênea: violeta de metila, rodamina B e fenol. BiFeO_3 foi utilizado como catalisador no sistema catalisador/ H_2O_2 /luz visível. Os autores verificaram que a irradiação contribuiu para um aumento na constante cinética de degradação (k) de 3,47, 1,95 e 2,07 vezes para violeta de metila, rodamina B e fenol, respectivamente, comparado às mesmas reações realizadas no escuro. Também foi concluído que o aumento do valor de k foi diretamente proporcional às concentrações de BiFeO_3 e H_2O_2 .

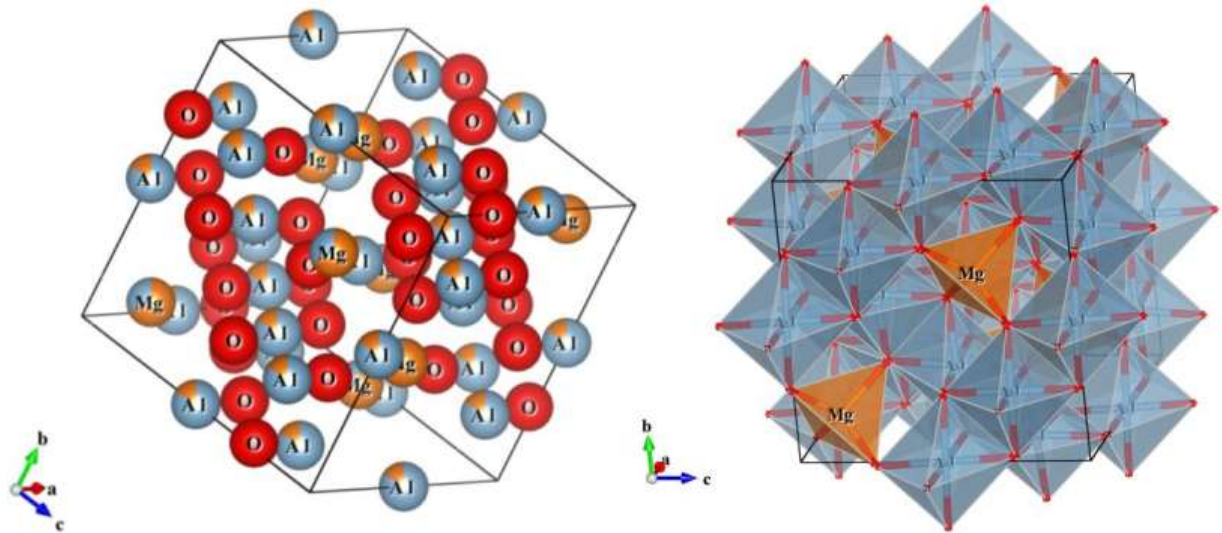
Anchieta *et al.* (2016) aplicaram a reação foto-Fenton heterogênea na degradação do corante vermelho Procion, utilizando ZnFe_2O_4 , preparada por rota solvotérmica assistida por micro-ondas, como catalisador. Foi aplicado um planejamento fatorial dos experimentos, seguido por uma metodologia de superfície de resposta, para a otimização das variáveis envolvidas na reação. Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis: pH, tempo de reação, concentração de corante e concentração de H_2O_2 . Foi atingida uma degradação de 90% nas condições ótimas de reação: pH = 2,00, tempo = 60 min., [corante] = 60 mg L^{-1} e [H_2O_2] = 10 mmol L^{-1} . A eficiência de degradação aumentou para os menores valores das variáveis, com exceção para o tempo de reação. A redução da degradação para a menor concentração de peróxido de hidrogênio foi explicada pelos autores pelo fato que, em altas concentrações de H_2O_2 , os radicais hidroxilas são menos frequentes, sendo maior a presença dos radicais HO_2^* , que são menos reativos.

2.6.1 Ferritas

Ferritas são materiais cerâmicos magnéticos e referem-se a óxidos de ferro do tipo espinélio, granadas, hexaferritas e ortoferritas, sendo as com estrutura espinélio as mais conhecidas (SUZUKI, 2001). A composição geral da estrutura do

tipo espinélio é representada por XYO_4 e tem esse nome devido ao mineral espinélio $MgAl_2O_4$, com oito unidades por cela unitária (Figura 2.8).

Figura 2.8 – Representação clássica do espinélio ($MgAl_2O_4$), de forma convencional e com a demonstração de poliedros.

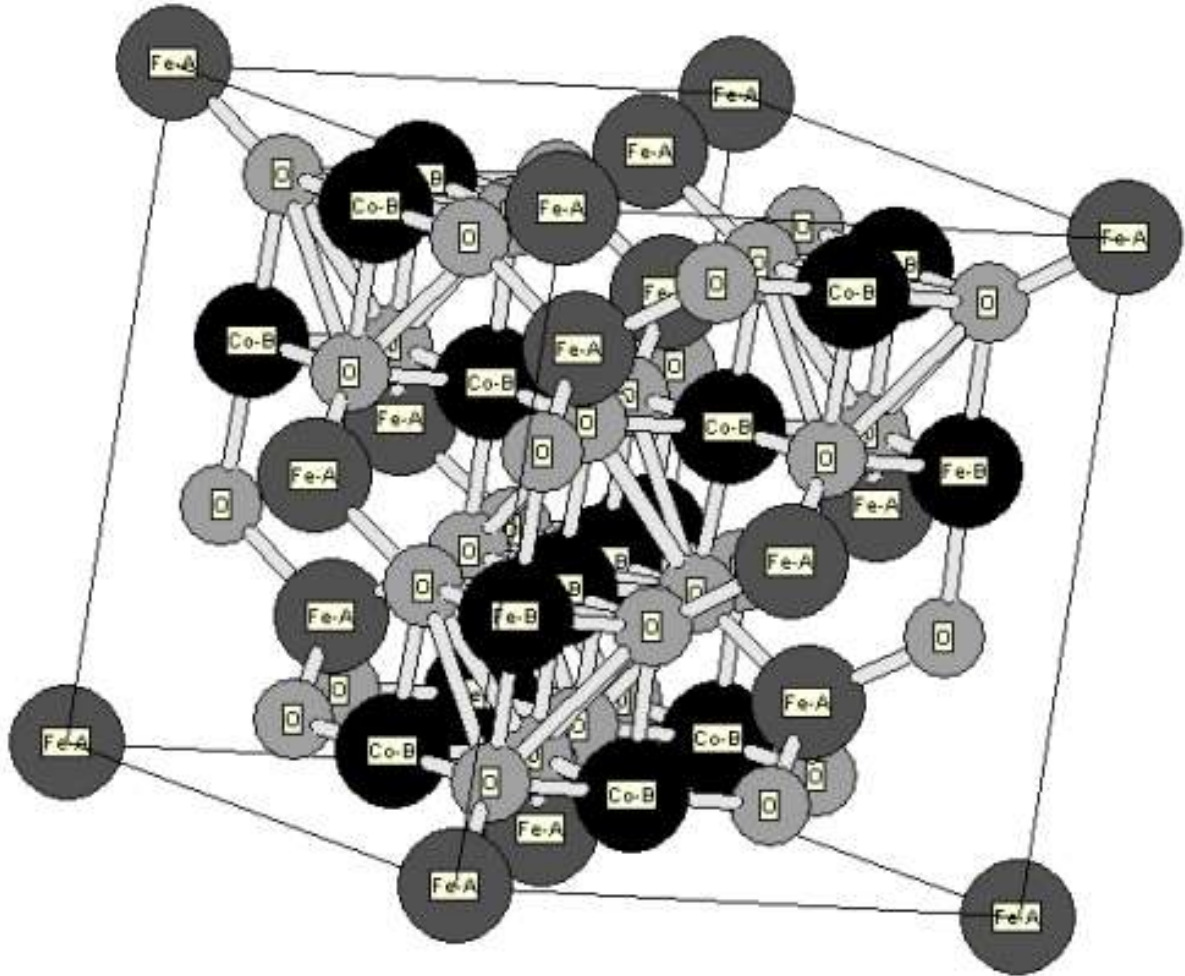


Fonte – Adaptado de Andrade (2012).

As ferritas podem ser do tipo normal ou inverso, de acordo com a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, sendo que o espinélio é dito normal quando os cátions X^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os cátions Y^{3+} os octaédricos. Segundo Verwey e Heilmann (1947), os arranjos catiônicos normal e inverso são apenas os limites, sendo que há uma faixa contínua de distribuições possíveis, que satisfazem a simetria espinélio.

A ferrita de cobalto apresenta estrutura espinélio do tipo inverso (Figura 2.9), sendo que os íons de cobalto ocupam os sítios octaédricos e os íons de ferro podem ocupar tanto os sítios tetraédricos, quanto os octaédricos. Já a ferrita de zinco apresenta estrutura espinélio do tipo normal (Figura 2.10), uma vez que os íons de zinco apresentam preferência pelo sítio tetraédrico (CARDOSO, 2011; KAUR; KAUR; VIBHA, 2016).

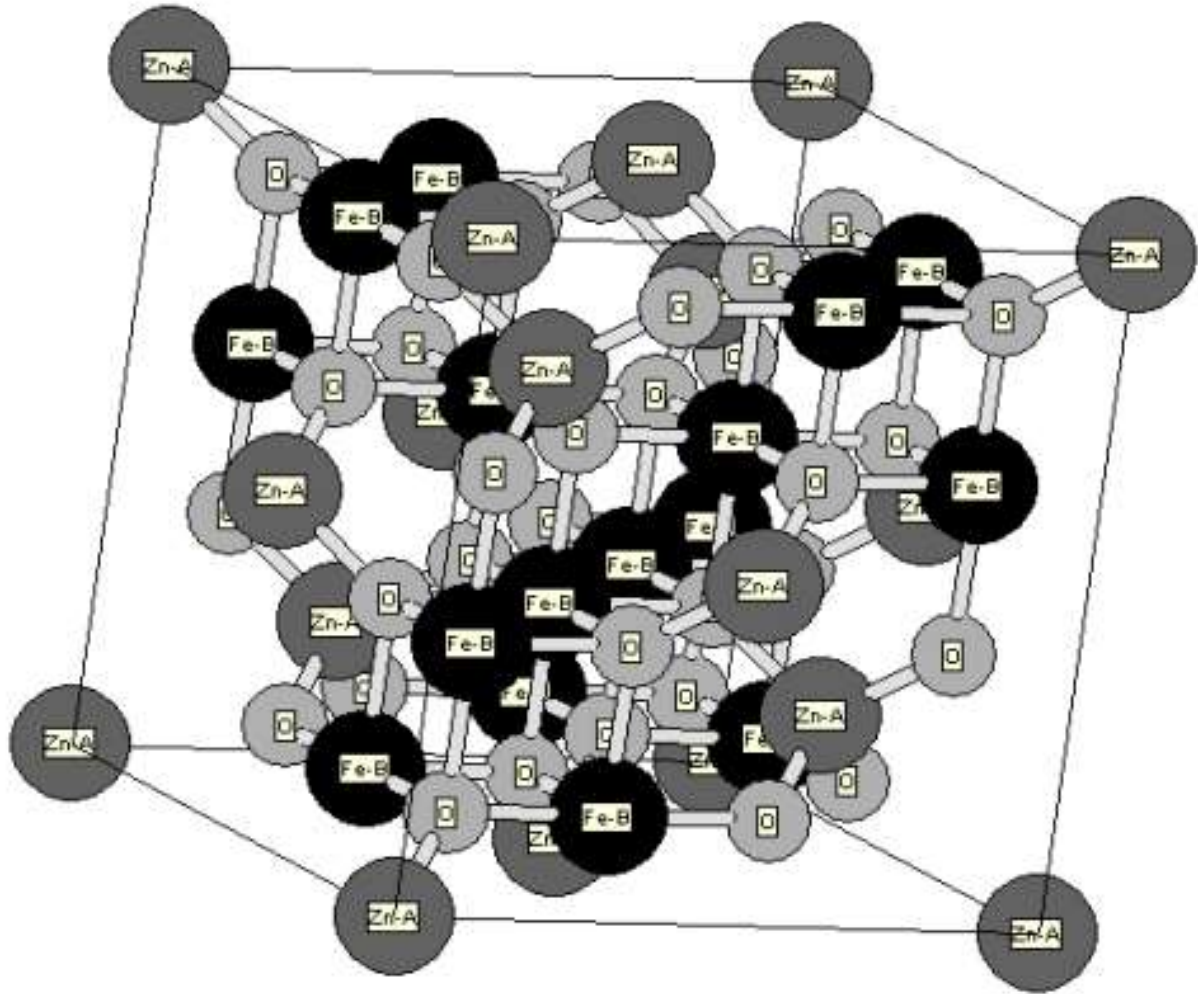
Figura 2.9 – Representação da ferrita CoFe_2O_4 , considerando um espinélio inverso.



Fonte – (CARDOSO, 2011).

A estrutura espinélio do tipo normal da ferrita de zinco nem sempre é perfeita, sendo que pode ocorrer uma inversão parcial, dependendo do método de preparo utilizado, uma vez que o método de síntese tem influência sobre a morfologia, estrutura e comportamento magnético dessa ferrita. Temperaturas altas geralmente levam à formação da estrutura espinélio normal ideal, enquanto que os métodos realizados sob condições brandas de temperatura podem levar à um não-equilíbrio entre os sítios (GOMES et al., 2011). Ferritas de zinco com dimensões nanométricas usualmente apresentam estrutura parcialmente invertida (AKHTAR et al., 2009).

Figura 2.10 – Representação da ferrita $ZnFe_2O_4$, considerando um espinélio normal.



Fonte – (CARDOSO, 2011).

Dentre as propriedades das ferritas, chamam a atenção a anti-corrosão, condutividade e magnetização (ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009), sendo esta última consequência da diferença de momento magnético entre os sítios octaédricos (A) e tetraédricos (B) (SUZUKI, 2001), que se diferenciam consideravelmente em quantidade, o que caracteriza o comportamento global de uma ferrita como material ferrimagnético (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Em uma estrutura espinélio, as propriedades magnéticas são afetadas pelos parâmetros de inversão, em decorrência da distinção entre a ocupação dos sítios A e B. Isso ocorre porque as interações entre os *spins* dos sítios A e B são mais fortes que as interações entre os *spins* de cada sítio ([A-A] ou [B-B]). Na ferrita de zinco, os arranjos antiferromagnéticos dominantes resultam da interação [B-B], uma vez que os íons Zn^{2+} não carregam momento magnético nos sítios A (PENG et al.,

2013). Como os íons Zn^{2+} ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos, devido ao arranjo antiparalelo de seus momentos magnéticos, um estado paramagnético é gerado devido à ausência de interação [A-B] (GIRGIS et al., 2011). Ao contrário, a ferrita de cobalto apresenta magnetização com características ferrimagnéticas, resultante da interação [A-B] (KALE; GUBBALA; MISRA, 2004).

As propriedades magnéticas também são dependentes do tamanho de partícula, sendo que em geral, a teoria do superparamagnetismo é aplicada para o estudo de partículas de dimensões nanométricas. Com base nessa teoria, os momentos magnéticos intraparticulares se movem na mesma direção do campo aplicado, quando a energia térmica da partícula for maior que a sua energia de anisotropia (WANG et al., 2011), sendo essa temperatura crítica definida como temperatura de bloqueio (T_B). Para temperatura abaixo de T_B , a partícula encontra-se em um estado bloqueado e o material apresenta histerese magnética. Já para temperatura acima de T_B , a partícula se encontra no estado superparamagnético (desbloqueado) (CARVALHO et al., 2016; DA COSTA, 2015).

A magnetização de um material nanométrico com a aplicação de um campo magnético envolve a rotação de seus domínios magnéticos, que são responsáveis pelas propriedades de remanência e coercividade (STEFANITA, 2008). Os materiais que apresentam partículas superparamagnéticas têm estrutura de um único domínio (FRENKEL; DORFMAN, 1930), não exibindo coercividade e remanência nas isotermas de magnetização (DA COSTA, 2015). O campo coercivo (H_c) ou coercividade é o valor do campo suficiente para reduzir a magnetização da remanência para zero (BERTOTTI, 1998). Os materiais com H_c alto são definidos como duros e são aplicados, por exemplo, na fabricação de magnetos permanentes, enquanto que ao contrário, os materiais com H_c baixo são definidos como moles e são usados, por exemplo, em transformadores e aparelhos de micro-ondas (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Além de serem utilizadas em dispositivos magnéticos, as ferritas possuem outras aplicações, como na biologia (FISCHER et al., 2011), biotecnologia (ARRUEBO et al., 2007) e catálise (QUADRO et al., 1999). Além disso, as ferritas têm sido largamente aplicadas como catalisadores heterogêneos em reações foto-Fenton no tratamento de vinhaças, especialmente por serem capazes de absorver energia no comprimento de onda da radiação visível devido ao estreito *band gap* que

apresentam. Juntamente com o peróxido de hidrogênio, as ferritas podem constituir um sistema de reação foto-Fenton, em que são formadas espécies reativas, como radicais hidroxilas. As ferritas oferecem vantagens em processos fotocatalíticos devido ao fato de que as estruturas do tipo espinélio levam a uma maior eficiência devido aos sítios catalíticos extras disponíveis em virtude da estrutura cristalina do óxido (DOM et al., 2011).

Entre as ferritas, a ferrita de cobalto mostra-se promissora devido às suas propriedades, como magnetização de saturação moderada, estabilidade química notável e dureza mecânica (LEE et al., 1998; YU et al., 2002). Além disso, a ferrita de cobalto apresenta anisotropia magnética alta em decorrência de sua alta coercividade (QINDEEL; ALONIZAN, 2018). O cobalto é comumente usado como aditivo em outras ferritas (dopante) para compensar a anisotropia pequena e negativa das mesmas quando puras (GOLDMAN, 2006).

Outra ferrita que tem demonstrado sua aplicabilidade para a degradação das vinhaças é a ferrita de zinco, que apresenta faixa estreita de *band gap* (1.86 eV), estabilidade química e sensibilidade à luz visível (BAI et al., 2006; JANG et al., 2009; SUN et al., 2012). Embora seja antiferromagnética na forma macroscópica, partículas de $ZnFe_2O_4$ nanométricas apresentam uma magnetização diferente de zero que aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e é atribuída a um aumento progressivo do grau de inversão (MATHEW; JUANG, 2007).

Shih *et al.* (2015) estudaram catalisadores heterogêneos de TiO_2 suportada em $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ ou Fe_3O_4 , sintetizados via co-precipitação e variando-se a quantidade de TiO_2 , e aplicaram na oxidação fotocatalítica do corante azul de metileno. Os autores verificaram que o compósito 65% $TiO_2/CoFe_2O_4$ apresentou forte capacidade magnética, além de ter alcançado a melhor eficiência fotocatalítica sob irradiação UV ($\lambda = 365$ nm) (aproximadamente 80% de degradação após 6 horas). Os resultados de MEV indicaram que a titânia foi incorporada na superfície das ferritas, com possível formação de heteroestrutura, o que pode ter influenciado na atividade fotocatalítica dos catalisadores, sendo que a eficiência foi melhor para porcentagens maiores de TiO_2 nos materiais. O compósito 65% $TiO_2/CoFe_2O_4$ apresentou energia de *band gap* de 2,75 eV, inferior à da titânia mássica (3,10 eV), indicando que seria ativo também sob a irradiação de luz visível.

Natarajan *et al.* (2016) estudaram a síntese de compósitos heterogêneos e fotocatalíticos por meio da deposição de TiO_2 (5, 10, 15 e 20%) sobre ferrita de

zinco, via sol-gel por auto-combustão. Foram avaliadas três diferentes lâmpadas LED (vermelho, azul e ultravioleta) para a degradação de rodamina B, sendo que a irradiação por LED vermelho, juntamente com o catalisador 10%TiO₂/ZnFe₂O₄, levou ao melhor resultado fotocatalítico (100% de degradação após 4 horas). Os autores verificaram que a área superficial dos compósitos aumentou com o aumento da quantidade de titânia nos materiais, com a consequente redução do tamanho de poros de 16,4 nm (ZnFe₂O₄ mássica) para em torno de 4,0 nm. Além disso, os compósitos apresentaram isotermas do tipo IV, confirmando a presença de mesoporosidade.

O estudo de ferritas dopadas com zinco é de grande interesse, pois a presença de zinco leva à diminuição da anisotropia magnética de ferritas altamente anisotrópicas, como, por exemplo, a ferrita de cobalto. Outro efeito interessante é que a introdução do íon Zn²⁺ pode aumentar a magnetização de saturação de algumas ferritas (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Sundararajan *et al.* (2017) avaliaram a degradação do corante rodamina B sob a irradiação de luz visível de 150 W, por meio da reação foto-Fenton heterogêneo. O método de síntese utilizado foi a combustão por micro-ondas e foram sintetizadas ferritas de cobalto com frações de dopagem de Zn²⁺ entre 0 e 0,5. A síntese foi conduzida em um micro-ondas de frequência de 2,54 GHz, com irradiação a 900 W por 10 minutos. Os resultados de DRX mostraram a expansão da rede da ferrita com o aumento da fração de Zn²⁺. As imagens de MEV apontaram um comportamento de aglomeração das partículas, que foi explicado pela conversão da energia de micro-ondas em energia térmica interna, levando a um forte atrito molecular. Os autores concluíram que o efeito da dopagem contribuiu para a inibição da recombinação elétron-lacuna, o que levou à uma maior eficiência de degradação. O catalisador Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ obteve 99,9% de degradação do corante, em pH = 2,00 e após 210 minutos de reação.

2.7 Síntese de ferritas via método hidrotérmico assistido por micro-ondas

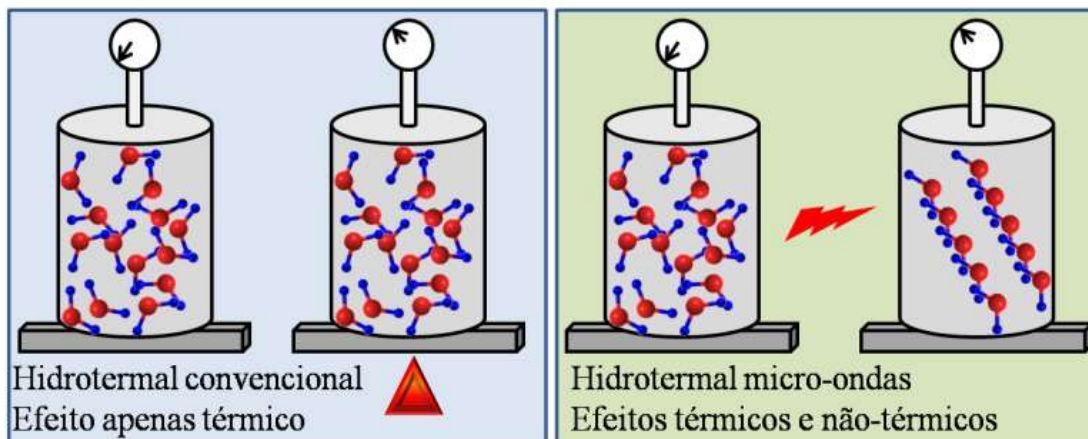
Dentre os métodos de síntese de ferritas, o hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) tem se destacado por vantagens como um baixo consumo de energia, simplicidade e tempo de síntese reduzido, levando a propriedades físicas e/ou químicas diferenciadas (VOLANTI *et al.*, 2013).

O aquecimento por micro-ondas se deve à interação entre o material e a radiação eletromagnética, devido à polarização dipolar, de forma que quanto maior for

a polaridade, maior será a interação com as micro-ondas (PERREUX; LOUPY, 2001). A incidência das micro-ondas leva ao alinhamento dos dipolos ou íons no campo elétrico, os quais tendem a se realinhar constantemente em direção ao campo elétrico, uma vez que a radiação eletromagnética gera um campo oscilante. Conforme o tempo requerido no processo de orientação/desorientação dos dipolos, diferentes quantidades de calor são produzidas através do atrito molecular e da perda dielétrica (KAPPE, 2008).

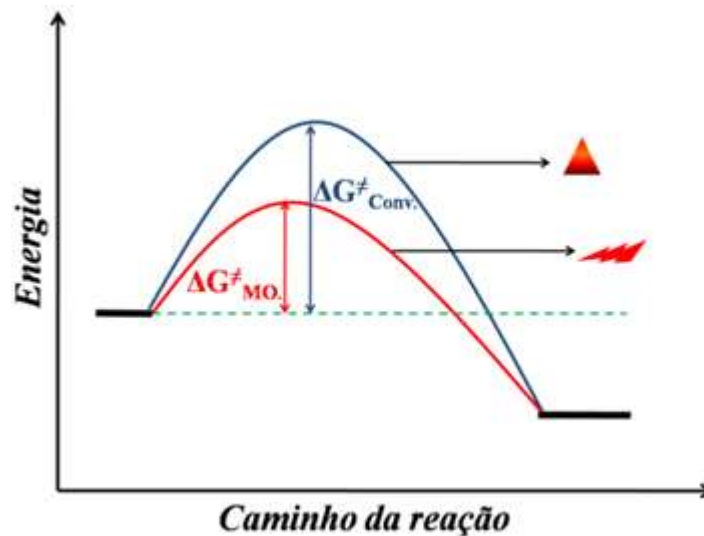
O método HAM tem apresentado resultados melhores em sínteses comparado ao hidrotérmico convencional, que utiliza apenas o efeito térmico. Essas melhorias se devem principalmente à alta cinética agregada às micro-ondas que podem levar à redução da energia de ativação e tempo de síntese (Figuras 2.11 e 2.12), além de alta taxa de aquecimento. Alguns óxidos metálicos insolúveis em água até o seu ponto de ebulição mostram uma maior solubilidade ao serem submetidos a temperaturas e pressões maiores que 100 °C e 1 atm, respectivamente (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

Figura 2.11 – Representação comparativa entre os métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte – (ANDRADE, 2012).

Figura 2.12 – Comparação entre as energias de ativação para a síntese a partir dos métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte – (ANDRADE, 2012).

Fariñas *et al.* (2017) estudaram a síntese de CoFe_2O_4 por rota hidrotérmica assistida por micro-ondas, avaliando a influência dos parâmetros temperatura, tempo de reação e natureza das bases. Foram obtidas nanopartículas altamente cristalinas e uniformes em sua morfologia e tamanho, após aquecimento a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos no micro-ondas, tendo como base o hidróxido de tetrapropilamônia e taxa de aquecimento de $0,2\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. Os resultados de MET mostraram que as nanopartículas apresentaram tamanho de 5-10 nm, altamente dispersas.

Melo *et al.* (2015) avaliaram as propriedades das ferritas CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , que foram sintetizadas via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas. Os resultados de DRX apontaram a formação de fases puras, com estrutura cúbica e espinélio inverso, com exceção para a ferrita de cobre, que apresentou estrutura tetragonal e espinélio inverso distorcido, além da formação da fase CuO . Os tamanhos de cristalitos calculados pela técnica de refinamento por Rietveld foram de 163 nm (CoFe_2O_4), 187 nm (NiFe_2O_4), 21 nm (CuFe_2O_4) e 226 nm (ZnFe_2O_4). Os autores verificaram que o método de síntese avaliado contribuiu para a produção de materiais magnéticos. As ferritas apresentaram magnetização com características ferromagnéticas (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e CuFe_2O_4) e paramagnéticas (ZnFe_2O_4).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da aplicação de ferritas mássicas puras ou dopadas de Co ou Zn, além de heteroestruturas de TiO_2 , na degradação de lignina, por meio do processo foto-Fenton heterogêneo.

