

Destruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea

Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira
Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas - SP - UNICAMP, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil - Área de concentração: Saneamento e Ambiente.

Campinas - SP
Outubro, 1997

T235d

32453/BC

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/Unicamp
	T235d
V	Ex.
TOMBO BC/	32453
PROC.	28197
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13/12/97
N.º CPD	

CM-00104210-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T235d

Teixeira, Cláudia Poli de Almeida Barêa

Destruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea. / Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

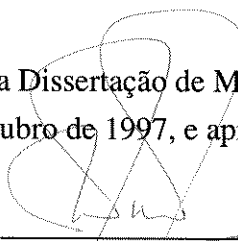
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Fotocatálise. 2. Fenóis. 3. Dióxido de titânio. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

Destruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea

Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira
Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado defendida por Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira em 17 de Outubro de 1997, e aprovada pela Comissão Julgadora.

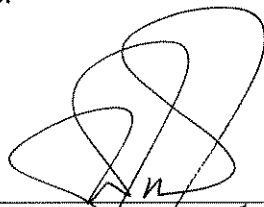


Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas - SP
Outubro, 1997

FOLHA DE APRESENTAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 17 de Outubro de 1997, pela Banca Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim
Presidente - Orientador - UNICAMP



Prof. Dr. Milton Mori
Titular - FEQ - UNICAMP



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Titular - FEC - UNICAMP

Dedico esta tese

*Aos meus pais Ivelise e Guilherme, sem os quais nada disso seria possível,
Ao Elder, meu marido, amigo e grande incentivador do meu trabalho,
À minha filha Gabriela, maior riqueza que Deus me deu,
À Deus, que está sempre me guiando e protegendo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson, pessoa pela qual eu tenho uma grande admiração, um profundo respeito e cuja convivência me foi muito valiosa, agradeço pela sua orientação e seu apoio durante a realização deste trabalho,

Às minhas queridas amigas Maggie e Ileana pelos momentos de alegria e descontração, além de todos aqueles outros momentos...

Ao meu amigo Antônio, figura sempre presente, mesmo estando longe,

À Raquel Nogueira e Rosana, que se mostraram sempre prontas a me ajudar e por todas as valiosas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho,

Aos professores Célio, Ivo e Jarbas do Instituto de Química e Brezaola, Bruno, Carlos Gomes, Feijó, Tuca e Rosely da Engenharia Civil, pela ajuda nas dificuldades,

Aos amigos do laboratório Baiano, Carminha, Cássia, Cleidiane, Crislaine, Cristina, Eduardo, Fernanda, Fernando, Henrique, Jeferson, Marcelo, Martha, Paulo, Pedro, Raquel Sofia, Renato Sanches, Renatão, Saliba, Silviana, Soraya, Roberta, Vera, pelo ambiente agradável e descontraído e pela convivência harmoniosa e companheira,

Aos amigos da Civil Alessandra, Angela, Badá, Flávio, Maria Tereza, Rogério e Sílvia, pela convivência sempre agradável durante estes dois anos,

Ao Instituto de Química da UNICAMP, professores e funcionários, por terem me acolhido tão bem, além do apoio técnico e material,

À Faculdade de Eng. Civil da UNICAMP, pela oportunidade a mim concedida,

Aos professores e funcionários do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP pelo apoio técnico,

À FAPESP, pela