3.2 Objetivos específicos

- Síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica de ferritas mássicas puras de Co ou Zn e heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ou ZnFe_2O_4 ;
- Síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$;
- Síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica de ferritas mássicas dopadas com Co ou Zn;
- Otimização das variáveis de reação no processo foto-Fenton via planejamento de experimentos *Box-Behnken*.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção, serão apresentados o procedimento de síntese dos catalisadores, assim como a descrição das técnicas de caracterização e ensaios fotocatalíticos. As sínteses via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, metodologia desenvolvida e inédita para a obtenção de heteroestruturas TiO₂/ferrita, foram realizadas no laboratório LaDProMM do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no laboratório LaTeA do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar.

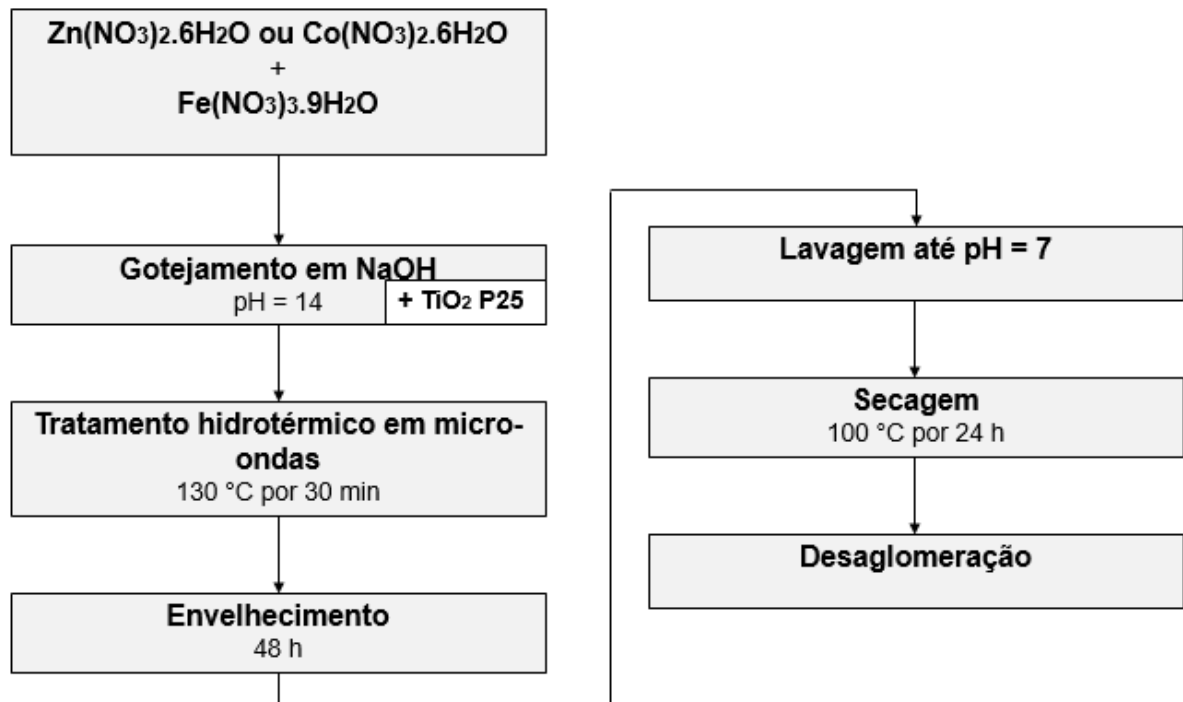
4.1 Reagentes

- | | |
|---|-------------------|
| • Hidróxido de Sódio [NaOH] | Ensure 99% |
| • Nitrato de Cobalto (II) Hexa-hidratado [Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O] | Sigma-Aldrich 98% |
| • Nitrato de Ferro (III) Nona-hidratado [Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O] | Sigma-Aldrich 98% |
| • Nitrato de Zinco Hexa-hidratado [Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O] | Sigma-Aldrich 98% |
| • Óxido de Titânio (IV) P25 [TiO ₂] | Acros Organics |
| • Peróxido de hidrogênio [H ₂ O ₂] | Synth 29% |
| • Ácido Sulfúrico [H ₂ SO ₄] | Ensure 95-97% |
| • Lignina Alcalina | Sigma-Aldrich |
| • Água deionizada | |

4.2 Sínteses

Foram sintetizadas ferritas mássicas puras, heteroestruturas de TiO₂ e ferritas mássicas dopadas (Tabela 4.1). A etapa de tratamento hidrotérmico foi realizada em um aparelho micro-ondas convencional Brastemp® de potência 1200 W, com abertura na parte superior para melhor eliminação de voláteis, acoplado à um controlador de temperatura, que está instalado no laboratório LaDProMM da UFSCar. O fluxograma das sínteses realizadas está representado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Fluxograma das sínteses realizadas.



Fonte – Acervo pessoal.

Tabela 4.1 – Catalisadores sintetizados.

Descrição do catalisador	Nomenclatura (Nominal)
Ferrita mássica pura de cobalto (CoFe_2O_4)	FCo
Ferrita mássica de cobalto dopada com zinco	FCo/Zn
Ferrita mássica pura de zinco (ZnFe_2O_4)	FZn
Ferrita mássica de zinco dopada com cobalto	FZn/Co
Heteroestrutura de TiO_2 (80% m m ⁻¹) e CoFe_2O_4 (20% m m ⁻¹)	H20Co80Ti
Heteroestrutura de TiO_2 (90% m m ⁻¹) e ZnFe_2O_4 (10% m m ⁻¹)	H10Zn90Ti
Heteroestrutura de TiO_2 (80% m m ⁻¹) e ZnFe_2O_4 (20% m m ⁻¹)	H20Zn80Ti
Heteroestrutura de TiO_2 (70% m m ⁻¹) e ZnFe_2O_4 (30% m m ⁻¹)	H30Zn70Ti

Fonte – Acervo pessoal.

4.2.1 Síntese de ferritas mássicas puras

Foram sintetizadas ferrita de Zn e ferrita de Co. Nitrato de cobalto, nitrato de zinco e nitrato de ferro foram utilizados como precursores e, água deionizada como solvente. Primeiramente, as respectivas massas dos precursores (Tabela 4.2) foram dissolvidas separadamente em água deionizada, sendo em seguida transferidas para um mesmo béquer, completando-se o volume para 70 mL. A solução permaneceu sob

agitação por 15 minutos, sendo na sequência, gotejada sobre um volume de 140 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹, por aproximadamente 1 hora (pH = 14). A solução final foi transferida para um copo de teflon e levada ao forno de micro-ondas e submetida ao tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 130 °C por 30 minutos. A suspensão resultante passou por um período de envelhecimento de 48 horas, e logo após, foi lavada com água destilada até a solução atingir pH neutro. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 100 °C por 24 horas.

Tabela 4.2 – Composição molar das sínteses das ferritas mássicas puras.

Precursor	Nomenclatura (nominal)	
	F _{Co}	F _{Zn}
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	31 mmol	-
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	31 mmol
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	62 mmol	62 mmol

Fonte – Acervo pessoal.

4.2.2 Síntese de heteroestruturas de TiO₂

Titânia comercial P25 foi utilizada para a síntese das heteroestruturas com as ferritas de Co ou Zn, com proporção mássica ferrita:TiO₂ igual a 10%:90%, 20%:80% ou 30%:70% (Tabela 4.3). No início, foi adicionado lentamente 2,5 g de TiO₂ P25 à solução de NaOH 5 mol L⁻¹ sob agitação. Em seguida, seguindo o mesmo procedimento utilizado para as ferritas puras, foi adicionada a solução contendo os nitratos, preparada previamente, por meio de gotejamento, por aproximadamente 1 hora (pH = 14). O procedimento sequente foi o mesmo adotado para as ferritas puras.

Tabela 4.3 – Composição molar das sínteses das heteroestruturas de TiO₂.

Precursor	Nomenclatura (nominal)			
	H ₂₀ Co ₈₀ Ti	H ₁₀ Zn ₉₀ Ti	H ₂₀ Zn ₈₀ Ti	H ₃₀ Zn ₇₀ Ti
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2,7 mmol	-	-	-
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	1,2 mmol	2,6 mmol	4,4 mmol
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5,4 mmol	2,4 mmol	5,2 mmol	8,8 mmol
TiO ₂ P25	31 mmol	31 mmol	31 mmol	31 mmol

Fonte – Acervo pessoal.

4.2.3 Síntese de ferritas mássicas dopadas

Foram sintetizadas ferritas de cobalto dopadas com Zn e ferritas de zinco dopadas com Co. Da mesma forma que para as ferritas puras, a solução contendo os nitratos (Tabela 4.4) foi adicionada à titânia P25 dissolvida previamente em NaOH (2,5 g de TiO₂ em NaOH 5 mol L⁻¹), por meio de gotejamento por 1 hora (pH = 14). O procedimento sequente foi o mesmo adotado para as demais ferritas.

Tabela 4.4 – Composição molar das sínteses das ferritas mássicas dopadas.

Precursor	Nomenclatura (nominal)	
	F _{Co/Zn}	F _{Zn/Co}
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	27,9 mmol	3,1 mmol
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	3,1 mmol	27,9 mmol
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	62 mmol	62 mmol

Fonte – Acervo pessoal.

4.3 Técnicas de caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), refinamento de Rietveld dos DRX, espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP/OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET), fisissorção de N₂, redução em H₂ à temperatura programada (RTP-H₂), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta visível (DRS-UV-Vis) e magnetometria.

As análises de difração de raios-X pelo método do pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 usando radiação Cu K α ($\lambda = 0,1542$ nm) filtradas com Ni em uma faixa de ângulo 2θ de 5 a 80 ° a 0,02 ° s⁻¹. O refinamento de Rietveld dos DRX foi realizado usando o software TOPAS-Academic V4.1 baseado em ICSD 9852, 16636, 41257 e 66128 para TiO₂ anatase, TiO₂ rutilo, CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, respectivamente. A função de parâmetros instrumentais (U, V, W) foi obtida a partir do padrão Y₂O₃ calculado (0,26159; -0,11647; 0,01739). A análise elementar do conteúdo de metal foi determinada por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP/OES) em um Elemental Vario EL. O mapeamento por contraste químico de imagens por EDS foram obtidas no microscópio eletrônico FEI Magellan L 400, operando a 15 V de tensão de aceleração. As imagens de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão

de alta resolução FEI TECNAI G2 F20 X-Twin operando a 200 kV. As medidas de fisissorção de N₂ foram realizadas à temperatura de -196 °C em um equipamento da Micromeritics (ASAP-2420). Antes da análise, as amostras foram tratadas sob vácuo à temperatura de 90 °C por 30 minutos e depois a 300 °C por 180 minutos para eliminar água e gases fisicamente adsorvidos. A área superficial específica foi calculada a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de $0,05 < p/p_0 < 0,30$. As análises de RTP-H₂ foram realizadas à pressão atmosférica de 50 a 1000 °C (10 °C min⁻¹) em equipamento da Micromeritics Autochem 2920 com fluxo volumétrico de 20 ml min⁻¹ de uma mistura de H₂ em N₂ (10 % vol vol⁻¹). As amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N₂ de 25 a 200 °C durante 0,5 h. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um equipamento TA Q600 SDR. Uma quantidade de 10 mg de cada amostra foi aquecida da temperatura ambiente a 850 °C sob fluxo de O₂ (30 ml min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os espectros DRS-UV-Vis foram registrados a temperatura ambiente em uma faixa de 200 a 800 nm por meio de um espectrofotômetro Varian Cary 5G. A função de Kubelka-Munk foi calculada a partir da equação $k/s = (1-R_\infty)^2/(2.R_\infty)$, onde “k” é o coeficiente de absorção ($k = 4\pi k/\lambda$), “s” o coeficiente de dispersão e “R_∞” a refletância difusa. As curvas de magnetização em função da temperatura ou do campo aplicado foram realizadas em um magnetômetro SQUID-VSM (MPMS®3-Quantum Design), instalado no laboratório GSM do Departamento de Física da UFSCar.

4.4 Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos de degradação de lignina foram realizados em um sistema em batelada com agitação em *shaker* primeiramente, para a seleção do melhor catalisador dentre os que foram sintetizados. Na sequência, esse catalisador foi testado em um reator de porte maior, a fim de identificar as condições ótimas de operação. As amostras retiradas ao final de cada reação foram centrifugadas a 10 mil rpm e filtradas com membranas (Filtros seringa nylon MiliUni 13mm, 0,45 µm, não estéril), para análise de COT e/ou cor. As análises de COT foram realizadas em um equipamento Sievers Innovox e as análises de absorbância em um espectrofotômetro Ultrospec 2100 *pro* com comprimento de onda ajustado em 280 nm.

4.4.1 Sistema em batelada com agitação em *shaker*

As reações no sistema em batelada com agitação em *shaker* foram conduzidas à temperatura ambiente, em béqueres de vidro de 50 mL, fixos sobre uma plataforma horizontal, sobre a qual estavam acopladas 4 lâmpadas Philips TUV 15W com emissão principal em 254 nm (UVC). Inicialmente, uma quantidade pré-determinada de catalisador (500 ppm) foi disperso em uma solução de 40 mL de lignina (100 ppm) e peróxido de hidrogênio (977 ppm), com pH = 3,00. Manteve-se o sistema sob agitação constante e, foi ligado o conjunto de lâmpadas. Após o término da reação, a solução final foi centrifugada e filtrada, para análise de COT e/ou cor. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e as condições experimentais fixas foram determinadas por testes preliminares. A imagem do sistema de reação em batelada com agitação em *shaker* está representado na Figura 4.2, que está instalado no laboratório LaTeA da UFSCar.

Figura 4.2 – Sistema em batelada com agitação em *shaker*.

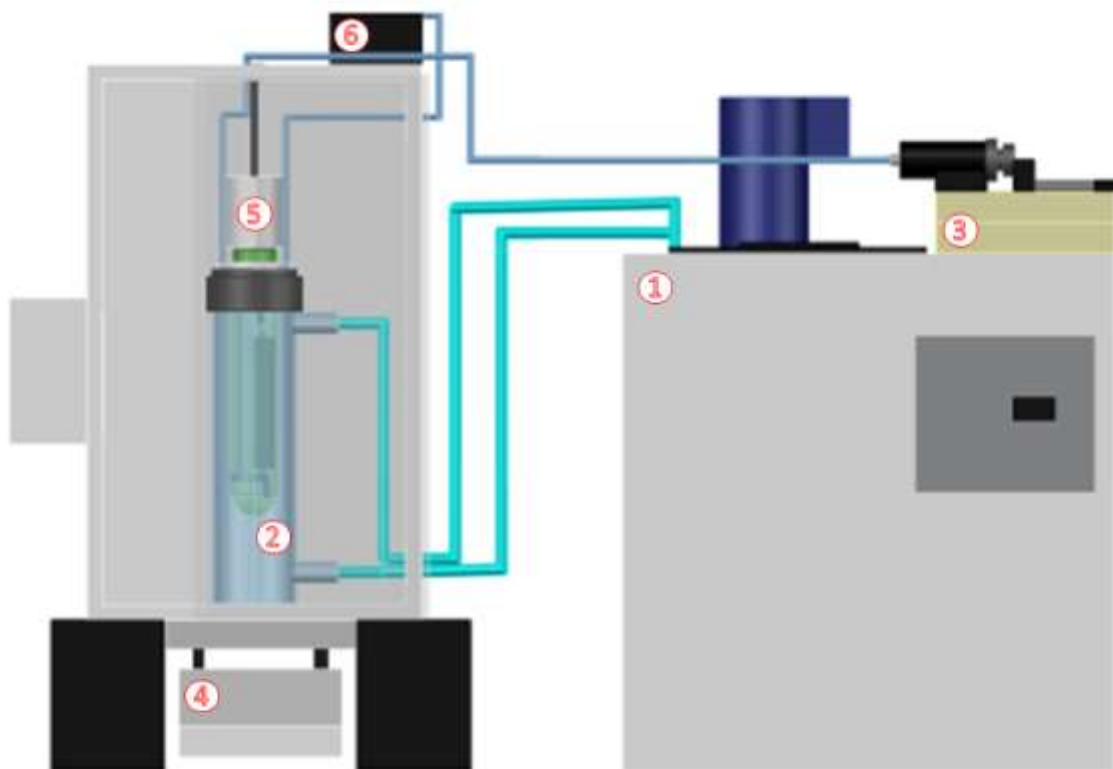


Fonte – Acervo pessoal.

4.4.2 Sistema de reação fotocatalítica heterogênea

As reações no sistema com o reator de porte maior foram conduzidas à temperatura de 30 °C (mantida por banho termostático), em um reator encamisado de vidro. Inicialmente, a massa determinada de catalisador foi dispersa em 300 mL de lignina (diluída previamente em água deionizada). Na sequência, com o auxílio de uma seringa conectando uma bomba dosadora ao reator, adicionou-se H₂O₂ durante toda o tempo de reação, mantendo-se o sistema sob agitação constante e, ligou-se a lâmpada (Lâmpada Germicida 9W – TUV PL-S 9W/2P – Philips), que estava inserida no interior de um tubo de vidro, acoplada internamente ao reator. Alíquotas de 8 mL foram retiradas, diluídas, centrifugadas e filtradas no início e no final da reação, para análise de COT e/ou cor. As condições experimentais fixas foram determinadas por testes preliminares. Ar atmosférico foi injetado diretamente ao meio reacional com o auxílio de uma bomba de ar, de forma a produzir bolhas. O esquema ilustrativo do sistema de reação está representado na Figura 4.3 e uma imagem do sistema real na Figura 4.4, que foi instalado no laboratório LaTeA da UFSCar.

Figura 4.3 – Esquema ilustrativo do sistema de reação.



(1) banho termostático; (2) reator encamisado de vidro; (3) bomba dosadora; (4) agitador magnético; (5) lâmpada germicida e (6) bomba de ar.
Fonte – Acervo pessoal.

Figura 4.4 – Sistema de reação.



Fonte – Acervo pessoal.

4.5 Planejamento experimental *Box-Behnken*

Um planejamento fatorial de experimentos do tipo *Box-Behnken* com três fatores foi utilizado para analisar os efeitos das variáveis que influenciam o processo foto-Fenton, totalizando quinze experimentos e três pontos centrais (Tabela 4.6). As variáveis avaliadas foram pH, concentração de catalisador (em relação à massa de catalisador) e concentração de H_2O_2 . A variável resposta foi a degradação da concentração inicial de lignina. Os níveis dos fatores são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Níveis dos fatores utilizados no planejamento *Box-Behnken*.

Níveis	pH	[catalisador] [ppm]	[H ₂ O ₂] [ppm]
-1	2,00	250	500
0	3,00	500	1.000
1	4,00	1.000	2.000

Fonte – Acervo pessoal.

Tabela 4.6 – Planejamento fatorial *Box-Behnken*.

Experimento	pH	[catalisador] [ppm]	[H ₂ O ₂] [ppm]
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fonte – Acervo pessoal.

As variáveis foram analisadas estatisticamente e ajustadas segundo um modelo polinomial que considera os efeitos individuais das variáveis, assim como seus efeitos quadráticos e de interação. A análise estatística foi realizada com o auxílio do software Statistica versão 7 (Statsoft, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ferritas mássicas puras de Co ou Zn e heteroestruturas TiO₂/CoFe₂O₄ ou ZnFe₂O₄ – Caracterização e avaliação fotocatalítica

Nessa seção, serão apresentados os resultados referentes à caracterização e avaliação dos catalisadores descritos na Tabela 5.1. As reações fotocatalíticas foram realizadas em um sistema em batelada com agitação em *shaker* (Figura 4.2) e o objetivo foi verificar a formação de heteroestrutura, além de analisar a diferença na eficiência de degradação da lignina devido à influência do metal Co ou Zn que compõe a ferrita.

Tabela 5.1 – Ferritas mássicas puras e heteroestruturas de Co ou Zn.

Descrição	Nomenclatura (nominal)
Ferrita mássica pura de cobalto (CoFe ₂ O ₄)	FCo
Ferrita mássica pura de zinco (ZnFe ₂ O ₄)	FZn
Heteroestrutura de TiO ₂ (80% m m ⁻¹) e CoFe ₂ O ₄ (20% m m ⁻¹)	H20Co80Ti
Heteroestrutura de TiO ₂ (80% m m ⁻¹) e ZnFe ₂ O ₄ (20% m m ⁻¹)	H20Zn80Ti

Fonte – Acervo pessoal.

5.1.1 Análise elementar: EDS e ICP/OES

A determinação analítica por EDS e por ICP/OES de Co, Zn e Fe nas ferritas mássicas puras de Co ou Zn e nas heteroestruturas H20Co80Ti e H20Zn80Ti são apresentados na Tabela 5.2. Os resultados de EDS confirmaram a formação de fases puras para ambas as ferritas, de acordo com as estequiometrias: CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄. A determinação analítica por ICP/OES de Co, Zn e Fe nas heteroestruturas mostraram que a porcentagem experimental mássica de ferrita foi de 16,2% e 4,7% nas amostras H20Co80Ti e H20Zn80Ti, as que serão renomeadas (Tabela 5.2), sendo essa nomenclatura utilizada na continuação do trabalho.

Tabela 5.2 – Análise elementar por EDS e por ICP/OES das ferritas mássicas puras e heteroestruturas de Co ou Zn.

Nomenclatura	(%m m ⁻¹)	EDS (%m m ⁻¹)	ICP/OES (%m m ⁻¹)	Nomenclatura
	Co/ Zn/ Fe			
	(nominal)	(experimental)		
FCo	25,12/ 0/ 47,61	26,02/ 0/ 47,45	-	FCo
FZn	0/ 27,12/ 46,33	0/ 24,56/ 41,70	-	FZn
H20Co80Ti	5,02/ 0/ 9,02	-	4,06/ 0/ 7,64	H16Co84Ti
H20Zn80Ti	0/ 5,42/ 9,27	-	0/ 1,26/ 6,18	H5Zn95Ti

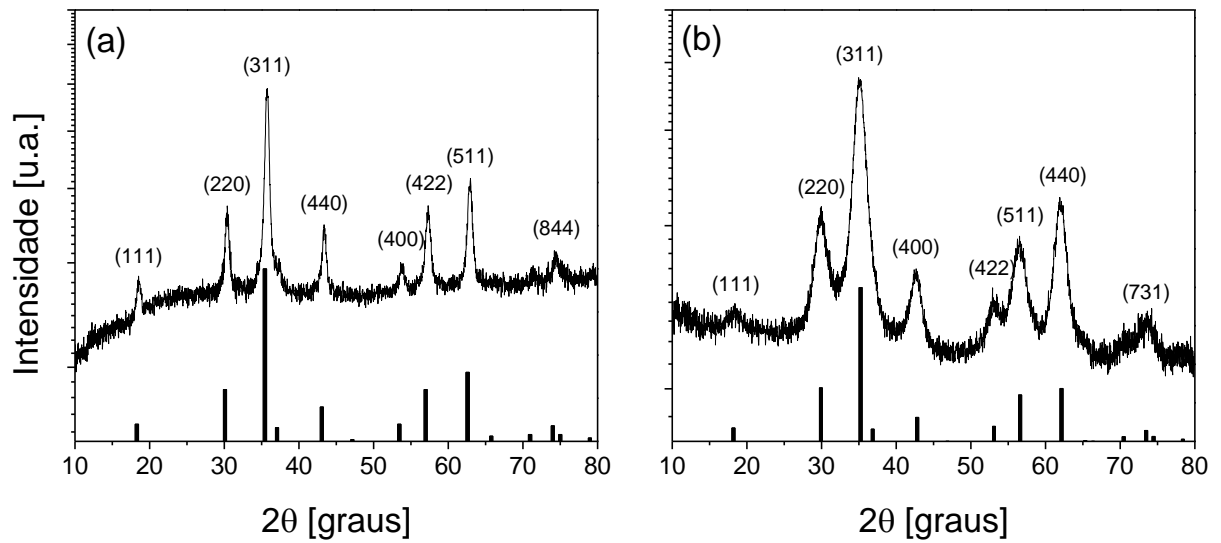
Fonte – Acervo pessoal.

A diferença entre os valores nominal e experimental dos teores de metálicos para as heteroestruturas, poderia ser explicada pela formação de fases secundárias, em particular a fase cristalina referente ao titanato de zinco que, pelo seu baixo teor na amostra, não pode ser evidenciada no DRX (Figura 5.2). A confirmação desta hipótese exigiria um aprofundamento na caracterização físico-química dessas heteroestruturas por TPR-H₂ para verificar se ocorre consumo de hidrogênio próximo aos 1000 °C. Essa caracterização é sugerida nesta tese como continuidade do trabalho, no Capítulo “Sugestões para trabalhos futuros”.

5.1.2 Formação de fases e morfologia: DRX, refinamento de Rietveld, MEV e MET

Os difratogramas de raios X das ferritas mássicas puras de Co ou Zn são mostrados nas Figuras 5.1a e 5.1b, respectivamente. As cartas cristalográficas [ICSD 22-1086] e [ICSD 79-1150] também são mostradas na Figura 5.1, para comparação. A ferrita de Co apresentou picos de difração em 2θ iguais a 18,6°, 30,4°, 35,7°, 43,5°, 53,8°, 57,4°, 62,8° e 74,3°, que são atribuídos à difração nos planos (111), (220), (311), (440), (400), (422), (511) e (844), respectivamente [ICSD 22-1086]. A ferrita de Zn apresentou picos de difração em 2θ iguais a 18,1°, 29,7°, 35,1°, 42,5°, 53,0°, 56,5°, 62,2° e 73,7°, que são atribuídos à difração nos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (731), respectivamente [ICSD 79-1150].

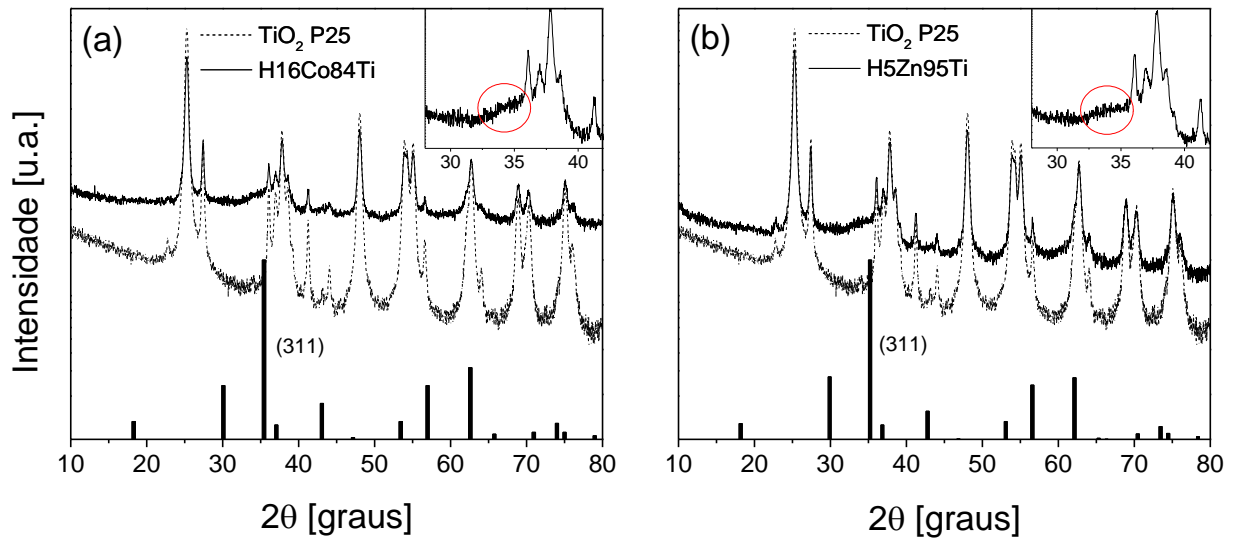
Figura 5.1 – DRX das ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.



Fonte – Acervo pessoal.

Os difratogramas de raios X das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti são apresentados na Figuras 5.2a e 5.2b, respectivamente, assim como da titânia P25 e, das cartas cristalográficas [ICSD 22-1086] e [ICSD 79-1150] para comparação. Nota-se que as heteroestruturas apresentaram os picos de difração, em sua maioria, iguais aos da titânia P25. O pico de difração principal característico das ferritas de Co ou Zn (pico em 2θ igual a 35° - plano (311)) foi identificado nas heteroestruturas, porém, com intensidade baixa, conforme destacado nas ampliações inseridas em cada figura.

Figura 5.2 – DRX das heteroestruturas: (a) H16Co84Ti e (b) H5Zn95Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

Os parâmetros de cela e tamanhos de cristalito das ferritas mássicas puras de Co ou Zn obtidos por refinamento de Rietveld são mostrados na Tabela 5.3. Os parâmetros χ^2 e R_{WP} evidenciam que os difratogramas de raios X calculados e observados são coincidentes (Figura 5.3), o que mostra que o refinamento realizado foi satisfatório (LOUËR, 1996). De acordo com os parâmetros de cela, ambas as ferritas apresentaram simetria cúbica, atribuída à estrutura espinélio e nenhuma fase secundária foi encontrada. As ferritas de Co e Zn apresentaram parâmetros de cela de $a = b = c = 0,8355$ nm e $a = b = c = 0,8481$ nm, respectivamente, os quais são similares aos encontrados na literatura para essas estruturas (AYYAPPAN et al., 2010; MOUALLEM-BAHOUT; BERTRAND; PEÑA, 2005; SOMAIAH et al., 2012). A diferença observada entre os tamanhos de cela dessas ferritas pode ser explicada pela diferença entre os raios dos íons Co^{2+} (0,072 nm) e Zn^{2+} (0,074 nm) (SHANNON, 1976).

Tabela 5.3 – Composição mássica, tamanho de cristalito e parâmetros de rede calculados por refinamento de Rietveld dos DRX das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti.

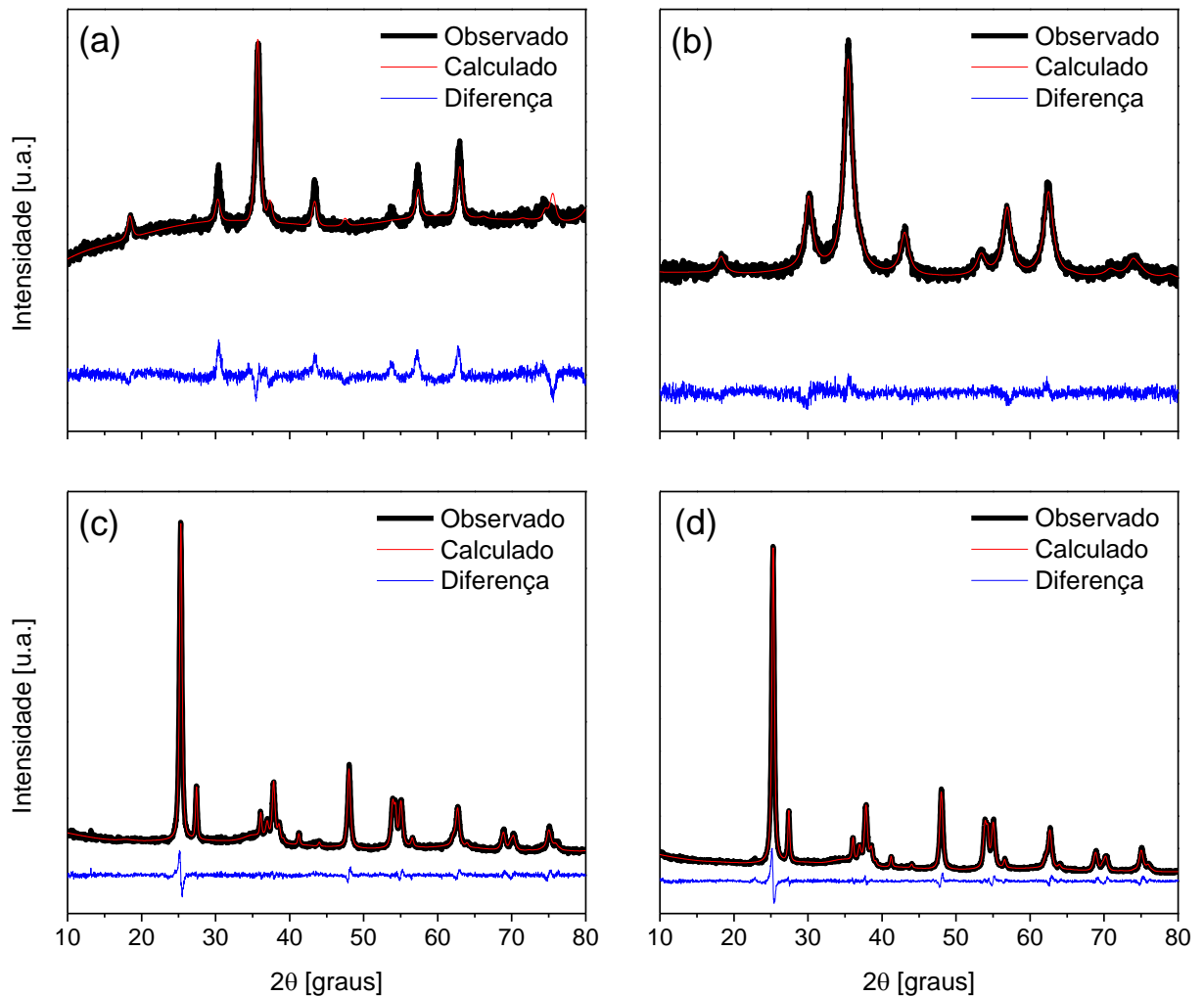
Nomenclatura (experimental)	Fase	Fase [%m m ⁻¹]	Tamanho de cristalito [nm]	Parâmetro de rede [nm]			x ²	R _{wp} [%]
				a	b	c		
FCo	CoFe ₂ O ₄	100	10,2*	0,8355	0,8355	0,8355	4,08	3,49
FZn	ZnFe ₂ O ₄	100	4,9*	0,8481	0,8481	0,8481	2,73	3,20
H16Co84Ti	CoFe ₂ O ₄	14	-	0,8563	0,8563	0,8563	3,14	4,40
	Anatase	73	41,7	0,3794	0,3794	0,9524		
	Rutilo	13	91,1	0,4607	0,4607	0,2963		
H5Zn95Ti	ZnFe ₂ O ₄	11	-	0,8540	0,8540	0,8540	3,71	6,20
	Anatase	64	14,3	0,3795	0,3795	0,9524		
	Rutilo	25	36,7	0,4607	0,4607	0,2965		
TiO ₂ P25	Anatase	88	55,8	0,3794	0,3794	0,9524	4,35	8,37
	Rutilo	12	133,3	0,4606	0,4606	0,2639		

* Calculado por meio da equação de Scherrer (CULLITY, 1967).

Fonte – Acervo pessoal.

De acordo com a Tabela 5.3, duas fases tetragonais características da titânia cristalina foram encontradas na amostra TiO₂ P25: anatase (88%) e rutilo (12%). A fase predominante (anatase) apresentou tamanho de cristalito nanométrico de 55,8 nm, enquanto que o tamanho do cristalito da fase rutilo foi de 133,3 nm. As heteroestruturas apresentaram as mesmas fases que a amostra TiO₂ P25, porém, com tamanho de cristalito menor, o indica que houve a recristalização de parte da titânia (SHI et al., 2012).

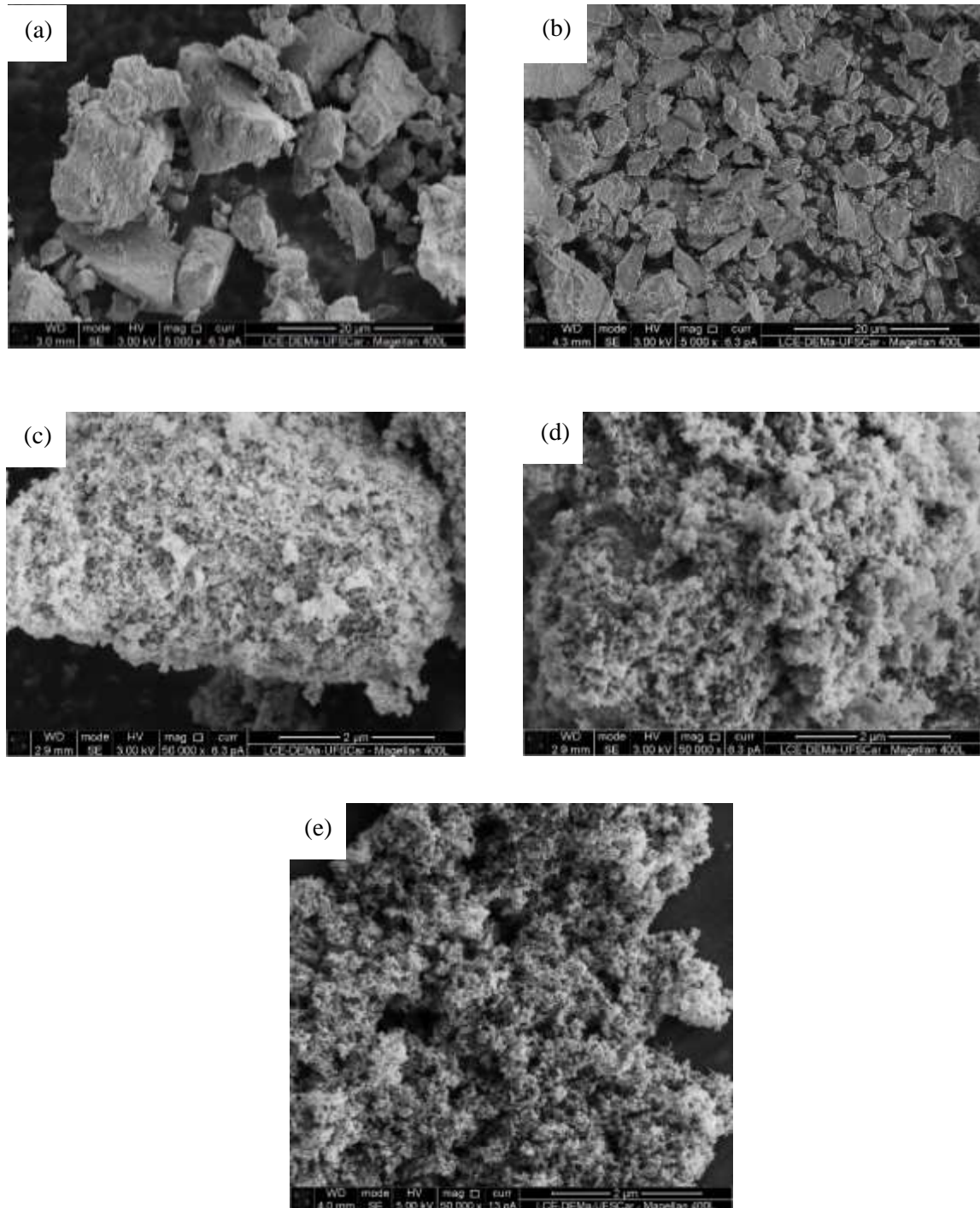
Figura 5.3 – Refinamento de Rietveld do DRX das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas: (a) FCo; (b) FZn; (c) H16Co84Ti e (d) H5Zn95Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

As imagens MEV das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti são apresentados na Figura 5.4, assim como da titânia P25 para comparação.

Figura 5.4 – Imagens MEV das ferritas mássicas puras, das heteroestruturas e da titânia P25: (a) FCo; (b) FZn; (c) H16Co84Ti; (d) H5Zn95Ti e (e) TiO₂ P25.



Fonte – Acervo pessoal.

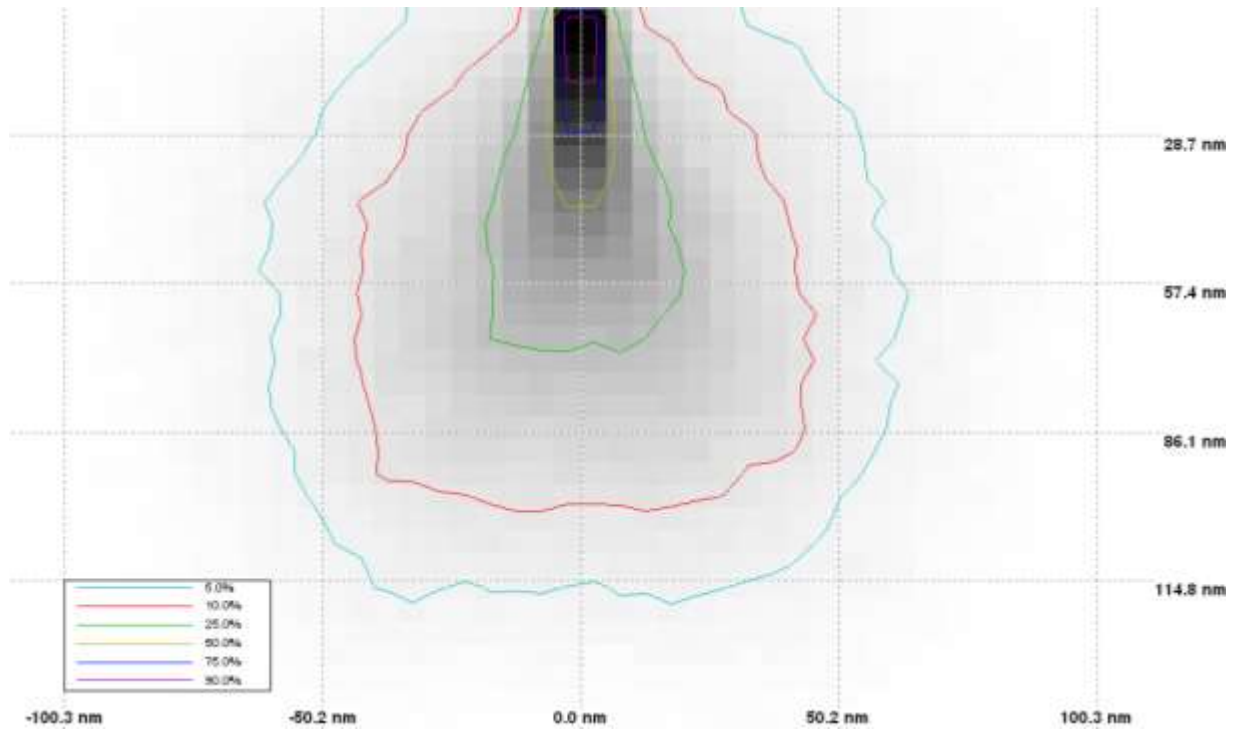
De acordo com as Figuras 5.4a e 5.4b, as ferritas não apresentaram uma forma definida, sendo que as partículas da ferrita de cobalto são maiores que as da

ferrita de zinco. Além disso, verifica-se que a morfologia das heteroestruturas (Figuras 5.4c e 5.4d) é similar à da titânia (Figura 5.4e), que mostra forma esférica.

Nas ferritas puras, a afinidade dos cátions pelos sítios tetraédricos ou octaédricos pode, também, ter influenciado o crescimento das partículas. Rath *et al.* (2002) sugeriram que a nucleação e o crescimento das partículas durante uma síntese hidrotérmica é um processo que envolve a adsorção dos íons e a ocupação de seus sítios específicos. Por exemplo, durante a formação de ferrita de Zn, os íons Zn^{2+} irão ocupar preferencialmente os sítios tetraédricos, enquanto que os íons Fe^{3+} ocuparão os sítios octaédricos. Dessa forma, o crescimento da ferrita será limitado pela disponibilidade de sítios preferenciais de cada íon.

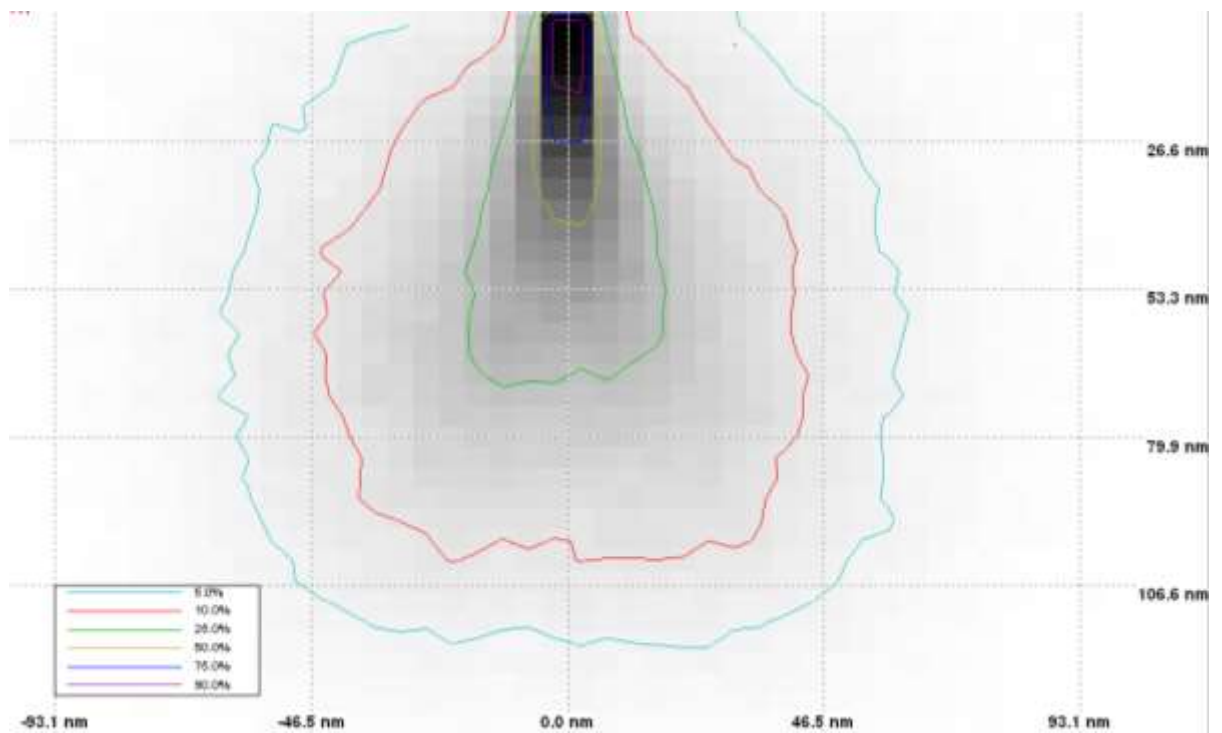
Resultados de simulação Monte Carlo realizada através do software Casino indicam que o tamanho do volume de interação gerado pelo feixe de elétrons das imagens MEV na amostra H16Co84Ti é da ordem de 100 nm (Figura 5.5). O mesmo valor foi encontrado para a amostra H5Zn95Ti (Figura 5.6). Tais valores foram obtidos assumindo condições similares às da aquisição das imagens, com energia do feixe de 3 keV. Isso significa que não é possível diferenciar componentes microestruturais de tamanho inferior a 100 nm, como é o caso dos cristalitos das ferritas de Co ou Zn e das fases anatase ou rutilo da titânia (Tabela 5.3). Portanto, foi necessário recorrer à técnica de MET de alta resolução para procurar por evidências da formação de heteroestrutura.

Figura 5.5 – Simulação Monte Carlo da heteroestrutura H16Co84Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

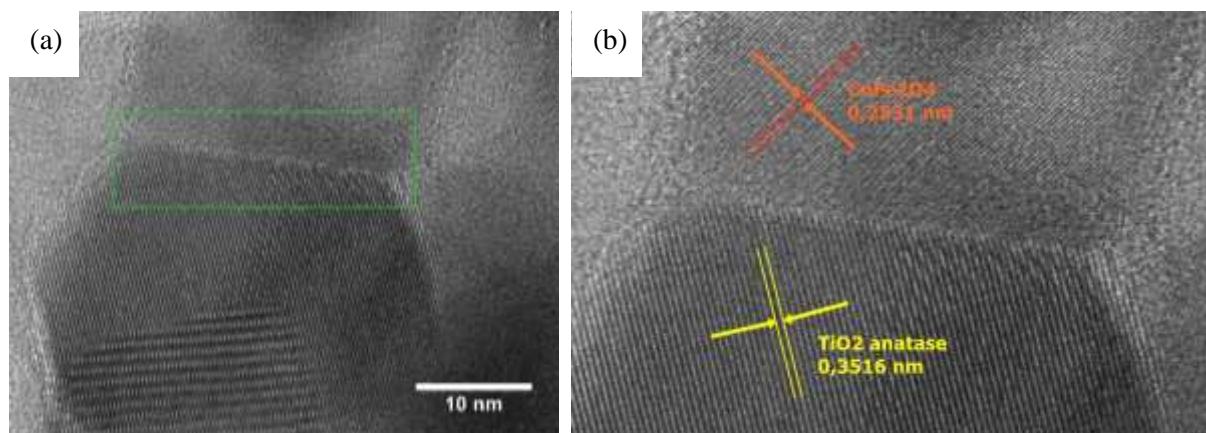
Figura 5.6 – Simulação Monte Carlo da heteroestrutura H5Zn95Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

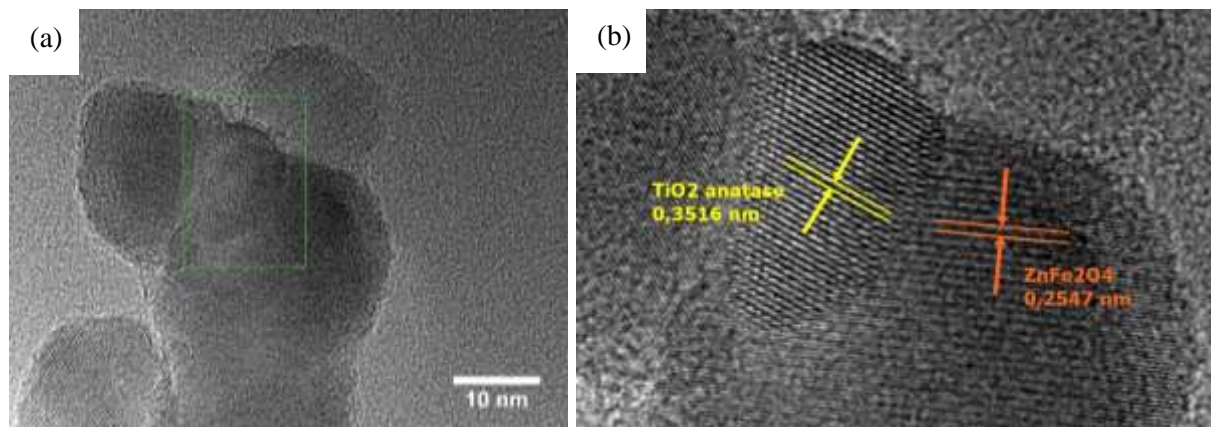
As Figuras 5.7 e 5.8 mostram as imagens de MET de alta resolução das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti. Os espaçamentos de 0,2531, 0,2547 e 0,3516 nm correspondem aos planos (311) de CoFe_2O_4 [ICSD 22-1086], (311) de ZnFe_2O_4 [ICSD 79-1150] e (101) da fase anatase da TiO_2 [ICSD 71-1166], respectivamente. Como pode ser observado nas ampliações das imagens de MET (Figuras 5.7b e 5.8b), houve a formação de heteroestrutura em ambas as amostras.

Figura 5.7 – (a) Imagem MET da heteroestrutura H16Co84Ti; (b) Ampliação da imagem em destaque em (a).



Fonte – Acervo pessoal.

Figura 5.8 – (a) Imagem MET da heteroestrutura H5Zn95Ti; (b) Ampliação da imagem em destaque em (a).



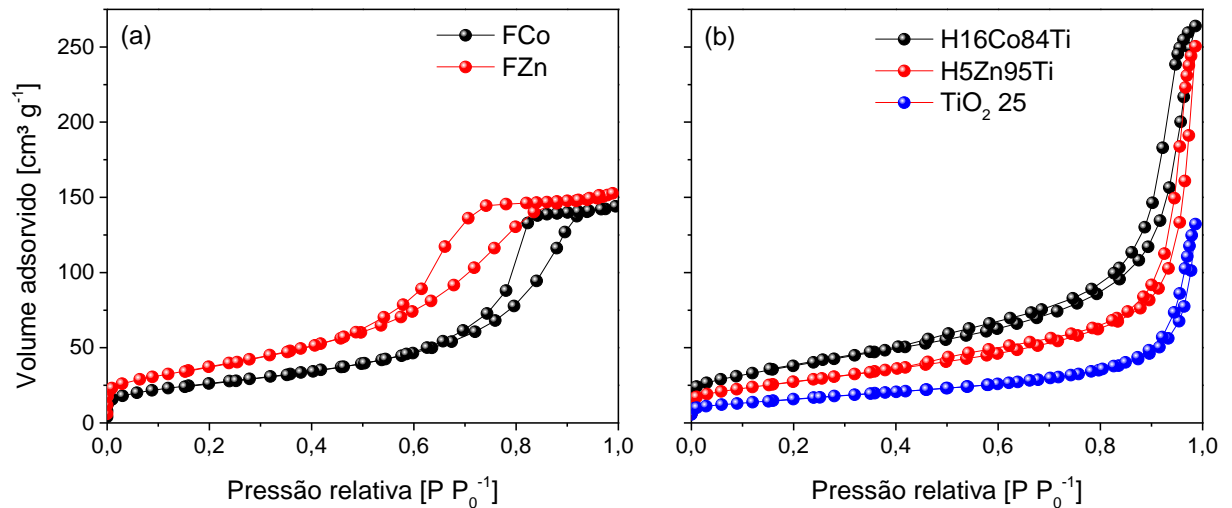
Fonte – Acervo pessoal.

5.1.3 Porosidade e determinação da área superficial específica: Fisissorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti são mostradas na Figura 5.9. As ferritas mostraram isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos,

enquanto que as heteroestruturas mostraram isotermas do tipo II, características de materiais não-porosos (SING, 1982).

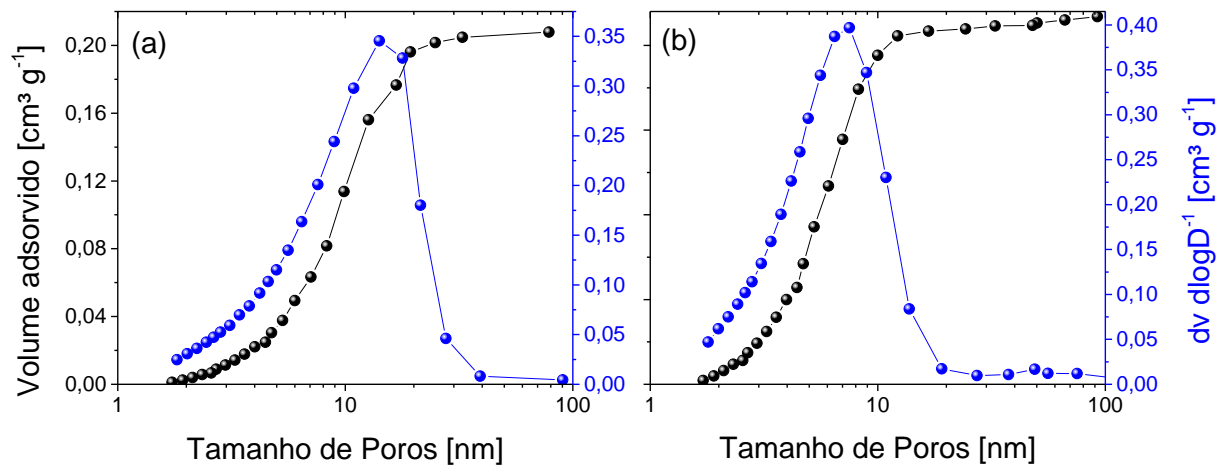
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . (a) ferritas mássicas puras; (b) heteroestruturas e titânia P25.



Fonte – Acervo pessoal.

As curvas de distribuição de tamanho de poros para as ferritas puras estão mostradas na Figura 5.10. Pode ser observada a formação de mesoporos nas partículas das ferritas de Co e Zn, de tamanhos centrados em 14 e 7 nm, respectivamente. Contudo, o volume acumulado nos mesoporos das ferritas são similares ($0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Figura 5.10 – Distribuição de tamanho de poros para as ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.



Fonte – Acervo pessoal.

As áreas das ferritas mássicas puras e das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti obtidas pela equação BET (área superficial específica) e t-plot (área externa e de mesoporos) são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores de S_{BET} e S_{t-plot} (externa e de mesoporos) das ferritas mássicas puras, das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti e da titânia P25.

Catalisador	S_{BET} [$m^2 g^{-1}$]	S_{t-plot} [$m^2 g^{-1}$] (externa)	S_{t-plot} [$m^2 g^{-1}$] (mesoporos)
FCo	95	3	92
FZn	137	8	129
H16Co84Ti	137	-	-
H5Zn95Ti	99	-	-
TiO ₂ P25	57	-	-

Fonte – Acervo pessoal.

A ferrita de Zn apresentou maior área superficial específica (S_{BET}) em relação à ferrita de Co, embora ambas tenham volume de mesoporos similares (Figura 5.10). Isso confirma que o tamanho das partículas da ferrita de Zn é menor que o das partículas da ferrita de Co, como foi verificado pelas imagens de MEV (Figuras 5.4a e 5.4b).

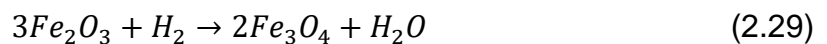
As áreas S_{BET} das heteroestruturas foram maiores que a da titânia P25, o que pode estar associado à coexistência das fases de ferrita e TiO₂. Por outro lado, uma parcela da titânia pode estar se dissolvendo e recristalizando, formando

heteroestruturas com tamanhos de cristalitos de TiO₂ P25 menores (SHI et al., 2012). Essa última hipótese é coerente com os tamanhos de cristalitos das fases anatase e rutilo nas heteroestruturas calculados pelo refinamento de Rietveld (Tabela 5.3), que foram menores em relação às mesmas fases presentes na TiO₂ P25.

5.1.4 Propriedades de oxidação e redução: RTP-H₂

Os perfis de RTP-H₂ das ferritas mássicas puras são apresentados na Figura 5.11. Os perfis de RTP-H₂ de ambas as amostras são amplos e isso poderia ser justificado devido à sobreposição dos processos de redução dos íons Co²⁺, Zn²⁺ e Fe³⁺.

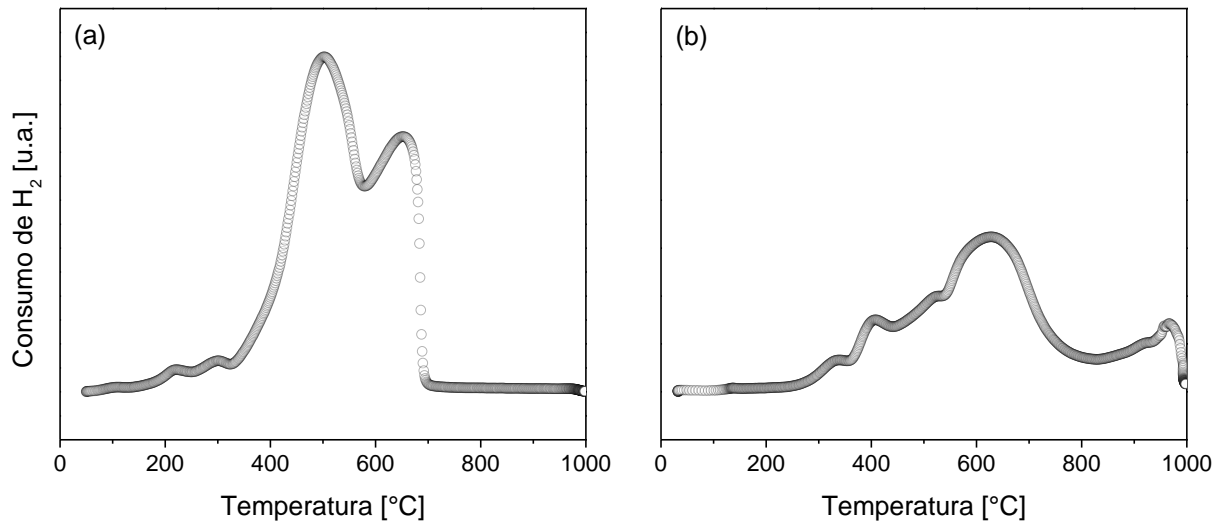
É conhecido que o consumo de H₂ para a redução de Fe³⁺ a Fe⁰ geralmente envolve duas etapas principais: Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (Equação 2.29) e Fe₃O₄ a Fe⁰ (Equação 2.30) (MUNTEANU; ILIEVA; ANDREEVA, 1997).



Nair e Kurian (2017) relataram que a ferrita de Co apresenta dois picos principais de redução com H₂, sendo o primeiro na temperatura de 550 °C devido à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e o segundo em 650 °C devido à redução de Fe₃O₄ a Fe⁰. Além disso, os autores observaram um ombro em aproximadamente 400 °C que pode ser justificado pelo consumo de H₂ que ocorre pela redução de Co³⁺ e Co²⁺.

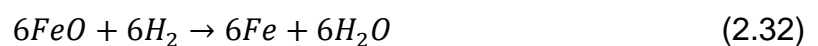
O perfil de RTP-H₂ da ferrita de Co (Figura 5.11a) apresentou dois picos principais de redução em 500 e 650 °C. O primeiro pico pode ser interpretado de acordo com a Equação 2.29 e o segundo pode ser justificado pela Equação 2.30. Outros dois picos menores podem ser notados em 220 e 300 °C, que podem ser atribuídos à redução de espécies de Co³⁺ e Co²⁺ (NAIR; KURIAN, 2017).

Figura 5.11 – Perfis de RTP-H₂ das ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.

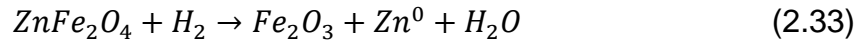


Fonte – Acervo pessoal.

De acordo com Liang, Kang e Xie (2009), a ferrita de Zn apresenta três picos principais de redução na presença de H₂. O primeiro pico refere-se à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄, que ocorre em 400 °C (Equação 2.29), o segundo refere-se à redução de Fe₃O₄ a FeO em 550 °C (Equação 2.31) e, o terceiro pico refere-se à redução de FeO a Fe⁰ que ocorre na temperatura de 650 °C (Equação 2.32)



O perfil de redução da ferrita de Zn (Figura 5.11b) mostra consumo de H₂ de 250 a 800 °C. O pico inicial aparece entre 250 e 360 °C e de acordo com Ren *et al.* (2015), representa a redução da ferrita de Zn a Zn⁰ e Fe₂O₃ (Equação 2.33). Na sequência, os três próximos picos de redução podem ser explicados pelas equações 2.29, 2.31 e 2.32 (LIANG; KANG; XIE, 2009; LIU *et al.*, 2016). Há um pico entre 850 e 1000 °C, que pode ser justificado pela redução de espécies contendo fortes ligações entre os íons Fe³⁺ e Zn²⁺ e o oxigênio, uma vez que a força das ligações metal-oxigênio está relacionada à temperatura de redução (RAGHAVENDER *et al.*, 2015). Além disso, o aparecimento de picos em temperaturas altas indica a contínua redução dos íons metálicos (NAIR; KURIAN, 2017, 2018).

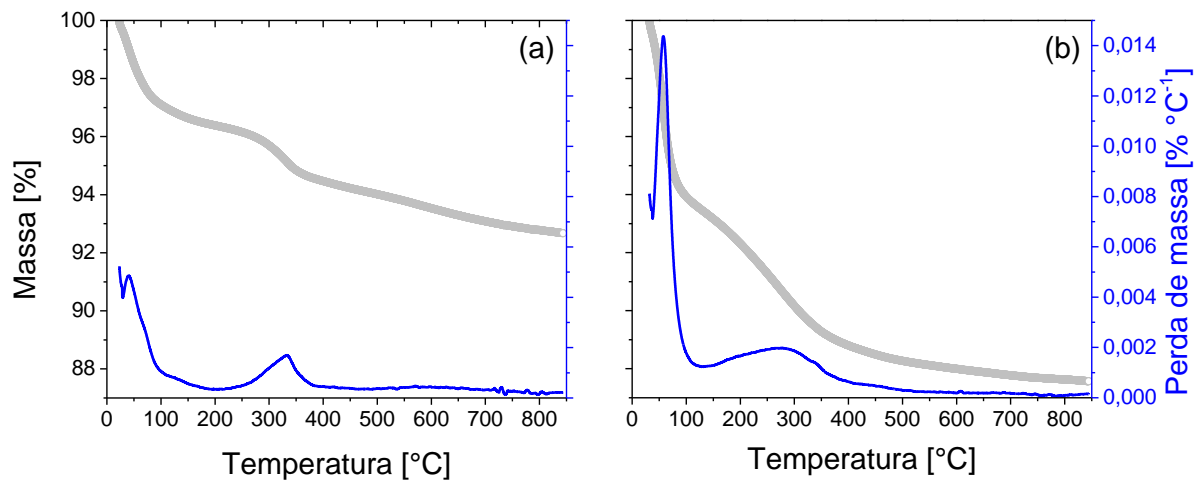


Nota-se na Figura 5.11 que os picos de redução com H_2 na ferrita de Zn são menos intensos que na ferrita de Co, o que indica que houve um consumo de H_2 maior nessa última ferrita. Isso pode ser explicado pela diferença na ocupação dos sítios catalíticos pelos cátions metálicos em ambas as amostras, uma vez que a superfície da estrutura espinélio contém principalmente sítios octaédricos (KURIAN; NAIR, 2015). Na ferrita de Zn, os sítios octaédricos são ocupados pelos íons Fe^{3+} , enquanto que na ferrita de Co, esses sítios são ocupados igualmente pelos íons Fe^{3+} e Co^{2+} . A redução dos íons de cobalto ocorre em temperaturas menores que a redução dos íons de ferro (NAIR; KURIAN, 2017), o que acarreta um consumo de H_2 maior para a ferrita de Co.

5.1.5 Estabilidade térmica: TG

Os perfis termogravimétricos das ferritas mássicas puras são apresentados na Figura 5.12. As perdas de massa das ferritas de Co ou Zn foram de 8% e 13%, respectivamente, de suas massas originais. As ferritas apresentaram uma faixa de perda de massa da temperatura ambiente até 100 °C que pode ser interpretada como eliminação de água adsorvida fisicamente. Outra faixa de perda de massa pode ser observada de 100 a 400 °C (melhor definida no caso da ferrita de Zn), que de acordo com Valenzuela *et al.* (2002), podem ser justificados pela conversão de nitratos férricos residuais à Fe_2O_3 .

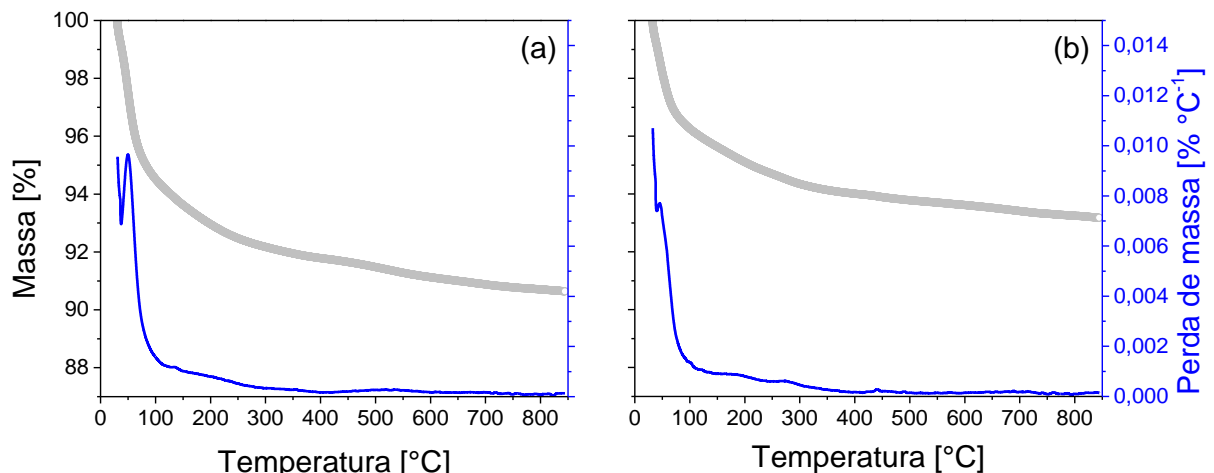
Figura 5.12 – Perfis termogravimétricos das ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.



Fonte – Acervo pessoal.

Os perfis termogravimétricos das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti são apresentados na Figura 5.13. As perdas de massa das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti foram de 10% e 7%, similares às ferritas puras.

Figura 5.13 – Perfis termogravimétricos das heteroestruturas: (a) H16Co84Ti e (b) H5Zn95Ti



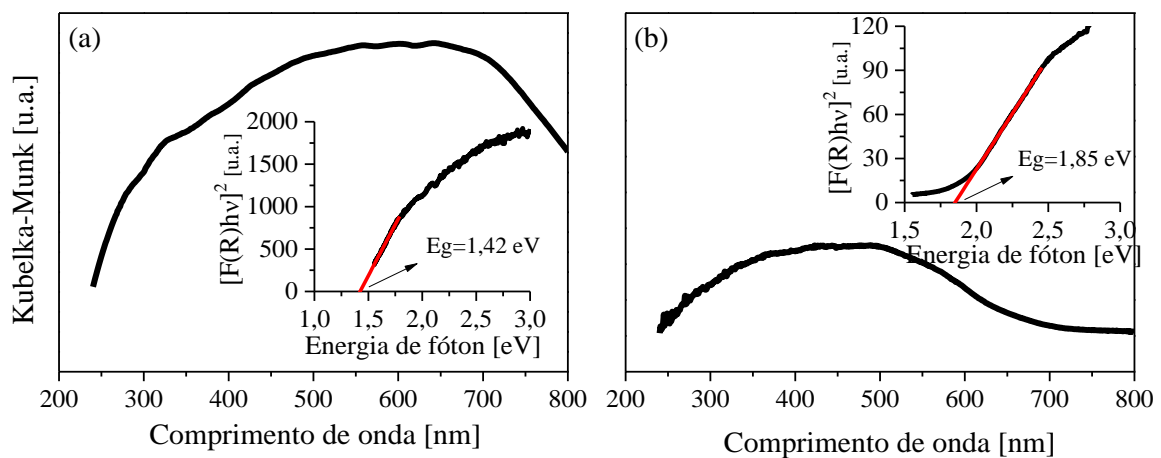
Fonte – Acervo pessoal.

5.1.6 Análise de *band gap*: DRS-UV-Vis

As curvas utilizadas para estimar a energia de *band gap* das ferritas mássicas puras de Co ou Zn e das heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti são apresentadas nas Figuras 5.14 e 5.15, respectivamente. Os valores de *band gap*

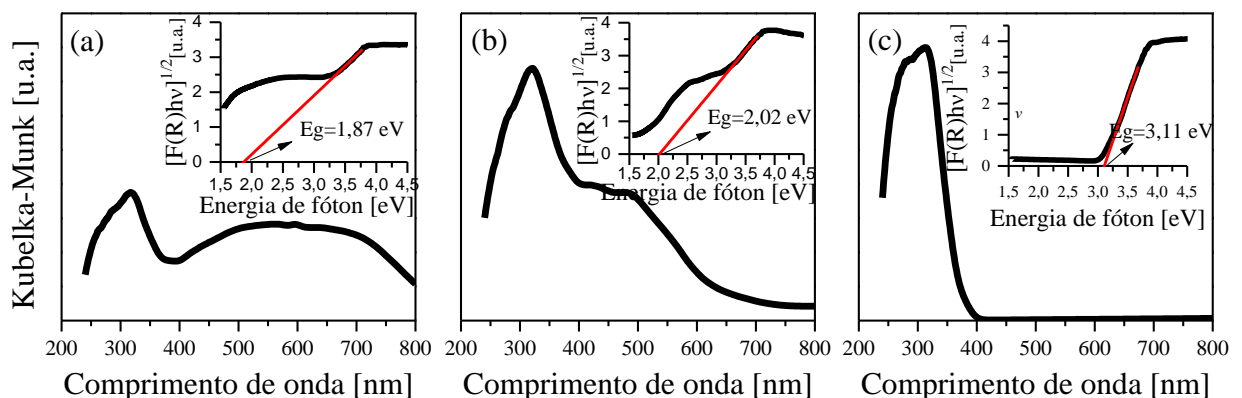
desses catalisadores crescem na ordem: FCo < FZn < H16Co84Ti < H5Zn95Ti. As ferritas apresentam um valor de *band gap* baixo em comparação à titânia P25, o que pode ser vantajoso em processos fotocatalíticos, uma vez que mais fótons podem ser absorvidos pelas heteroestruturas e, conseqüentemente, mais pares elétron-lacuna são gerados sob a mesma irradiação.

Figura 5.14 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis e curvas $[F(R)hv]^2$ em função da energia de fóton para o *band gap* para as ferritas mássicas puras: (a) FCo e (b) FZn.



Fonte – Acervo pessoal.

Figura 5.15 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis e curvas $[F(R)hv]^2$ em função da energia de fóton para o *band gap* para as heteroestruturas e para a titânia P25: (a) H16Co84Ti; (b) H5Zn95Ti e (c) TiO₂ P25.



Fonte – Acervo pessoal.

As ferritas de Co ou Zn apresentaram bandas de absorção entre 230 e 800 nm e entre 230 e 700 nm, respectivamente (Figuras 5.14a e 5.14b). Por outro

lado, a titânia P25 apresentou uma banda de absorção mais estreita entre 230 e 400 nm (Figura 5.15c). Nota-se que as bandas de absorção das heteroestruturas foram estendidas para a região de absorção de comprimentos de onda da luz visível, ou seja, a partir de 400 nm (Figuras 5.15a e 5.15b), devido à presença das ferritas, que apresentam banda de absorção nessa região.

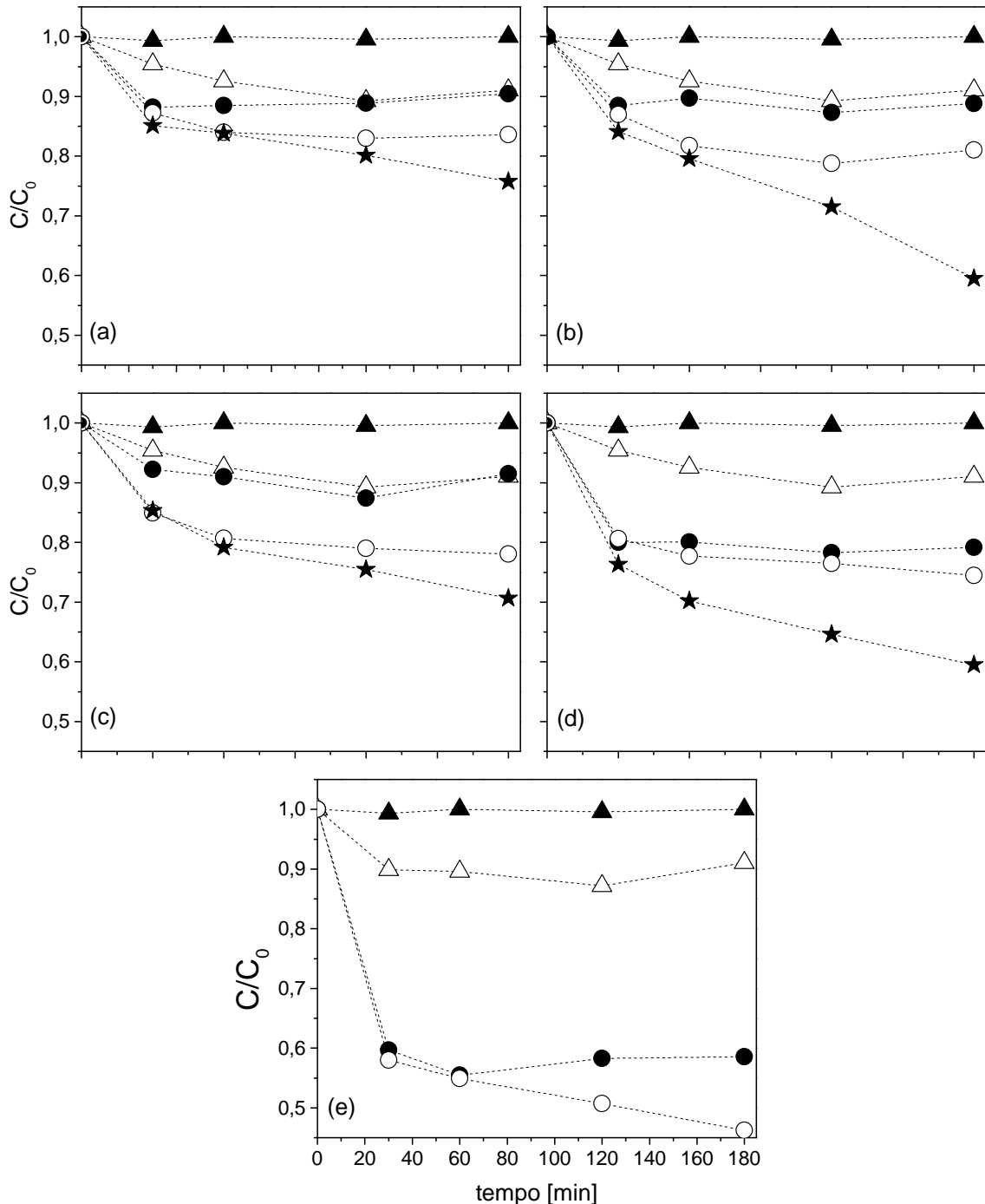
5.1.7 Avaliação fotocatalítica

O comportamento fotocatalítico das amostras foi avaliado por meio da reação de degradação de lignina, avaliando-se a contribuição de diferentes efeitos intermediários individuais, como a fotólise (aplicação somente da luz), homólise (aplicação da luz e H₂O₂) e adsorção (efeito somente do catalisador, no escuro). Além da degradação por meio da fotocatalise, foi avaliado também o efeito da reação foto-Fenton, sendo que não houve a etapa de adsorção antes do início de cada análise. Os resultados desses efeitos, para o caso das ferritas mássicas puras e para as heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti são mostrados na Figura 5.16. Os resultados para a titânia P25 também é mostrado, para comparação.

De acordo com a Figura 5.16, a irradiação de luz UVC não afetou a concentração de lignina, isto é, o efeito da fotólise não foi significativo. Contudo, a irradiação de luz UVC na presença de H₂O₂ promoveu a homólise, levando à redução de aproximadamente 10% da concentração de lignina.

O efeito de adsorção foi similar ao efeito da homólise para os catalisadores, com exceção para a amostra H5Zn95Ti, que apresentou uma redução na concentração de lignina de 20%. Nota-se que para esse catalisador, houve uma degradação total de 25% de lignina após 30 minutos de reação, enquanto que para os demais catalisadores, apenas 15% da concentração inicial de lignina ocorreu no mesmo tempo. Toor *et al.* (2006) relataram que a alta adsorção leva à uma velocidade de degradação inicial maior.

Figura 5.16 – C/C_0 em função do tempo de irradiação para as ferritas mássicas puras, as heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti e para a titânia P25: (a) FCo; (b) FZn; (c) H16Co84Ti; (d) H5Zn95Ti e (e) TiO_2 P25.



(▲) fotólise; (△) homólise; (●) adsorção; (○) fotocatalise; (★) foto-Fenton.
 Fonte – Acervo pessoal.

Para os catalisadores contendo Co, não foi observada uma diferença significativa entre os efeitos de fotocatalise e foto-Fenton na degradação da lignina.

Já para os catalisadores contendo Zn, o efeito da reação foto-Fenton foi mais significativo que a fotocatalise, havendo entre ambos os efeitos uma diferença de 20% e 15% na eficiência de degradação para as reações com FZn e H5Zn95Ti, respectivamente. Esse resultado pode estar relacionado aos perfis de RTP-H₂ das ferritas mássicas (Figura 5.11). É relatado que a atividade catalítica das ferritas que apresentam estrutura espinélio está diretamente relacionada às propriedades redox dos íons metálicos presentes nos sítios octaédricos, já que a superfície da estrutura espinélio contém principalmente sítios octaédricos (KURIAN; NAIR, 2015). Na ferrita de Zn, os sítios octaédricos são ocupados apenas pelos íons Fe³⁺ e dessa forma, o ferro está mais disponível para a reação foto-Fenton.

A área externa ($S_{t\text{-plot}}$) da ferrita de Zn é maior que a da ferrita de Co (Tabela 5.4), o que contribui para uma eficiência de degradação de lignina maior (Figuras 5.16a e 5.16b), uma vez que as reações fotocatalíticas ocorrem preferencialmente na superfície do catalisador. Porém, a heteroestrutura H5Zn95Ti levou a uma eficiência de degradação maior de lignina, mesmo tendo S_{BET} menor que a heteroestrutura H16Co84Ti. Isso pode estar associado à maior fotoatividade da amostra H5Zn95Ti em comprimentos de onda mais próximos à região de absorção UV (Figura 5.15) e, por consequência, uma degradação de lignina maior.

De maneira geral, os catalisadores contendo Zn alcançaram melhores resultados que aqueles contendo Co, alcançando degradação de 40% de lignina para ambas as amostras FZn e H5Zn95Ti. Em comparação à Figura 5.16e, verifica-se que os catalisadores preparados se aproximaram dos resultados fotocatalíticos da TiO₂ P25, a qual levou à degradação de 55% após 3 horas de reação em pH = 3,00, concentração de catalisador de 500 ppm e concentração de H₂O₂ de 977 ppm.

5.1.8 Avaliação das propriedades magnéticas

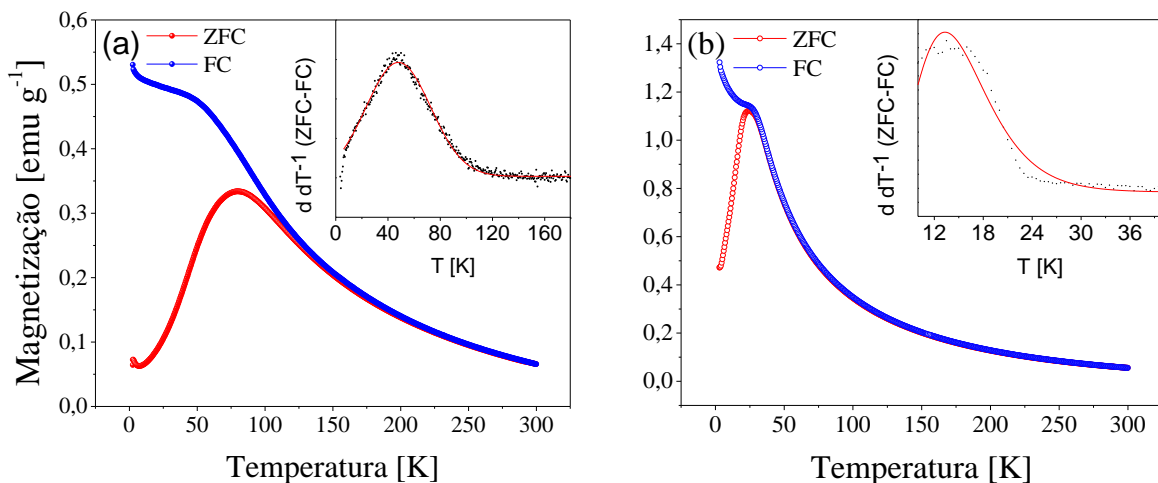
As Figuras 5.17a e 5.17b mostram as medidas de magnetização no modo ZFC (*zero-field-cooling*) e FC (*field-cooling*) em função da temperatura, medidas com a aplicação de um campo magnético de 100 Oe, para as heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti. As heteroestruturas apresentaram comportamento característico de nanopartículas magnéticas, devido à presença das ferritas, uma vez que sendo um material diamagnético, a titânia não apresenta esse perfil de resposta magnética. Os valores da temperatura de bloqueio (T_B) foram calculados por meio da derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC (gráficos inseridos nas Figuras 5.17a

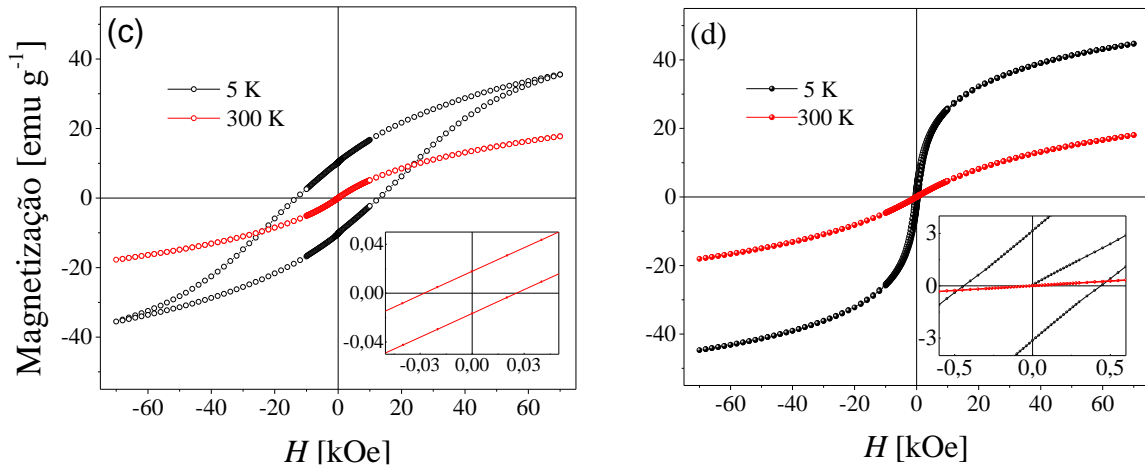
5.17b) e foram de $T_B = 54$ K e $T_B = 15$ K para as amostras H16Co84Ti e H5Zn95Ti, respectivamente.

As Figuras 5.17c e 5.17d mostram as medidas de magnetização em função do campo magnético (-70 kOe $< H < 70$ kOe), realizadas nas temperaturas de 5 e 300 K, para as heteroestruturas H16Co84Ti e H5Zn95Ti. Ambas as ferritas de Co e Zn nas heteroestruturas apresentaram características superparamagnéticas, como a ausência de histerese para temperaturas maiores que T_B (CARVALHO et al., 2016; DA COSTA, 2015). Nota-se que na temperatura de 5 K, a amostra H16Co84Ti exibiu histerese com campo coercivo (H_c) de a 14 kOe e magnetização remanescente (M_R) de 11 emu g^{-1} . Já para a amostra H5Zn95Ti, esses valores são bem menores.

As curvas de magnetização a 300 K são semelhantes para ambas as heteroestruturas, porém, as propriedades M_R e H_c se mostraram mais dependentes da temperatura na amostra H16Co84Ti, sendo que foram reduzidas significativamente com o aumento da temperatura para 300 K. Esse comportamento pode ser explicado pela anisotropia magnética alta que caracteriza a ferrita de Co (CARVALHO et al., 2016), o que leva esse material a ser classificado como magneticamente duro (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Figura 5.17 – Curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético para as heteroestruturas: (a e c) H16Co84Ti e (b e d) H5Zn95Ti.

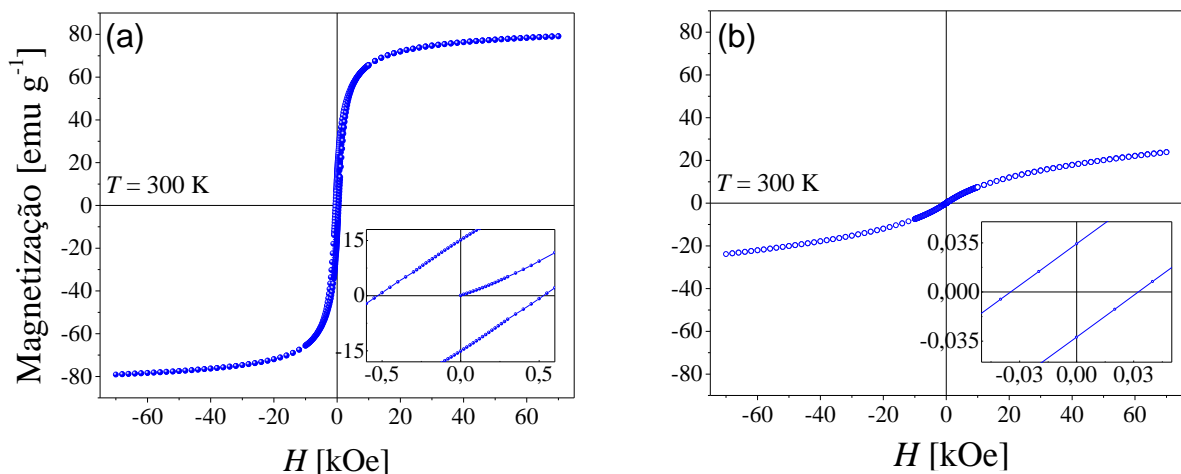




Fonte – Acervo pessoal.

As Figuras 5.18a e 5.18b apresentam as medidas de magnetização em função do campo magnético ($-70 \text{ kOe} < H < 70 \text{ kOe}$), realizadas na temperatura de 300 K, para as ferritas mássicas puras FCo e FZn. Nota-se que houve uma mudança nas propriedades magnéticas da ferrita de Co que compõe a heteroestrutura (Figura 5.17c), em comparação com a mesma ferrita pura (Figura 5.18a), porém, o mesmo não ocorreu com as amostras contendo Zn (Figuras 5.17d e 5.18b).

Figura 5.18 – Curvas de magnetização em função do campo magnético para as ferritas mássicas puras: (a) FCo; (b) FZn.



Fonte – Acervo pessoal.

As fotos da recuperação dos fotocatalisadores FCo, FZn, H5Zn95Ti e H16Co84Ti com a aplicação externa de um imã estão representadas na Figura A.1.

5.2 Heteroestruturas TiO₂/ZnFe₂O₄ – Caracterização e avaliação fotocatalítica

Nessa seção, serão apresentados os resultados referentes à caracterização e avaliação dos catalisadores descritos na Tabela 5.5. Essas amostras foram escolhidas para a continuidade do trabalho em decorrência da heteroestrutura H5Zn95Ti ter apresentado o desempenho fotocatalítico melhor dentre os catalisadores da seção 5.1. As reações fotocatalíticas foram realizadas em um sistema em batelada com agitação em *shaker* (Figura 4.2) e o objetivo foi verificar a influência da composição da heteroestrutura de TiO₂ e ZnFe₂O₄ na eficiência de degradação de lignina.

Tabela 5.5 – Heteroestruturas de Zn.

Descrição	Nomenclatura (nominal)
Heteroestrutura de TiO ₂ (90% m m ⁻¹) e ZnFe ₂ O ₄ (10% m m ⁻¹)	H10Zn90Ti
Heteroestrutura de TiO ₂ (70% m m ⁻¹) e ZnFe ₂ O ₄ (30% m m ⁻¹)	H30Zn70Ti

Fonte – Acervo pessoal.

5.2.1 Análise elementar: ICP/OES

A determinação analítica por ICP/OES de Zn e Fe nas heteroestruturas de Zn são apresentados na Tabela 5.6. Os resultados mostraram que a porcentagem mássica experimental de ferrita foi de 2,4% e 7,8% nas amostras H10Zn90Ti e H30Zn70Ti, respectivamente, as que serão renomeadas (Tabela 5.6), sendo essa nomenclatura utilizada na continuação do trabalho.

Tabela 5.6 – Análise elementar por ICP/OES das heteroestruturas de Zn.

Nomenclatura (nominal)	(%m m ⁻¹) Zn/ Fe	ICP/OES (%m m ⁻¹) Zn/ Fe (experimental)	Nomenclatura
H10Zn90Ti	2,71/ 4,63	0,65/ 3,69	H2Zn98Ti
H30Zn70Ti	8,14/ 13,90	2,12/ 11,57	H8Zn92Ti

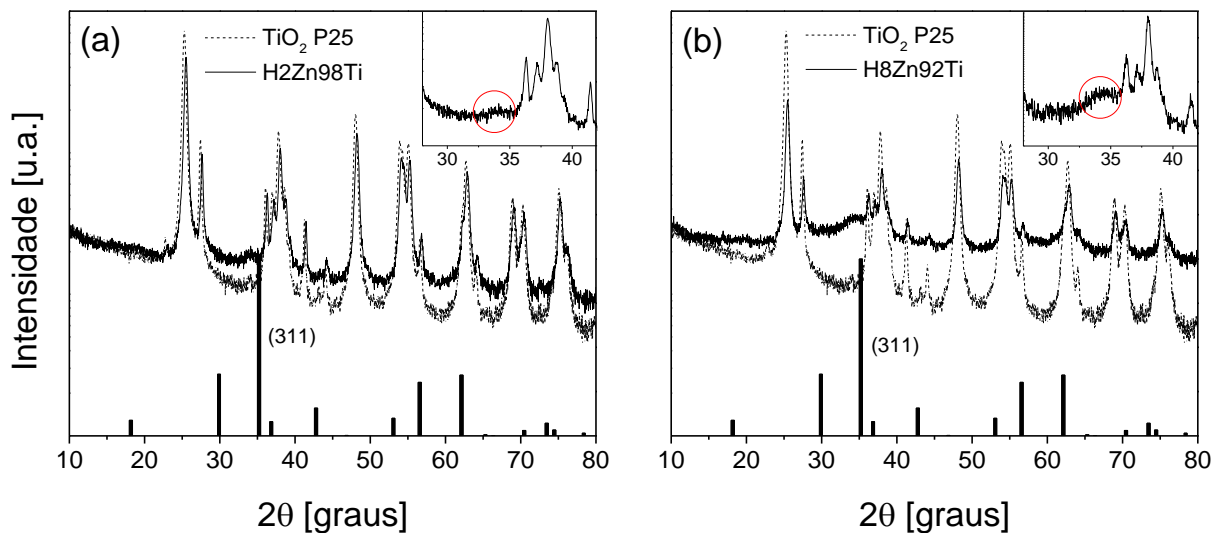
Fonte – Acervo pessoal.

Assim como para a amostra H5Zn95Ti, a diferença entre os valores nominal e experimental para essas heteroestruturas de Zn poderia indicar a formação de fases secundárias, como o titanato de zinco, hipótese cuja confirmação dependeria da análise de TPR-H₂.

5.2.2 Formação de fases: DRX e refinamento de Rietveld

Os difratogramas de raios X das heteroestruturas de Zn são apresentados na Figura 5.19, e são similares ao da amostra H5Zn95Ti (Figura 5.2). A carta cristalográfica [ICSD 79-1150] também é mostrada na Figura 5.19, para comparação. O pico de difração principal característico da ferrita de Zn (pico em 2θ igual a 35° - plano (311)) foi identificado nas heteroestruturas, porém, com baixa intensidade (ampliações inseridas em cada figura), sendo que é mais notável na amostra H8Zn92Ti, como esperado e de acordo com as quantidades de ferrita nas heteroestruturas, como identificado pela análise de ICP/OES.

Figura 5.19 – DRX das heteroestruturas: (a) H2Zn98Ti e (b) H8Zn92Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

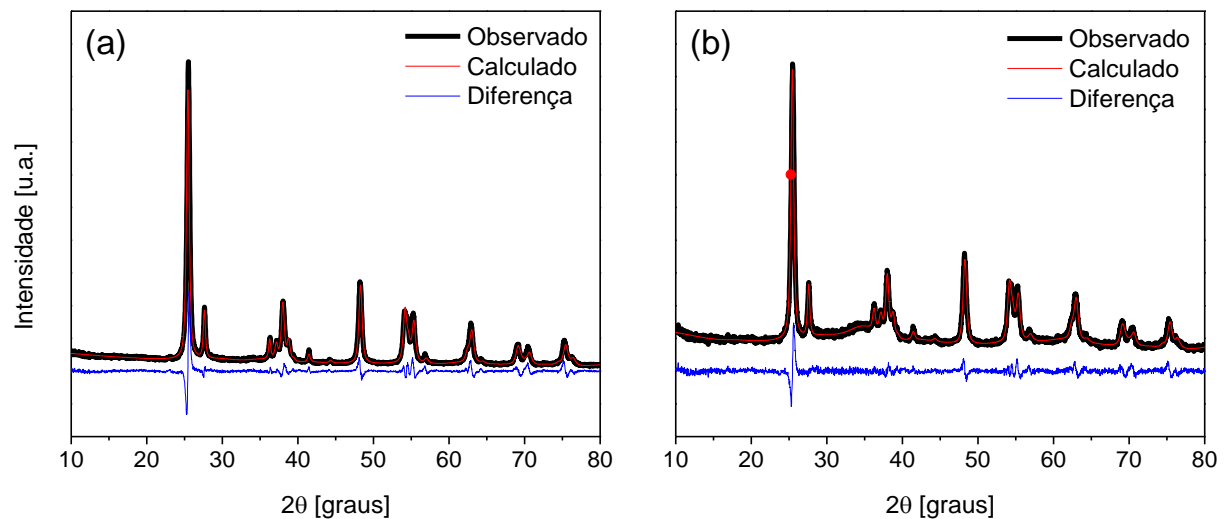
Os parâmetros de cela e tamanhos de cristalito das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti obtidos por refinamento de Rietveld dos DRX são mostrados na Tabela 5.7. Os parâmetros χ^2 e R_{WP} evidenciam que os difratogramas de raios X calculados e observados são coincidentes (Figura 5.20), o que mostra que o refinamento realizado foi satisfatório (LOUËR, 1996).

Tabela 5.7– Composição mássica, tamanho de cristalito e parâmetros de rede calculados por refinamento de Rietveld dos DRX das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.

Nomenclatura (experimental)	Fase	Fase [%m m ⁻¹]	Parâmetro de cela [nm]			S _{BET} [m ² g ⁻¹]	x ²	R _{wp} [%]
			a	b	c			
	ZnFe ₂ O ₄	10	0,8533	0,8533	0,8533			
H2Zn98Ti	Anatase	75	0,3774	0,3774	0,9484	89	6,61	12,84
	Rutilo	15	0,4574	0,4574	0,2953			
	ZnFe ₂ O ₄	11	0,8540	0,8540	0,8540			
H5Zn95Ti	Anatase	64	0,3795	0,3795	0,9524	99	3,71	6,20
	Rutilo	25	0,4607	0,4607	0,2965			
	ZnFe ₂ O ₄	36	0,8575	0,8575	0,8575			
H8Zn92Ti	Anatase	53	0,3776	0,3776	0,9487	109	3,72	6,76
	Rutilo	11	0,4578	0,4578	0,2954			

Fonte – Acervo pessoal.

Figura 5.20 – Refinamento de Rietveld do DRX das heteroestruturas: (a) H2Zn98Ti e (b) H8Zn92Ti.

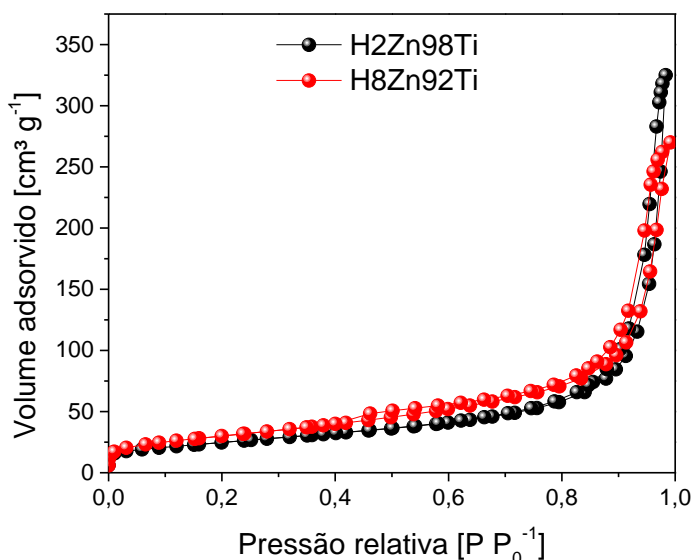


Fonte – Acervo pessoal.

5.2.3 Porosidade e determinação da área superficial específica: Fisissorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti são mostradas na Figura 5.21. As amostras mostram isotermas do tipo II, características de materiais não-porosos (SING, 1982).

Figura 5.21 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.



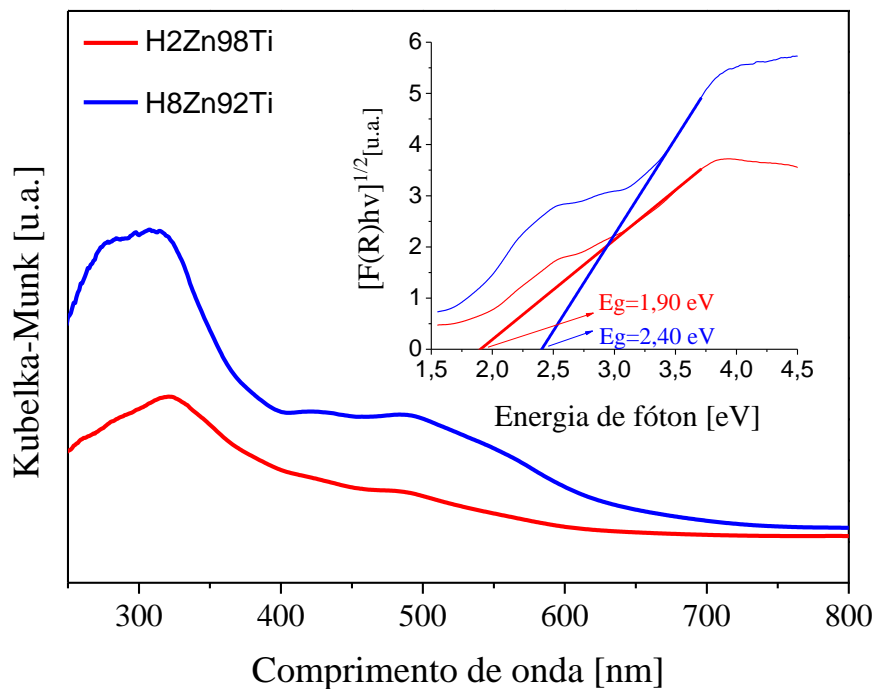
Fonte – Acervo pessoal.

As áreas das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti obtidas pela equação BET (Tabela 5.7) foram maiores que a área da titânia P25, da mesma forma que ocorreu para a amostra H5Zn95Ti (Tabela 5.3). Além disso, nota-se os valores das áreas S_{BET} das três heteroestruturas contendo Zn cresceram em função do aumento do conteúdo de ferrita.

5.2.4 Análise de *band gap*: DRS-UV-Vis

As curvas utilizadas para estimar a energia de *band gap* das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti são apresentadas na Figura 5.22. Os valores de *band gap* dos catalisadores contendo Zn cresceram na ordem: FZn < H2Zn98Ti < H5Zn95Ti < H8Zn92Ti. Assim como para a amostra H5Zn95Ti, as bandas de absorção das heteroestruturas foram extendidas para a região de absorção de comprimentos de onda da luz visível, devido à presença da ferrita de Zn.

Figura 5.22 – Espectros de reflectância difusa UV-Vis e curvas $[F(R)hv]^2$ em função da energia de fóton para o *band gap* para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.



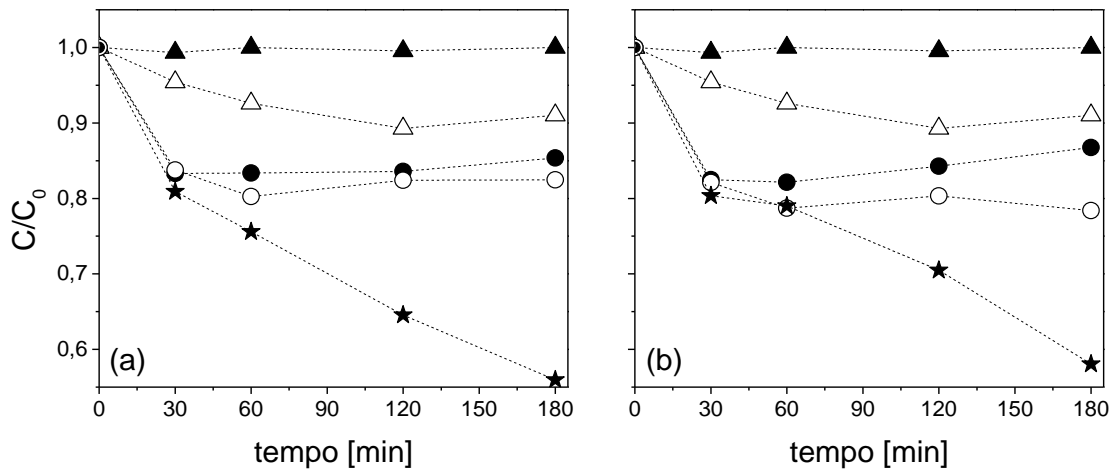
Fonte – Acervo pessoal.

5.2.5 Avaliação fotocatalítica

Os resultados de fotólise, homólise, fotocatalise e foto-Fenton na degradação da lignina, para o caso das heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti estão apresentados na Figura 5.23.

Os efeitos de adsorção e fotocatalise foram semelhantes aos da amostra H5Zn95Ti (Figura 5.16). De maneira geral, as heteroestruturas contendo Zn demonstraram um comportamento fotocatalítico similar, sendo que a amostra H2Zn98Ti levou à eficiência de degradação de 44% de lignina após 3 horas de reação, em $p = 3,00$, concentração de catalisador de 500 ppm e concentração de H_2O_2 de 977 ppm.

Figura 5.23 – C/C_0 em função do tempo de irradiação para as heteroestruturas: (a) H2Zn98Ti e (b) H8Zn92Ti.



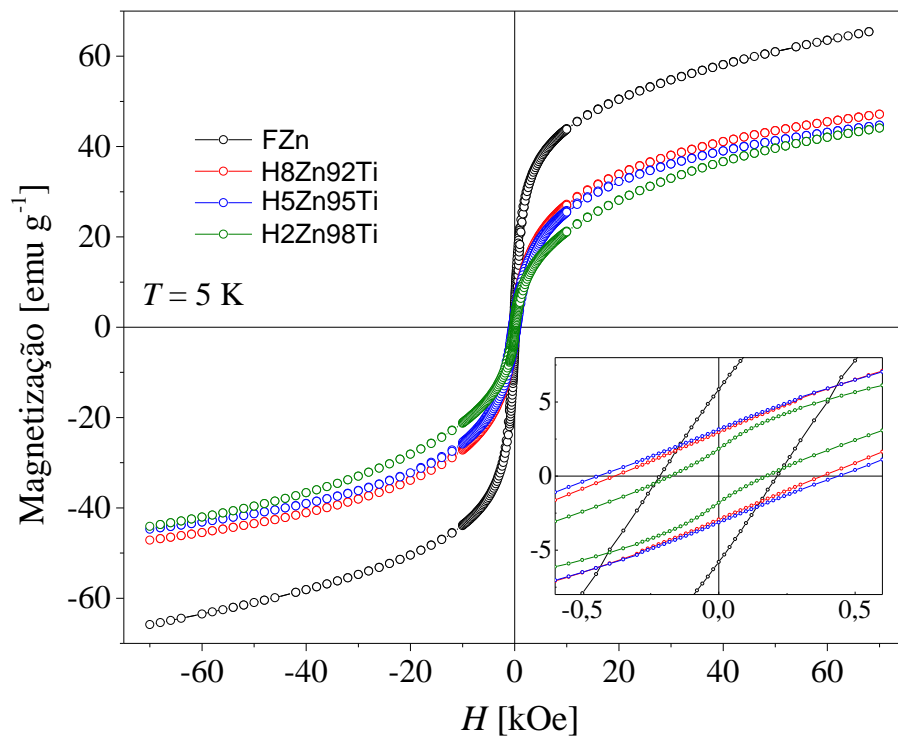
(▲) fotólise; (△) homólise; (●) adsorção; (○) fotocatalise; (★) foto-Fenton.
 Fonte – Acervo pessoal.

É interessante notar que a amostra H2Zn98Ti é a que apresenta a menor S_{BET} entre as heteroestruturas contendo Zn (Tabela 5.7) e apresenta a eficiência de degradação melhor, apesar das reações fotocatalíticas ocorrerem preferencialmente na superfície do catalisador. Isso pode ser estar relacionado ao valor de *band gap* dessa amostra, que é inferior aos valores de *band gap* das demais heteroestruturas e que, por consequência, leva à uma fotoatividade maior para esse catalisador.

5.2.6 Avaliação das propriedades magnéticas

As Figuras 5.24 e 5.25 mostram as medidas de magnetização em função do campo magnético ($-70 \text{ kOe} < H < 70 \text{ kOe}$), realizadas nas temperaturas de 5 e 300 K, para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti. Assim como para H5Zn95Ti, observa-se um comportamento típico de nanopartículas magnéticas com características superparamagnéticas em ambas as amostras.

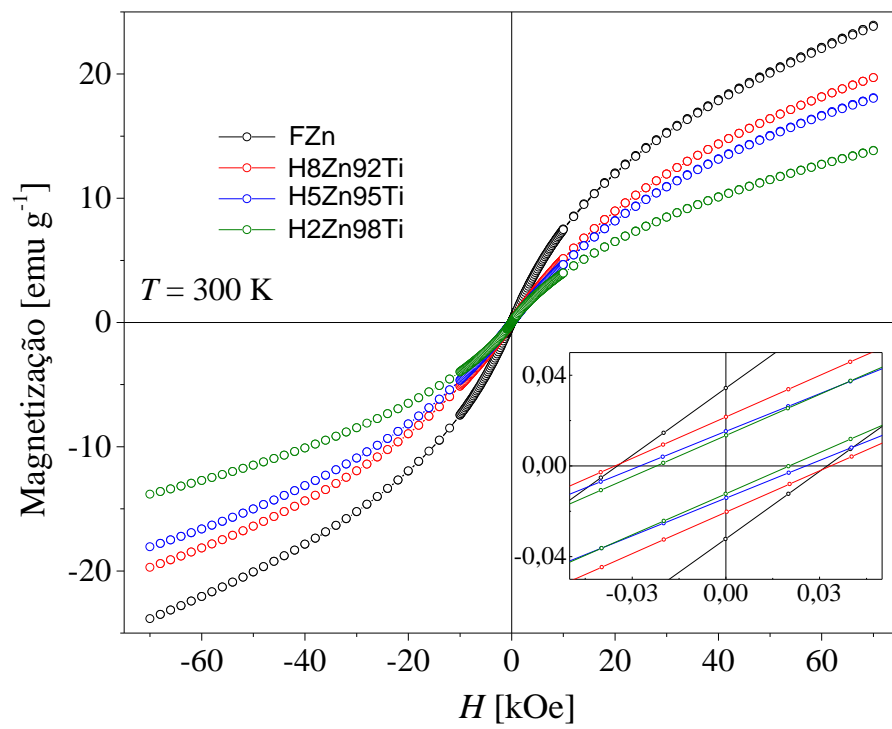
Figura 5.24 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, em $T = 5$ K, para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

Para a temperatura de 300 K, as amostras apresentaram valores de magnetização máxima menores que a 5 K, porém não muito distintos, devido ao valor baixo de temperatura de bloqueio (T_B) que apresentam (Figura 5.17b). Além disso, nota-se que há uma coerência entre as curvas de acordo com o conteúdo de ferrita nas heteroestruturas.

Figura 5.25 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, em $T = 300$ K, para as heteroestruturas H2Zn98Ti e H8Zn92Ti.



Fonte – Acervo pessoal.

5.3 Ferritas mássicas dopadas com Co ou Zn – Caracterização e avaliação fotocatalítica

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes à caracterização e avaliação dos catalisadores descritos na Tabela 5.8. As reações fotocatalíticas foram realizadas em um sistema em batelada com agitação em *shaker* (Figura 4.2) e o objetivo foi verificar a dopagem das ferritas de Co ou Zn, além de analisar a diferença na eficiência de degradação da lignina devido à influência do metal Co ou Zn utilizado na dopagem.

Tabela 5.8 – Ferritas mássicas dopadas.

Descrição	Nomenclatura
Ferrita mássica de cobalto dopada com zinco	F _{Co} /Zn
Ferrita mássica de zinco dopada com cobalto	F _{Zn} /Co

Fonte – Acervo pessoal.

5.3.1 Análise elementar: ICP/OES

A determinação analítica por ICP/OES de Co e Zn nas ferritas dopadas são apresentados na Tabela 5.9. Os resultados confirmaram que as porcentagens mássicas de Co ou Zn foram próximas aos seus valores nominais.

Tabela 5.9 – Análise elementar por ICP/OES das ferritas mássicas dopadas.

Nomenclatura	(%m m ⁻¹) Nominal		ICP/OES (%m m ⁻¹) Experimental	
	Co	Zn	Co	Zn
F _{Co} /Zn	-	2,78	-	2,58
F _{Zn} /Co	2,44	-	2,21	-

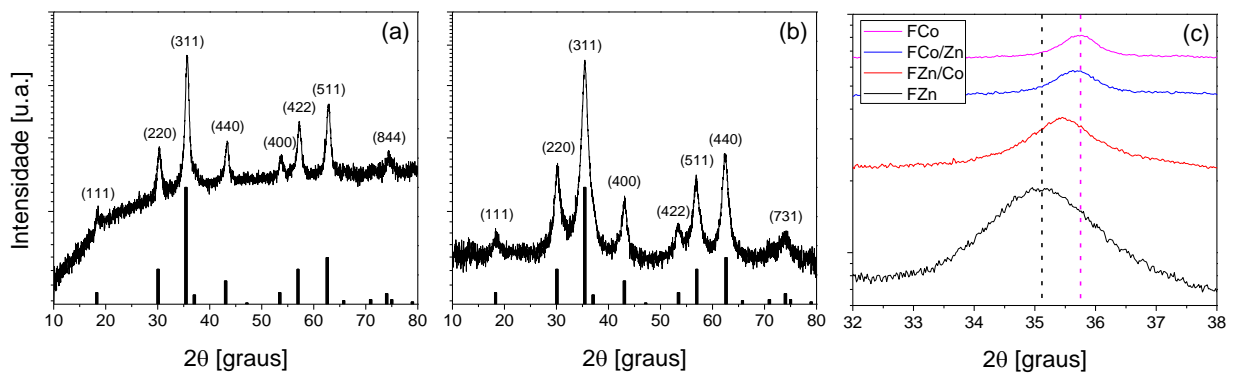
Fonte – Acervo pessoal.

5.3.2 Formação de fases: DRX e refinamento de Rietveld

Os difratogramas de raios X das ferritas mássicas dopadas são mostrados na Figura 5.26. Assim como as ferritas puras (Tabela 5.3), ambas as ferritas dopadas apresentaram simetria cúbica (Tabela 5.10), atribuída à estrutura espinélio e, nenhuma fase secundária. Os picos de difração em 2θ das amostras F_{Co}/Zn e F_{Zn}/Co estão de acordo com [ICSD 22-1086] e [ICSD 79-1150], respectivamente, confirmando a formação de fases puras e cristalinas das ferritas de

Co ou Zn. Além disso, nota-se com evidência maior (Figura 5.26c) um desvio para ângulo menor do pico de difração no plano (311) de [ICSD 22-1086] na amostra FCo/Zn e para ângulo maior do pico de difração no plano (311) de [ICSD 79-1150] na amostra FZn/Co, o que está associado à mudança nos parâmetros de cela das ferritas dopadas em relação às ferritas puras (SUNDARARAJAN et al., 2017).

Figura 5.26 – DRX das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn; (b) FZn/Co e (c) Ampliação de (a) e (b).



Fonte – Acervo pessoal.

Os parâmetros de cela e tamanhos de cristalito das ferritas mássicas dopadas obtidos por refinamento de Rietveld são mostrados na Tabela 5.10. Os parâmetros χ^2 e R_{WP} evidenciam que os difratogramas de raios X calculados e observados são coincidentes (Figura 5.27), o que mostra que o refinamento realizado foi satisfatório (LOUËR, 1996). Comparando-se as Tabelas 5.3 e 5.10, nota-se um aumento do parâmetro de cela de 0,8355 nm para 0,8367 nm na amostra FCo/Zn e uma diminuição de 0,8481 nm para 0,8415 nm na amostra FZn/Co. Essas mudanças podem ser justificadas pela substituição de Co^{2+} por Zn^{2+} na amostra FCo/Zn e de Zn^{2+} por Co^{2+} na amostra FZn/Co (HASSADEE; JUTAROSAGA; ONREABROY, 2012; SUNDARARAJAN et al., 2017), devido à diferença entre os raios dos íons Co^{2+} (0,072 nm) e Zn^{2+} (0,074 nm) (SHANNON, 1976).

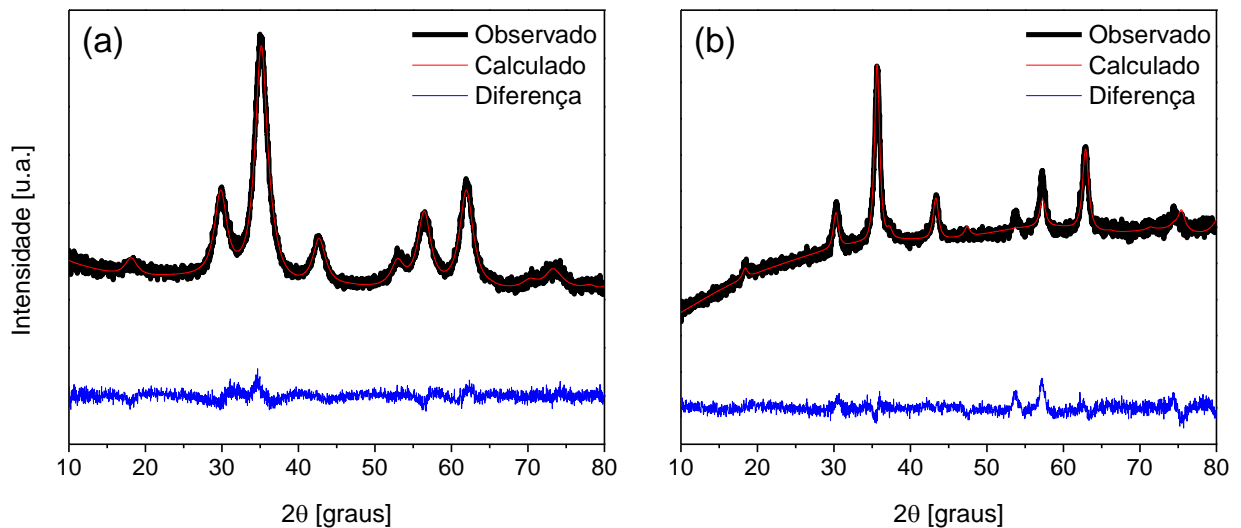
Tabela 5.10 – Resultados do refinamento de Rietveld do DRX das ferritas mássicas dopadas.

Nomenclatura	Fase	Fase [%m m ⁻¹]	Tamanho de cristalito [nm]	Parâmetro de cela [nm]			x ²	R _{wp} [%]
				a	b	c		
FCo/Zn	CoFe ₂ O ₄	100	8,4*	0,8367	0,8367	0,8367	3,15	2,95
FZn/Co	ZnFe ₂ O ₄	100	5,1*	0,8415	0,8415	0,8415	2,68	2,85

* Calculado por meio da equação de Scherrer (CULLITY, 1967).

Fonte – Acervo pessoal.

Figura 5.27– Refinamento de Rietveld dos DRX das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.

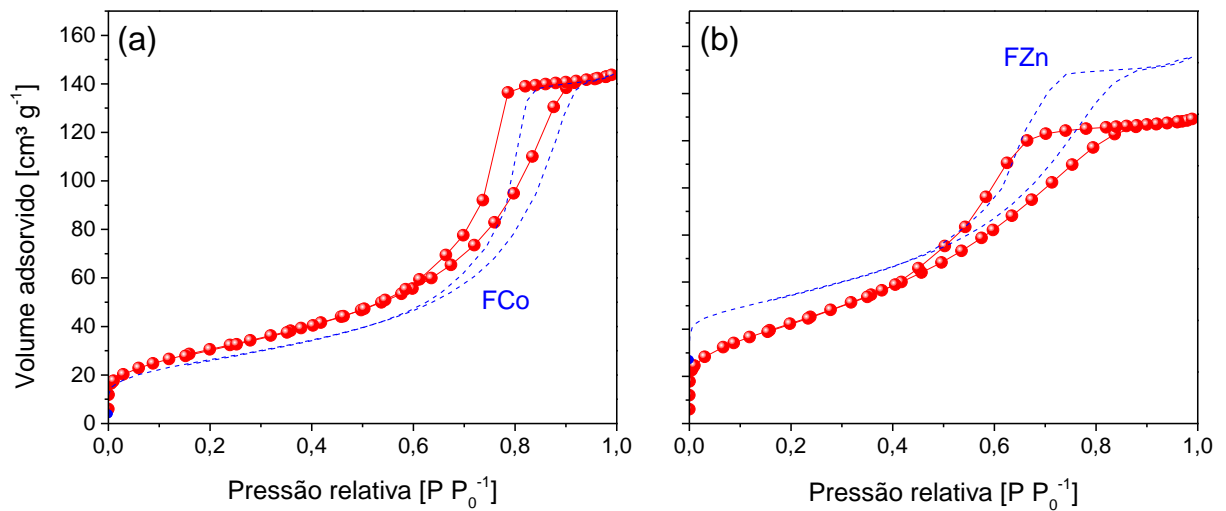


Fonte – Acervo pessoal.

5.3.3 Porosidade e determinação da área superficial específica: Fisissorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das ferritas mássicas dopadas são apresentadas na Figura 5.28 e mostram isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos (SING, 1982), assim como as ferritas puras (Figura 5.9).

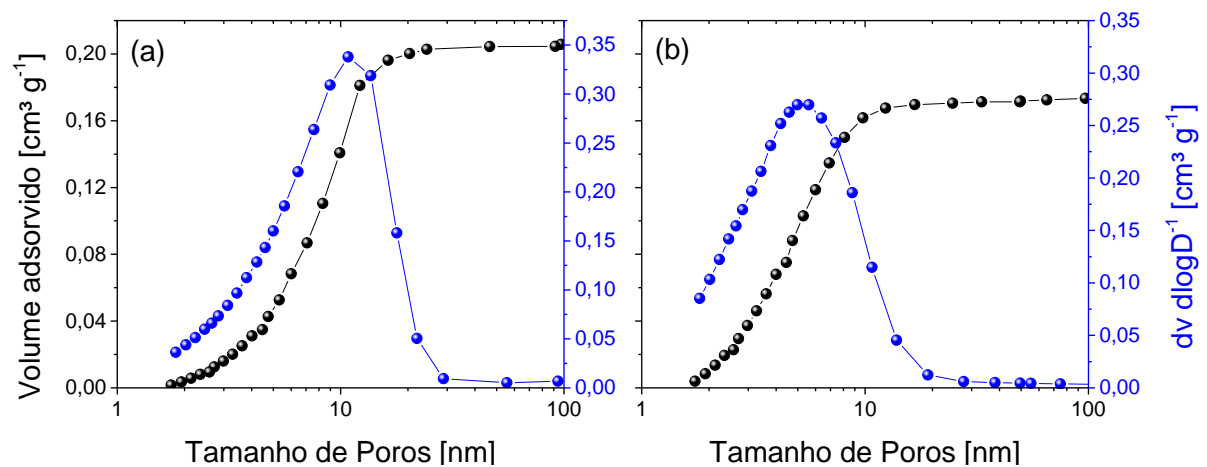
Figura 5.28 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.



Fonte – Acervo pessoal.

As curvas de distribuição de tamanho de poros para as ferritas mássicas dopadas estão mostradas na Figura 5.29. Pode ser observada a formação de mesoporos nas partículas das amostras FCo/Zn e FZn/Co, com tamanhos médios de 11 e 5 nm, respectivamente. Esses valores são menores do que aqueles obtidos para as ferritas puras (Figura 5.10), o que explica o deslocamento da histerese para pressões menores nas isotermas de ambas as amostras (Figura 5.28).

Figura 5.29 – Distribuição de tamanho de poros para as ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.



Fonte – Acervo pessoal.

As áreas das ferritas mássicas dopadas obtidas pela equação BET (área superficial específica) e t-plot (área externa e de mesoporos) são apresentadas na Tabela 5.11. A amostra FCo/Zn apresentou valor de S_{BET} maior em relação à ferrita pura de Co (Tabela 5.4), com volumes de mesoporos similares, o que indica a diminuição do tamanho das partículas (Tabela 5.10). O aumento de S_{BET} após a dopagem de ferritas têm sido reportado e justificado pela inibição do crescimento das partículas (REHMAN; YUSOFF; ALIAS, 2015). As áreas externa e de mesoporos também foram maiores em relação à ferrita pura de Co.

Tabela 5.11– Valores de S_{BET} e $S_{t\text{-plot}}$ (externa e de mesoporos) das ferritas mássicas dopadas.

Nomenclatura	S_{BET} [$m^2 g^{-1}$]	$S_{t\text{-plot}}$ [$m^2 g^{-1}$] (externa)	$S_{t\text{-plot}}$ [$m^2 g^{-1}$] (mesoporos)
FCo/Zn	111	4	107
FZn/Co	157	5	152

Fonte – Acervo pessoal.

Contudo, a amostra FZn/Co apresentou uma redução da área externa em relação à ferrita de Zn pura, apesar do aumento de S_{BET} após a dopagem, o que está relacionado ao aumento do tamanho das partículas (Tabela 5.10). O aumento na área superficial com a diminuição do tamanho de partícula ocorre somente quando as forças eletrostáticas de interações são insignificantes, de modo que a tendência de aglomeração é minimizada (NAIR; KURIAN, 2017).

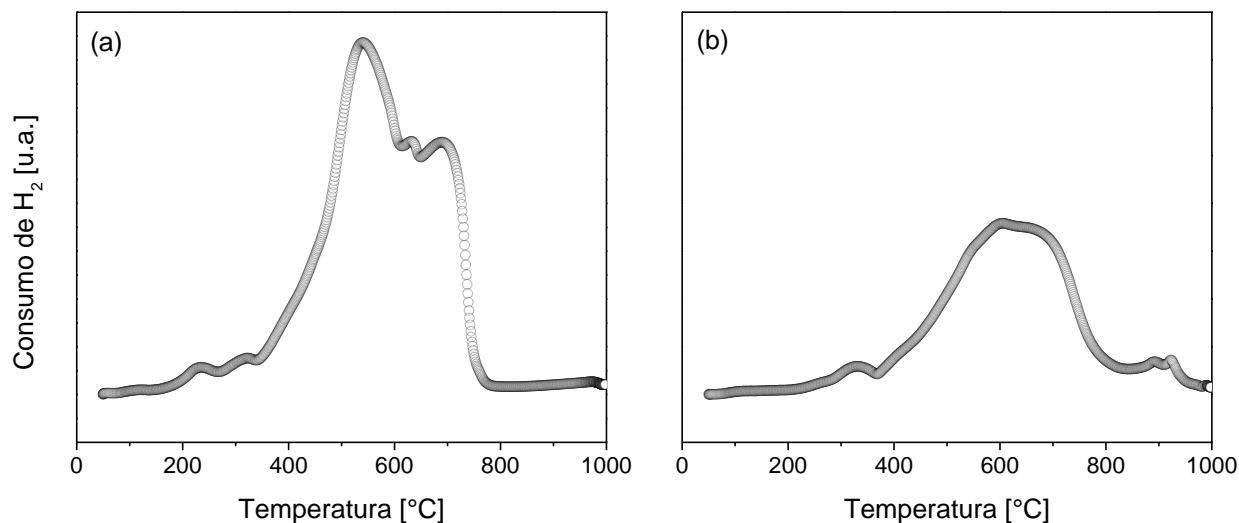
5.3.4 Propriedades de oxidação e redução: RTP-H₂

Os perfis de RTP-H₂ das ferritas mássicas dopadas são apresentados na Figura 5.30. Nota-se um deslocamento dos dois picos principais de redução para temperaturas maiores (540 e 693 °C) na amostra FCo/Zn (Figura 5.30a), em relação à amostra FCo (Figura 5.11a), o que indica que a dopagem com Zn aumentou a temperatura de redução da ferrita de Co, ou seja, tornou mais forte as ligações metal-oxigênio na estrutura espinélio (NAIR; KURIAN, 2018; RAGHAVENDER et al., 2015).

A dopagem com Zn alterou as propriedades redox da ferrita de Co, o que pode estar relacionado às modificações da estrutura espinélio, como a diminuição do ângulo de inversão (RAGHAVENDER et al., 2015). Nota-se um aumento na intensidade do pico referente à redução Fe³⁺/Fe²⁺, que pode ser explicado pela

ocupação de mais sítios octaédricos pelos íons Fe^{3+} (NAIR; KURIAN, 2017), além do aparecimento de um pico na temperatura de 630 °C, indicando que pode estar ocorrendo a redução de Fe_3O_4 a FeO (Equação 2.31), anteriormente à redução a Fe^0 (Equação 2.32).

Figura 5.30 – Perfis de TPR- H_2 das ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.



Fonte – Acervo pessoal.

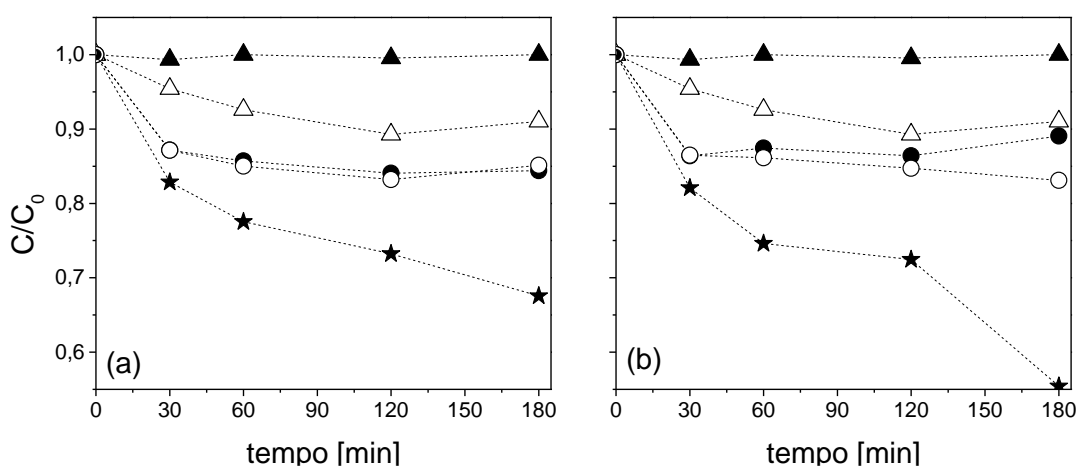
Comparando-se os perfis de RTP- H_2 das amostras FZn/Co (Figura 5.30b) e FZn (Figura 5.11b), nota-se que o pico referente à redução de espécies contendo fortes ligações metal-oxigênio se tornou menos intenso e foi deslocado para uma faixa de temperatura menor na amostra dopada (entre 830 e 960 °C), indicando que a dopagem com Co levou ao aumento da redutibilidade da ferrita de Zn (NAIR; KURIAN, 2017). Além disso, o pico de redução atribuído à redução de Fe^{3+} diminuiu em intensidade, o que indica que houve a substituição dos íons Fe^{3+} por Co^{2+} nos sítios octaédricos (LIU et al., 2016), confirmando a dopagem da ferrita de Zn com Co.

5.3.5 Avaliação fotocatalítica

Os resultados dos efeitos fotólise, homólise, fotocátalise e foto-Fenton na degradação da lignina, para o caso das ferritas mássicas dopadas, são mostrados na Figura 5.31. O efeito de adsorção foi similar ao efeito da homólise para ambas as amostras. Comparando-se as Figuras 5.31, 5.16a e 5.16b, nota-se que as ferritas dopadas alcançaram resultados melhores que as ferritas puras, possivelmente devido

ao aumento da S_{BET} que foi verificado após a dopagem das ferritas (Tabela 5.11). Além disso, mesmo após a dopagem, ambas as ferritas mantiveram estrutura cúbica (Tabela 5.10), o que não afetou a eficiência de degradação de lignina, uma vez que a eficiência catalítica de ferritas está relacionada à habilidade dos cátions metálicos migrarem entre os sítios catalíticos sem alterar a estrutura cristalina (NAIR; KURIAN, 2017).

Figura 5.31 – C/C_0 em função do tempo de irradiação para as ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.



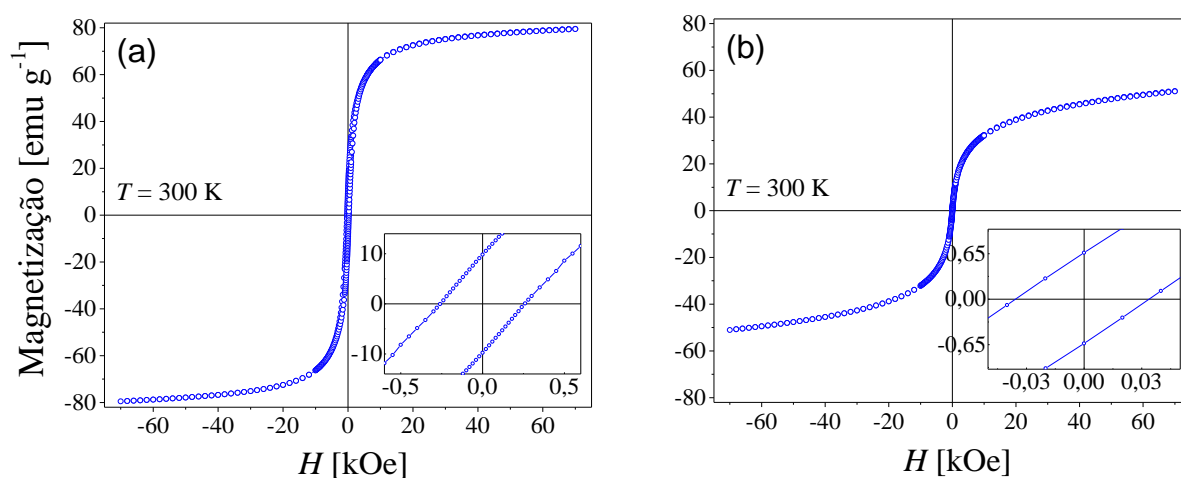
(▲) fotólise; (△) homólise; (●) adsorção; (○) fotocatalise; (★) foto-Fenton.
Fonte – Acervo pessoal.

A substituição de metais de transição em ferritas com estrutura espinélio pode afetar as propriedades redox das mesmas (LIU et al., 2016), contribuindo para o desempenho fotocatalítico. No caso da amostra FZn/Co (Figura 5.31b), a substituição de Fe^{3+} por Co^{2+} nos sítios octaédricos facilitou a redução da ferrita de zinco, como mostrado pelos resultados de RTP- H_2 (Figura 5.29b), aumentando assim a capacidade de oxidação dos cátions Fe^{3+} na superfície do catalisador (LIU et al., 2016; RAGHAVENDER et al., 2015). A substituição de Fe^{3+} por outros metais nos sítios octaédricos da estrutura espinélio pode afetar a força das ligações metal-oxigênio, resultando em diferentes energias de adsorção para as espécies $\cdot OH$ nos sítios catalíticos (LIU et al., 2016).

5.3.6 Avaliação das propriedades magnéticas

As Figuras 5.32a e 5.32b mostram as medidas de magnetização em função do campo magnético ($-70 \text{ kOe} < H < 70 \text{ kOe}$), realizadas na temperatura 300 K, para os catalisadores FCo/Zn e FZn/Co. As fotos da recuperação dos fotocatalisadores FCo/Zn e FZn/Co com a aplicação externa de um imã estão representadas na Figura A.1.

Figura 5.32 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, em $T = 300 \text{ K}$, para as ferritas mássicas dopadas: (a) FCo/Zn e (b) FZn/Co.



Fonte – Acervo pessoal.

Comparando-se as Figuras 5.18 e 5.32, verifica-se que a dopagem com Zn não alterou tanto as propriedades magnéticas da ferrita de Co. Contudo, nota-se que a dopagem com Co afetou principalmente o valor máximo de magnetização na ferrita de Zn, levando ao aumento de 25 para 70 emu g^{-1} . Esses efeitos distintos após a dopagem é devido à diferença em relação à anisotropia magnética de ambas as ferritas e, além disso, a ferrita de Co é caracterizada como um material magneticamente duro, enquanto que a ferrita de Zn é caracterizada como um material magneticamente mole (CULLITY; GRAHAM, 2009; GOLDMAN, 2006).

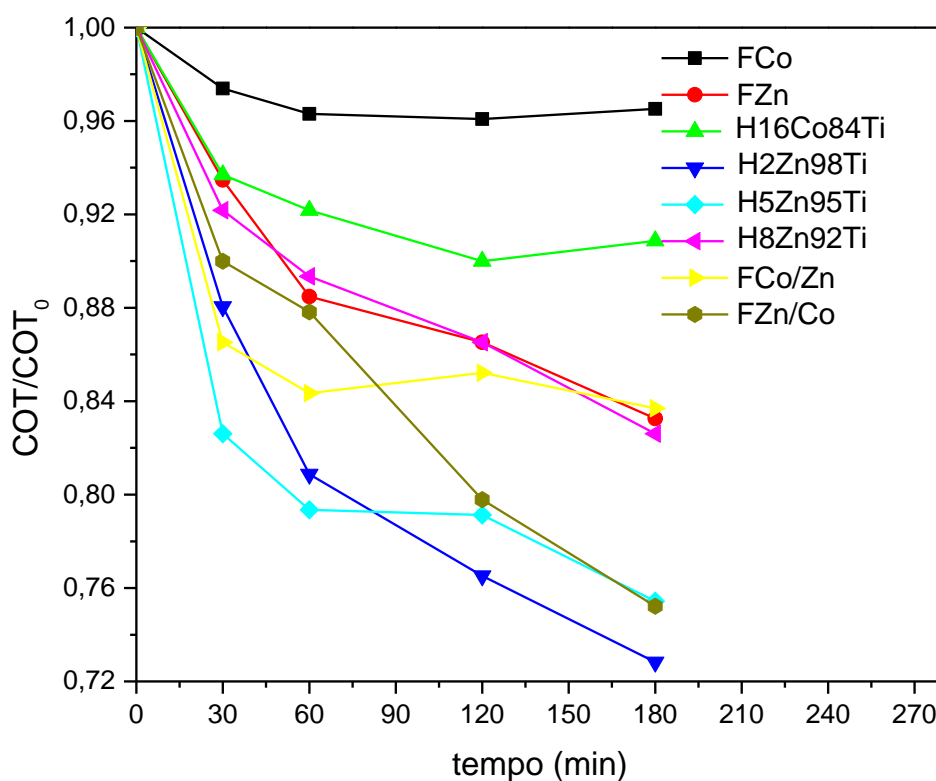
5.4 Efeito das variáveis de reação no processo foto-Fenton

Nessa seção, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da influência das variáveis pH, concentração de catalisador e concentração de H_2O_2 na reação de degradação da lignina, realizada no reator da Figura 4.4, empregando-se um planejamento estatístico de experimentos *Box-Behnken* para a otimização das variáveis de processo.

5.4.1 Avaliação fotocatalítica

As cinéticas de degradação foram analisadas através da diminuição da concentração de carbono orgânico total (COT) em função do tempo para todos os catalisadores estudados (Figura 5.33). Verifica-se que a heteroestrutura H2Zn98Ti proporcionou uma remoção de COT de aproximadamente 27% após 3 horas de reação. Contudo, a curva referente à amostra H5Zn95Ti teve um comportamento similar ao da amostra H2Zn98Ti. A amostra H5Zn95Ti foi escolhida para a continuação do trabalho por ter apresentado uma vantagem em relação às propriedades magnéticas.

Figura 5.33 – COT normalizada em função do tempo para todos os catalisadores estudados.



Fonte – Acervo pessoal.

5.4.2 Influência das variáveis de processo

Os resultados de degradação de lignina obtidos com a aplicação do planejamento fatorial *Box-Behnken* sobre o catalisador H5Zn95Ti são mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Resultados de degradação da lignina para o planejamento *Box-Behnken*.

Experimento	pH	[catalisador] [ppm]	[H ₂ O ₂] [ppm]	%Degradação
1	2,00	250	1.000	28,14
2	2,00	1.000	1.000	58,68
3	4,00	250	1.000	0,65
4	4,00	1.000	1.000	0,00
5	2,00	500	500	43,85
6	2,00	500	2.000	46,10
7	4,00	500	500	0,00
8	4,00	500	2.000	0,00
9	3,00	250	500	32,84
10	3,00	250	2.000	26,49
11	3,00	1.000	500	57,53
12	3,00	1.000	2.000	11,12
13	3,00	500	1.000	52,48
14	3,00	500	1.000	55,44
15	3,00	500	1.000	47,57

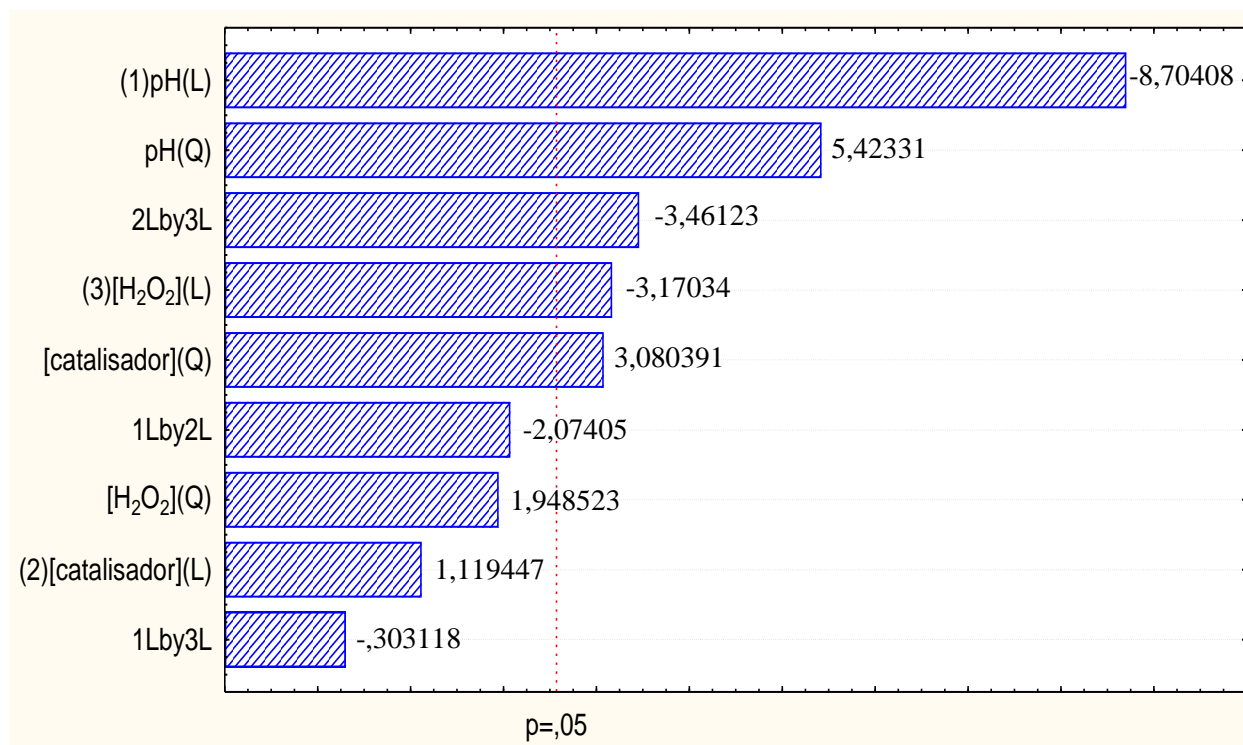
Fonte – Acervo pessoal.

O diagrama de Pareto (Figura 5.34) mostra que as variáveis pH e concentração de H₂O₂, os termos quadráticos das variáveis pH e concentração de catalisador e a interação linear entre as variáveis concentração de catalisador e de H₂O₂ são significativas para o modelo com 95% de confiança ($p < 0,05$).

O pH teve um efeito negativo sobre a resposta, ou seja, a eficiência de degradação de lignina aumenta com a diminuição do pH, como esperado, uma vez que o meio ácido favorece a decomposição de H₂O₂, o que aumenta a geração de hidroxilas (NEYENS; BAEYENS, 2003) e, conseqüentemente, leva a uma maior degradação das moléculas do contaminante. A concentração de H₂O₂ também teve um efeito negativo. O excesso de H₂O₂ pode ter levado ao decaimento da porcentagem de degradação devido à sua auto-decomposição em H₂O e O₂ (Equação 2.23) (ZHANG; PAGILLA, 2010). A interação entre as concentrações de catalisador e de H₂O₂ teve um efeito negativo, devido à contribuição positiva do efeito da

concentração de catalisador, uma vez que o aumento na concentração de ferrita acelera o processo de decomposição do H_2O_2 (MONTEAGUDO et al., 2011).

Figura 5.34 – Diagrama de Pareto para a degradação de lignina.



(L): termo linear; (Q): termo quadrático.

Fonte – Acervo pessoal.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de degradação de lignina (% Degradação) estão mostrados na Tabela 5.13. O ajuste do modelo foi avaliado pelo teste Fischer F, considerando como hipótese nula que o modelo é adequado. Como a Estatística F da falta de ajuste foi inferior ao da Distribuição F, a hipótese nula não é rejeitada, ou seja, o ajuste do modelo foi satisfatório. (MONTGOMERY, 1991). Os dados de Estatística F para todos os fatores são mostrados na Tabela B.1. Os gráficos dos valores preditos em função dos valores observados e da análise de resíduos são mostrados nas Figuras B.1, B.2 e B.3, respectivamente.

Tabela 5.13 – ANOVA para a variável resposta %Degradação.

Fonte	SQ	GL	QM	Estat. F	F-distribuição*
Modelo	7.166,17	7	1.023,74	19,66	4,88
Erros residuais	260,37	5	52,08		
Erro puro	31,60	2	15,80	4,83	19,16
Falta de ajuste	228,77	3	76,26		

SQ: Soma dos quadrados; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

*F_{0,05;7;5} (modelo) e F_{0,05;3;2} (erro)

Fonte – Acervo pessoal.

Os efeitos, os valores observados da estatística t, o p-valor do modelo quadrático, coeficientes de regressão e os respectivos desvios padrão são dados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Estimativa dos parâmetros do modelo polinomial de 2ª ordem.

Fator	Efeito	t	p-valor	Coefficiente de regressão	Desvio padrão
Média	24,85	11,70	< 0,05	24,85	2,13
(1) pH (L)	-46,82	-8,70	0,00	-23,41	2,69
pH (Q)	20,39	5,42	0,00	10,12	1,88
(2) [catalisador] (L)	5,85	1,12	0,31	2,93	2,61
[catalisador] (Q)	11,86	3,08	0,03	5,93	1,93
(3) [H ₂ O ₂] (L)	-16,58	-3,17	0,03	-8,29	2,61
[H ₂ O ₂] (Q)	7,50	1,95	0,11	3,75	1,93
(1L).(2L)	-14,59	-2,07	0,09	-7,29	3,52
(1L).(3L)	-2,13	-0,30	0,77	-1,07	3,52
(2L).(3L)	-23,70	-3,46	0,02	-11,85	3,42

(L): termo linear; (Q): termo quadrático.

Fonte – Acervo pessoal.

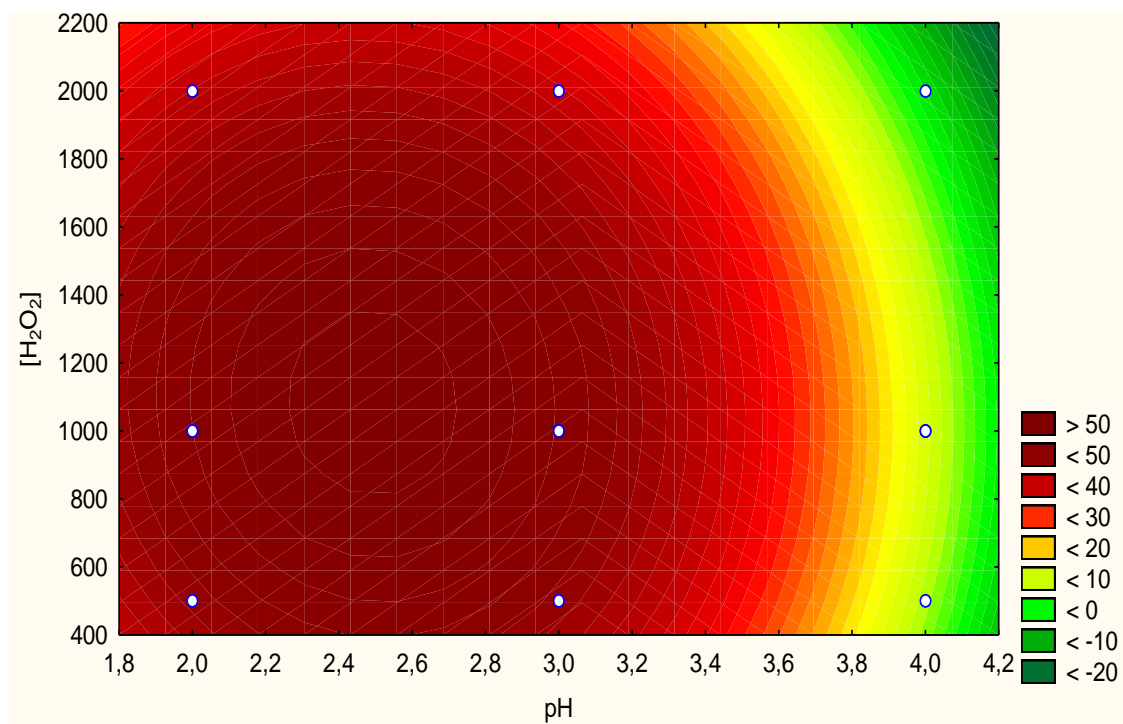
A partir da Tabela 5.14, um modelo foi proposto (Equação 2.29) para representar a porcentagem de degradação de lignina (% Degradação) em função dos termos estatisticamente significativos. O valor de R² ajustado foi de 0,90, mostrando que o modelo foi adequado ao conjunto de dados.

$$\% \text{ Degradação} = 24,85 - 23,41pH + 10,20pH^2 + 5,93[\text{catalisador}]^2 - 8,29[H_2O_2] + -11,85[\text{catalisador}][H_2O_2] \quad (2.29)$$

As Figuras 5.35 e 5.36 representam a curva de contorno e a superfície de resposta, respectivamente, para a degradação de lignina como função das

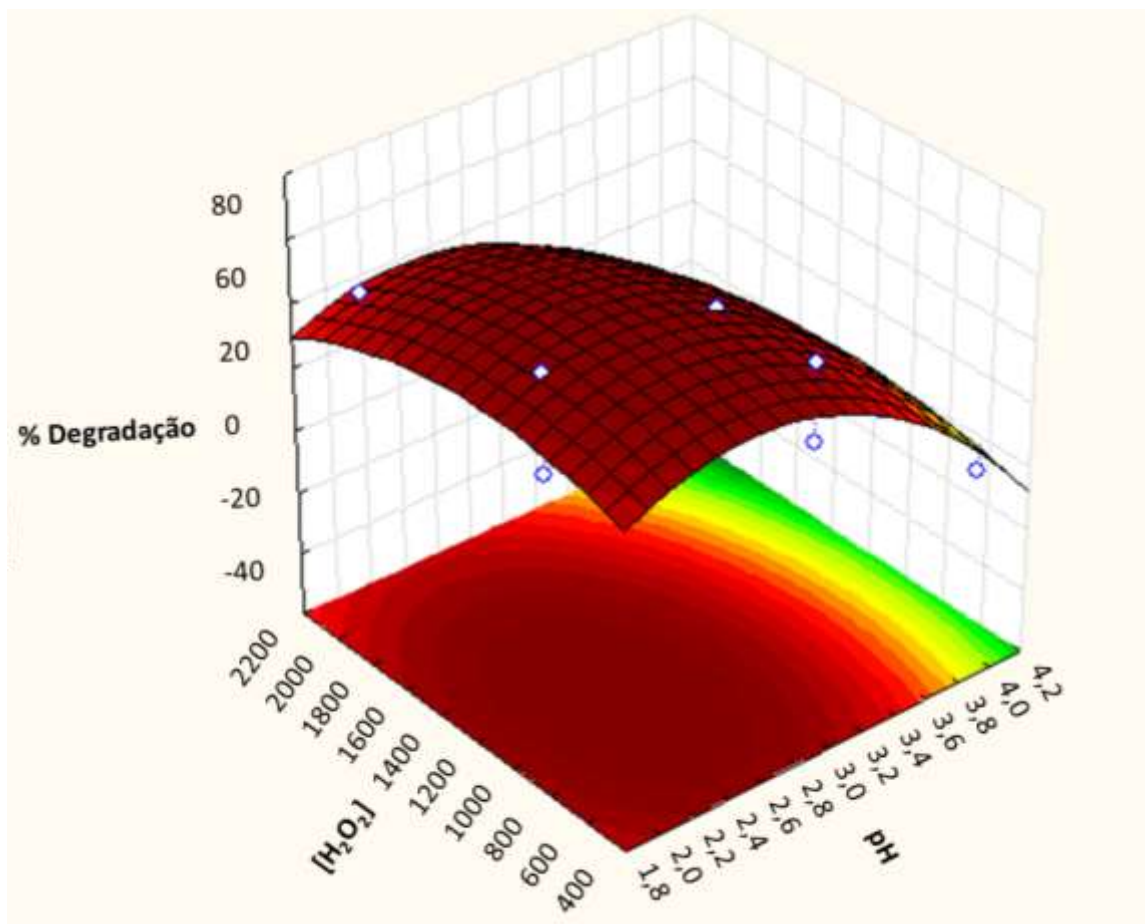
variáveis pH e concentração de H_2O_2 . Pode ser observado que a degradação máxima se deu na região de menor pH e concentração de H_2O_2 , mantendo-se a variável concentração de catalisador no nível central (500 ppm).

Figura 5.35 – Curva de contorno para a degradação de lignina em função das variáveis pH e concentração de H_2O_2 .



Fonte – Acervo pessoal.

Figura 5.36 – Superfície de resposta para degradação de lignina em função das variáveis pH e concentração de H_2O_2 .



Fonte – Acervo pessoal.

Em comparação ao comportamento fotocatalítico do mesmo catalisador no sistema em batelada com agitação em *shaker* (Figura 5.16), nota-se resultados melhores, o que pode ser explicado pela diferença em relação à dinâmica da execução entre ambos os sistemas de reação. Podem ser apontadas três diferenças principais entre ambos os sistemas, que podem ter influenciado a eficiência de degradação de lignina: borbulhamento de ar atmosférico, adição de H_2O_2 durante todo o tempo de reação e posicionamento da lâmpada.

A saturação do meio com oxigênio proveniente da injeção de ar contribui para evitar a recombinação e^-/h^+ , uma vez que o oxigênio adsorvido reage com o elétron na banda de condução, gerando o íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) e levando à formação de H_2O_2 (Equações 2.10 a 2.13) (OKAMOTO et al., 1985). Além disso, as bolhas de ar ajudam a manter altas concentrações do catalisador em suspensão no meio reacional, aumentando o contato entre este e as moléculas do contaminante, o

que leva ao aumento da eficiência de degradação, pois as reações fotocatalíticas ocorrem preferencialmente na superfície do catalisador (TOOR et al., 2006).

A adição de peróxido de hidrogênio aos poucos durante toda a reação evita que ocorra o excesso do mesmo, evitando que esse reagente seja consumido logo no início da reação, como pode ter acontecido no sistema em batelada com agitação em *shaker*. O excesso de H_2O_2 pode ter levado ao decaimento da porcentagem de degradação de lignina nesse sistema devido à formação do radical hidroperóxido (HO_2^{\cdot}) (Equação 2.24), que é menos reativo que o radical $\cdot OH$ (ANCHIETA et al., 2016; ZHANG; PAGILLA, 2010).

Por fim, o posicionamento da lâmpada no reator de porte maior pode ter melhorado a irradiação da solução, já que estava inserida em um tubo de vidro borossilicato no interior do meio reacional. A presença de radiação UV leva à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , colaborando assim com a regeneração dos íons Fe^{2+} (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009), o que causa o aumento na taxa de remoção de COT.

6. CONCLUSÃO

Os catalisadores preparados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas mostraram atividade satisfatória na degradação de lignina, com destaque para as heteroestruturas de TiO_2 e ZnFe_2O_4 , com o efeito da reação foto-Fenton mais significativo que o da fotocatalise. Nas condições de reação otimizadas ($\text{pH} = 2$ e concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 500$ ppm), atingiu-se uma degradação de lignina superior a 50% após 2 horas. Além disso, todos os fotocatalisadores apresentaram comportamento magnético, o que torna viável a recuperação e reuso dos mesmos.

Os resultados do refinamento de Rietveld dos DRX indicaram a formação da estrutura cúbica do tipo espinélio para as ferritas mássicas e confirmaram a presença das mesmas na composição das heteroestruturas TiO_2 /ferrita. As imagens de MEV mostraram que as partículas da ferrita de Zn foram menores que as da ferrita de Co, o que foi atribuído à diferença em relação à afinidade e ocupação dos cátions na estrutura das respectivas ferritas. A formação da heteroestrutura foi evidenciada nas imagens de MET de alta resolução, comprovando a presença das fases ferrita de Co ou Zn e a fase anatase da TiO_2 . A formação da heteroestrutura levou ao aumento da área S_{BET} em relação à titânia P25 pura, o que foi explicado pela presença das respectivas ferritas e à recristalização de uma parcela da titânia, que levou à diminuição do tamanho de seus cristalitos, conforme confirmado pelos valores dos parâmetros de cela calculados pelo refinamento de Rietveld. Os resultados de DRS-UV-Vis mostraram que as bandas de absorção das heteroestruturas foram extendidas para a região de absorção de comprimentos de onda da luz visível devido à presença das ferritas.

De maneira geral, o presente trabalho apresentou contribuições satisfatórias ao estudo da molécula de lignina, cuja degradação ainda não tem sido tão explorada, devido principalmente às características recalcitrantes, que acarretam complexidade e heterogeneidade à sua estrutura. A partir do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, metodologia inédita para a obtenção de heteroestruturas TiO_2 /ferrita, foram sintetizados fotocatalisadores magnéticos potencialmente recuperáveis após o uso, com a aplicação de um campo magnético externo. Por fim, a aplicação do planejamento estatístico *Box-Behnken* possibilitou a otimização das variáveis de processo, o que levou ao aumento da eficiência de degradação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos com o presente trabalho, sugere-se:

- Caracterização físico-química das heteroestruturas por TPR-H₂;
- Caracterização dos catalisadores por XPS após a reação;
- Avaliação fotocatalítica de heteroestruturas de TiO₂ dopadas;
- Estudo do efeito de outras razões TiO₂/ferrita nas heteroestruturas;
- Avaliação de diferentes temperaturas de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- Dopagem com outros metais;
- Degradação de outras moléculas recalcitrantes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, M. et al. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe₂O₄ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 21, n. 40, p. 405303, 7 oct. 2009.

AL-EKABI, H.; SERPONE, N. Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 20, p. 5726–5731, 1988.

ALEXANDER, M. Environmental and microbiological problems arising from recalcitrant molecules. **Microbial Ecology**, v. 2, n. 1, p. 17–27, 1975.

ALNUAIMI, M. M.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 332–337, 2008.

AN, J. et al. Efficient visible light photo-Fenton-like degradation of organic pollutants using in situ surface-modified BiFeO₃ as a catalyst. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 6, p. 1213-1225, 2013.

ANCHIETA, C. G. **Síntese de ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) por diferentes rotas e seu uso na reação heterogênea de foto-Fenton**. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

ANCHIETA, C. G. et al. Statistical optimization of Reactive Red 141 removal by heterogeneous photo-Fenton reaction using ZnFe₂O₄ oxide prepared by microwave irradiation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 33, p. 15603–15611, 2016.

AQUINO, F. W. B. et al. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. **Food Science and Technology**, v. 26, p. 145–149, 2006.

ARAUJO, F. V. D. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 183 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ARRUEBO, M. et al. Magnetic nanoparticles Controlled release of drugs from nanostructured functional materials. **Review Literature And Arts Of The Americas**, v. 2, n. 3, p. 22–32, 2007.

AYYAPPAN, S. et al. Influence of Co²⁺ Ion Concentration on the Size, Magnetic Properties, and Purity of CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6334–6341, apr. 2010.

BAI, Y. et al. Phase formation process, microstructure and magnetic properties of Y-type hexagonal ferrite prepared by citrate sol-gel auto-combustion method. **Materials**

Chemistry and Physics, v. 98, n. 1, p. 66–70, 1 jul. 2006.

BARBIER, J. et al. Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 479–491, 2012.

BAYARRI, B. et al. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4, p. 227–236, 23 aug. 2005.

BERTOTTI, G. **Hysteresis in Magnetism: For physicists, materials scientists and engineers**. 1. ed. [s.l.]: Academic Press, 1998. 558 p.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 10 aug. 2014.

BÜCHLER, P. M. The treatment of wastewaters from sugar cane alcohol production with modified bentonities. In: **Water Pollution Research and Control Brighton**. [s.l.]: Pergamon, 1988. p. 1845–1847.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing**. 1. ed. New York: Noyes Publications, 2001. 79 p.

CAPASSO, R. et al. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. **Phytochemistry**, v. 31, n. 12, p. 4125–4128, 2 aug. 1992.

CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas Magnéticas De Ferritas Mistas De Cobalto E Zinco**. 109 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Ciência dos Materiais, Instituto militar de engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

CARVALHO, M. H. et al. Determination of the effective anisotropy constant of CoFe₂O₄ nanoparticles through the T -dependence of the coercive field. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 9, p. 93909, 2016.

CEDEÑO, M. C. Tequila Production. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 15, n. 1, p. 1–11, 1 jan. 1995.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047–1051, 2001.

CHANG, Y. C. et al. Isolation of Bacillus sp. strains capable of decomposing alkali lignin and their application in combination with lactic acid bacteria for enhancing cellulase performance. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 429–436, 2014.

CHEN, D. H. **Sustainable water management and technologies. Volume II**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. 391 p.

CHEN, Q. et al. Effects of laccase on lignin depolymerization and enzymatic hydrolysis of ensiled corn stover. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 186–192, 2012.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 1 jul. 2007.

CONSEJO REGULADOR DEL TEQUILA. **Producción Total: Tequila y Tequila 100%**. Disponível em: <<https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>>. Acesso em jan. 2018.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. London: Addison-Wesley Publishing, 1967. 514 p.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2009. 544 p.

DA COSTA, M. H. C. **Coercividade de nanopartículas de CoFe₂O₄ dispersas em uma matriz de SiO₂**. 77 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

DE ANDRADE, J. M. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotérmico assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica**. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

DEMATTÊ, J. A. M. et al. Effect of fermentation residue on the spectral reflectance properties of soils. **Geoderma**, v. 120, n. 3–4, p. 187–200, 8 aug. 2004.

DJEFFAL, L. et al. Efficiency of natural clay as heterogeneous Fenton and photo-Fenton catalyst for phenol and tyrosol degradation. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 10–12, p. 2225–2230, 2014.

DOM, R. et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. **Solid State Communications**, v. 151, n. 6, p. 470–473, 2011.

DOS SANTOS, E. L. **Hidrólise e Degradação Química da Celulose Empregando Catalisadores Magnéticos**. 78 p. Mestrado (Mestrado em Química) - Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

EDWARDS, G. A.; AMIRTHARAJAH, A. REMOVING COLOR CAUSED BY HUMIC ACIDS. **Journal / American Water Works Association**, v. 77, n. 3, p. 50–57, 1985.

FARIÑAS, J. C. et al. Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 2010, 2017.

FENTON, H. J. H. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

FISCHER, A. et al. Structural purity of magnetite nanoparticles in magnetotactic bacteria. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 8, n. 60, p. 1011–1018, 2011.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, p. 153–158, 2007.

FRENKEL, J.; DORFMAN, J. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies. **Nature**, v. 126, p. 274–275, 1930.

GARCÍA-MONTAÑO, J. et al. Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1–2, p. 86–92, 24 aug. 2006.

GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIJA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 11 apr. 2012.

GIRGIS, E. et al. Synthesis, magnetic and optical properties of core/shell $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 460, 2011.

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

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2. ed. Pittsburgh: Springer Verlag Gmbh, 2006. 460 p.

GOMES, J. A. et al. ZnFe_2O_4 nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 10, p. 1203–1206, 2011.

GONZALEZ-OLMOS, R. et al. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 51–58, 2012.

GUEDES, A. M. F. M. et al. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3061–3069, 24 aug. 2003.

GUO, D. LIANG et al. Effects of chemical form of sodium on the product characteristics of alkali lignin pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 147–153, 2014.

HADAVIFAR, M. et al. Fenton and photo-Fenton treatment of distillery effluent and optimization of treatment conditions with response surface methodology. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 454–464, 2010.

HASSADEE, A.; JUTAROSAGA, T.; ONREABROY, W. Effect of zinc substitution on structural and magnetic properties of cobalt ferrite. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 597–602, 2012.

HENG, G. C.; ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Optimization of photo-fenton treatment of mature landfill leachate. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 11, n. 1, p. 65–72, 2012.

HENGLEIN, A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 8, p. 1861–1873, 1 dez. 1989.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–3481, 24 aug. 2009.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. 1993 Symposium on emerging technologies Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5, p. 361–377, 24 aug. 1993.

INTERNATIONAL WINE & SPIRITS RECORDS. **IWSR Global Database**. Disponível em: <<https://www.theiwsr.com/index.aspx?ReturnUrl=%2f>>. Acesso em jan. 2016.

IOANNOU, L. A.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 703–712, 8 aug. 2013.

JANG, J. S. et al. Synthesis of Zinc Ferrite and Its Photocatalytic Application under Visible Light. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 54, n. 1, p. 204, 2009.

JI, F. et al. Efficient decolorization of dye pollutants with $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 284–290, 2011.

JIMÉNEZ, A. M. et al. Mathematical modelling of aerobic degradation of vinasses with *Penicillium decumbens*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2805–2811, 10 aug. 2005.

KALE, A.; GUBBALA, S.; MISRA, R. D. K. Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 277, n. 3, p. 350–358, 2004.

KATSUMATA, H. et al. Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 3, p. 269–276, 2005.

KAUR, M.; KAUR, N.; VIBHA. Ferrites: Synthesis and Applications for Environmental Remediation. In: **Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation**. 1. ed. Washington: American Chemical Society, 2016. v. 1238. p. 113–136.

KIM, S.-M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. li, p. 187–191, 1998.

KURIAN, M.; NAIR, D. S. Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite

catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e37–e49, 2015.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 6, p. 1150–1158, 1 mar. 2003.

LEE, J.-G. et al. Magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films prepared by a sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 5, p. 2801–2804, 1 set. 1998.

LI, H. et al. Photocatalytic degradation of lignin on synthesized Ag-AgCl/ZnO nanorods under solar light and preliminary trials for methane fermentation. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 494–501, 2015.

LIANG, M.; KANG, W.; XIE, K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 110–113, 2009.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417–1423, 1 may. 1998.

LIU, P. et al. Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 476–484, 2016.

LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO₂ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2, p. 860-865, 2009.

LOUËR, J.; LANGFORD, I. Powder diffraction. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 2, p. 131, 1996.

LUNA, A. J. et al. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 10–17, 2012.

MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2, p. 289–295, 2007.

MACHULEK JUNIOR, A. **Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação foto-Fenton por íons cloreto**. 105 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, Sonochemistry: Scale up and industrial development. v. 17, n. 6, p. 990–1003, 24 aug. 2010.

MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Distillery effluent treatment and by-product recovery. **Process Biochemistry**, v. 18, n. 4, p. 5–8, 1983.

MARTÍN, M. A. et al. Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 7, p. 699–706, 24 aug. 2002.

MATHEW, D. S.; JUANG, R. An overview of the structure and magnetism of spinel ferritenanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, p. 51–65, 2007.

MATTHEWS, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 2, p. 457–471, 1984.

MELO, R. S. et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109–115, 2015.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, Emerging Contaminants in water: Occurrence, fate, removal and assessment in the water cycle (from wastewater to drinking water). v. 44, n. 2, p. 589–595, 2 aug. 2010.

MICHAEL, I. et al. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5621–5634, 2012.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417–425, 1993.

MOELLMANN, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 702–709, 15 aug. 2010.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 131–139, 2011.

MONTGOMERY, D. C. **Desing and Analysis of Experiments**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991. 672 p.

MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. Synthesis and characterization of Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 4, p. 1080–1086, apr. 2005.

MOVIL-CABRERA, O. et al. Electrochemical conversion of lignin to useful chemicals. **Biomass and Bioenergy**, v. 88, p. 89–96, 2016.

MUNTEANU, G.; ILIEVA, L.; ANDREEVA, D. Kinetic parameters obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au α -Fe₂O₃ systems. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1, p. 171–177, apr. 1997.

MURUGAN, R. et al. Synthesis and photocatalytic applications of flower shaped electrospun ZnO–TiO₂ mesostructures. **Materials Letters**, v. 97, p. 47–51, 2013.

NAIR, D. S.; KURIAN, M. Heterogeneous catalytic oxidation of persistent chlorinated organics over cobalt substituted zinc ferrite nanoparticles at mild conditions: Reaction kinetics and catalyst reusability studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 964–974, 2017.

NAIR, D. S.; KURIAN, M. Chromium-zinc ferrite nanocomposites for the catalytic abatement of toxic environmental pollutants under ambient conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 925–941, 2018.

NARKIS, N.; REBHUN, M. Mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances. **Journal/ American Water Works Association**, v. 67, n. 2, p. 101–108, 1975.

NARKIS, N.; REBHUN, M. Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants. **Journal / American Water Works Association**, v. 69, n. 6, p. 325–328, 1977.

NATARAJAN, K. et al. Facile synthesis of TiO₂/ZnFe₂O₄ nanocomposite by sol-gel auto combustion method for superior visible light photocatalytic efficiency. v. 32, n. 4, p. 1–11, 2016.

NAVARRO, A. R.; DEL C. SEPÚLVEDA, M.; RUBIO, M. C. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management**, v. 20, n. 7, p. 581–585, 10 aug. 2000.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 24 aug. 2003.

NICHELA, D. A. et al. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1148–1157, 24 aug. 2013.

OKAMOTO, K. et al. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, n. 7, p. 2015–2022, 1985.

OLIVER KAPPE, C. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 6, p. 1127–1139, 2008.

ORBECI, C. et al. Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 290–296, 1 aug. 2014.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 2: Passive components and electrical tuning. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 10, p. 911–952, 2009.

PARIENTE, M. et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1, p. 24–32, 2008.

PENG, C. Z. et al. High-Yield Synthesis and Magnetic Properties of ZnFe₂O₄ Single Crystal Nanocubes in Aqueous Solution. **ChemInform**, v. 44, n. 10, 7 mar. 2013.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. et al. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. **Water Research**, v. 40, n. 9, p. 1754–1762, 23 aug. 2006.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9199–9223, 2001.

PICHAT, P. **Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications**. 1. ed. Ecully: WILEY-VCH Verlag, 2013. 406 p.

PIGGOTT, J. R. Ç.; SHARP, R. Ç.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskies**. New York: Wiley, 1989. 410 p.

PRAJAPATI, A. K.; CHAUDHARI, P. K. Physicochemical Treatment of Distillery Wastewater—A Review. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 8, p. 1098–1117, 2015.

PUNZI, M.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 248, p. 30–35, 2012.

QINDEEL, R.; ALONIZAN, N. H. Structural, dielectric and magnetic properties of cobalt based spinel ferrites. **Current Applied Physics**, v. 18, n. 5, p. 519–525, 2018.

QUADRO, E. B. et al. Chromium and Copper-Doped Magnetite Catalysts for the High Temperature Shift Reaction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 1, p. 51–59, 1999.

RAGHAVENDER, A. T. et al. Effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of nickel ferrite thin films fabricated by pulsed laser deposition technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 378, p. 358–361, 2015.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the main

advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 1 aug. 2015.

RATH, C. et al. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn–Zn ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 4, p. 2211–2215, jan. 2002.

REHMAN, M. A.; YUSOFF, I.; ALIAS, Y. Fluoride adsorption by doped and un-doped magnetic ferrites $\text{CuCexFe}_{2-x}\text{O}_4$: Preparation, characterization, optimization and modeling for effectual remediation technologies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 316–324, 2015.

REN, Y. et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosipinel MFe_2O_4 (M = Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 572–578, apr. 2015.

ROBLES-GONZÁLEZ, V. et al. Treatment of mezcal vinasses: A review. **Journal of Biotechnology**, v. 157, n. 4, p. 524–546, 2 aug. 2012.

SANGAVE, P. C.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 68, n. 1, p. 32–41, 2 aug. 2007.

SANTOS, E. C. **Utilização de reatores anaeróbios seguidos de reator solar no tratamento de esgotos domésticos.** [s.n.] Mestrado (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Paraíba, [s.l.], 2010.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751–767, sep. 1976.

SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269–276, apr. 2006.

SHIH, Y. et al. Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe_2O_4 , M = Co, Ni and Fe) -supported TiO_2 photocatalysts for decolorization of methylene blue. **CATCOM**, v. 72, p. 127–132, 2015.

SILVA, C. F. et al. Using the residue of spirit production and bio-ethanol for protein production by yeasts. **Waste Management**, v. 31, n. 1, p. 108–114, 8 aug. 2011.

SIMMONS, B. A.; LOQUÉ, D.; RALPH, J. Advances in modifying lignin for enhanced biofuel production. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 13, n. 3, p. 313–320, 2010.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, jan. 1982.

SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparison, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 46, p. 98–115, 1995.

SOMAIHA, N. et al. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites— $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 14, p. 2286–2291, jul. 2012.

SOPAJAREE, K. et al. An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I: Experiments and modelling of a batch-recirculated photoreactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 5, p. 533–539, 1999.

SPANHEL, L.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 22, p. 6632–6635, 1 oct. 1987.

SREETHAWONG, T.; CHAVADEJ, S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 486–493, 24 aug. 2008.

STEFANITA, C.-G. **From Bulk to Nano: The many sizes of magnetism**. 2. ed. [s.l.]: Springer, 2008. 174 p.

SU, M. et al. Mesoporous zinc ferrite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H_2O_2 /visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 95–103, 2012.

SUN, S. et al. Enhanced photocatalytic activity of sponge-like ZnFe_2O_4 synthesized by solution combustion method. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 6, p. 639–643, 2012.

SUNDARARAJAN, M. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 540–548, 2017.

SUZUKI, Y. Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, n. 1, p. 265–289, 1 aug. 2001.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157–4170, 23 aug. 1995.

TOOR, A. P. et al. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/ TiO_2 in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 1, p. 53–60, 23 aug. 2006.

VALENZUELA, M. A. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO , Fe_2O_3 and ZnFe_2O_4 . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1–3, p. 177–182, may 2002.

VELEGRAKI, T.; MANTZAVINOS, D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. **Catalysis Today**, v. 240, p. 153–159, 8 aug. 2015.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinels. **The Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 174–180, 1 apr. 1947.

VOLANTI, D. P. et al. The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 14, p. 1759–1766, 2013.

WALISZEWSKI, K. N.; ROMERO, A.; PARDIO, V. T. Use of cane condensed molasses solubles in feeding broilers. **Animal Feed Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 253–258, 2 aug. 1997.

WANG, H. et al. A facile synthesis of monodisperse CoFe₂O₄/SiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7107–7112, 2011.

WANG, Y. et al. Photodegradation of sulfadiazine by goethite - Oxalate suspension under UV light irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 8, p. 3527–3532, 21 apr 21. 2010.

WINE INSTITUTE. **World Wine Production by Country**. Disponível em: <https://www.wineinstitute.org/files/World_Wine_Production_by_Country_2014_cTradeDataAndAnalysis.pdf>. Acesso em jan. 2018.

XIN, T. et al. A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄/TiO₂, core–shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 51–59, 2014.

YU, L. et al. Arsenite removal from aqueous solutions by γ -Fe₂O₃–TiO₂ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246–247, p. 10–17, 2013.

YU, T. et al. Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe₂O₄ powder: micro-Raman scattering study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 37, p. L613, 2002.

ZAPATA, A. et al. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1, p. 292–298, 2010.

ZENG, Y.-F.; LIU, Z.-L.; QIN, Z.-Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 682–687, 24 aug. 2009.

ZHANG, X. et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability

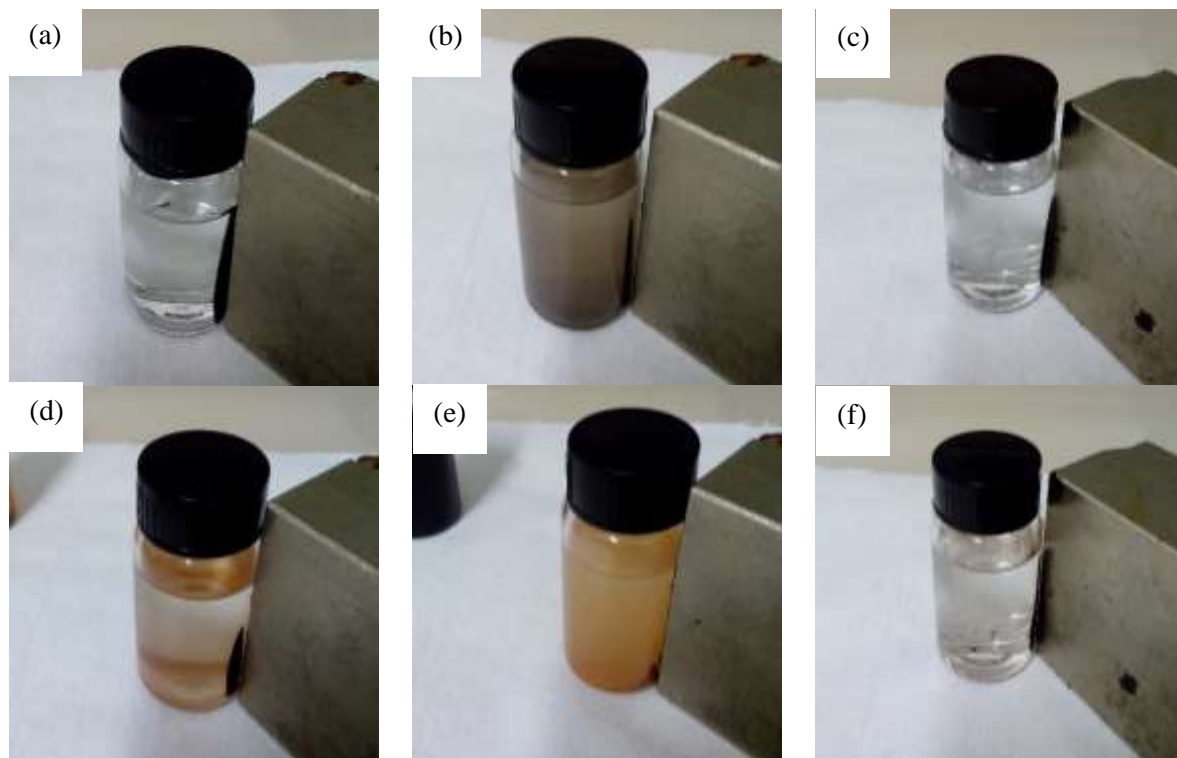
and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 251–262, 24 aug. 2014.

ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, n. 1, p. 36–44, 2010.

ZHAO, S. et al. Photocatalytic properties of TiO₂ supported on SBA-15 mesoporous materials with large pores and short channels. **Materials Letters**, v. 65, n. 23, p. 3354–3357, 2011.

APÊNDICE A

Figura A.1 – Recuperação magnética: (a) FCo; (b) H16Co84Ti; (c) FCo/Zn; (d) FZn; (e) H5Zn95Ti; (f) FZn/Co.



Fonte – Acervo pessoal.

APÊNDICE B

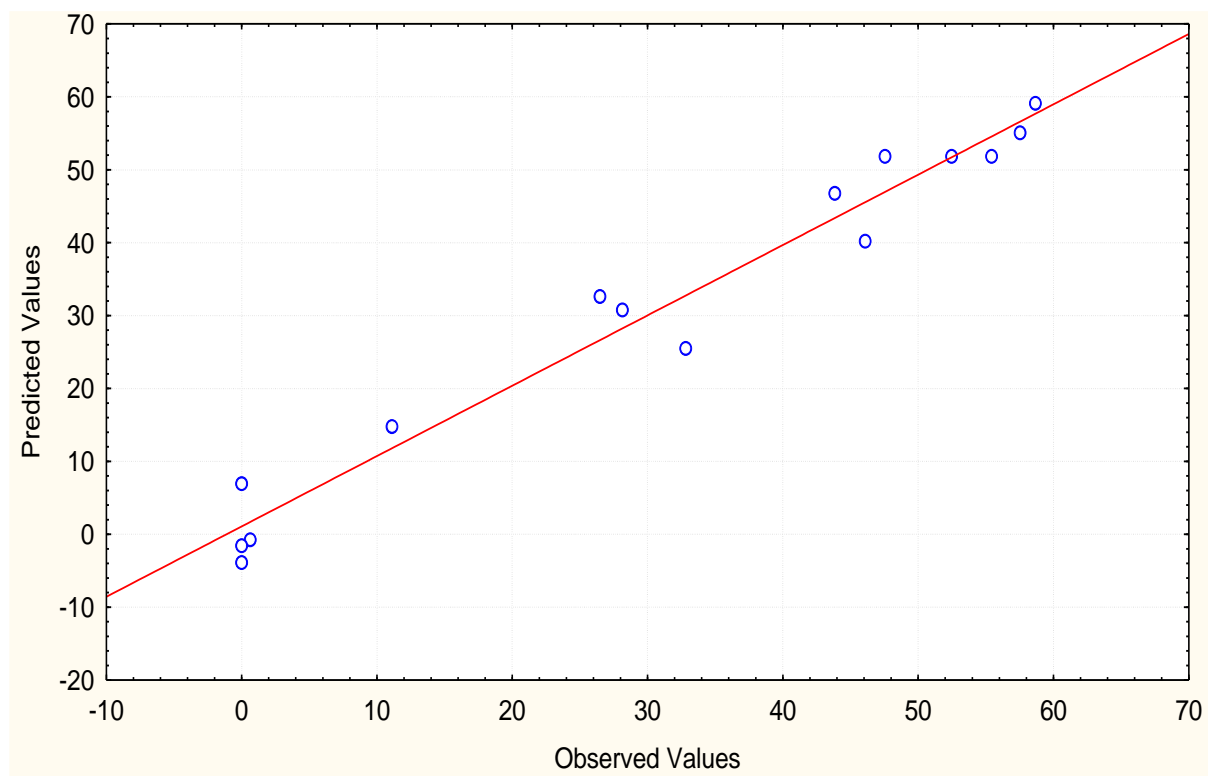
Tabela B.1 – ANOVA para a variável resposta %Degradação.

Fator	SQ	GL	QM	Estat. F	p-valor
(1) pH (L)	3,945,24	1	3.945,24	75,76	0,00
pH (Q)	1,531,64	1	1.531,64	29,41	0,00
(2) [catalisador] (L)	65,26	1	65,26	1,25	0,31
[catalisador] (Q)	494,13	1	494,13	9,49	0,03
(3) [H ₂ O ₂] (L)	523,41	1	523,41	10,05	0,03
[H ₂ O ₂] (Q)	197,72	1	197,72	3,80	0,11
(1L).(2L)	224,01	1	224,01	4,30	0,09
(1L).(3L)	4,79	1	4,79	0,09	0,77
(2L).(3L)	623,86	1	623,86	11,98	0,02
Resíduos	260,37	5	52,08		
Total	7.426,54	14			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

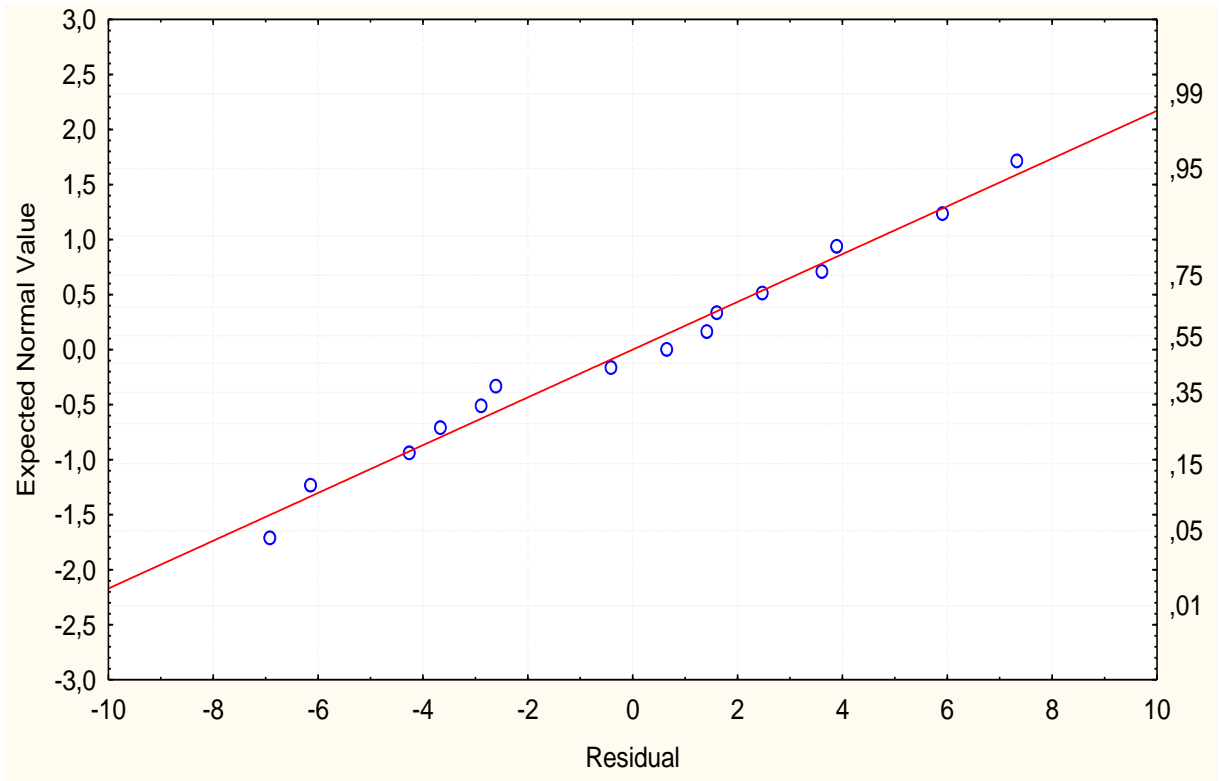
Fonte – Acervo pessoal.

Figura B.1 – Valores preditos em função dos valores observados para a degradação de lignina.



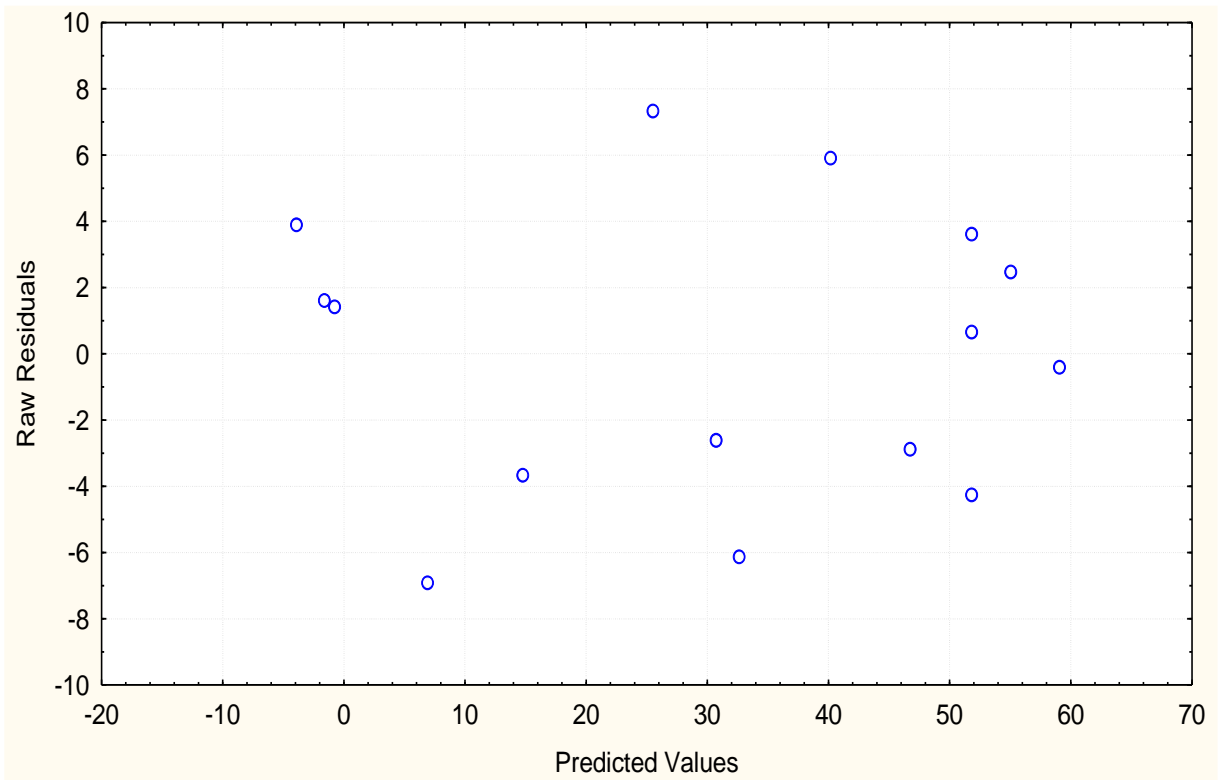
Fonte – Acervo pessoal.

Figura B.2 – Análise de probabilidade para a degradação de lignina.



Fonte – Acervo pessoal.

Figura B.3 – Análise de resíduos para a degradação de lignina.



Fonte – Acervo pessoal.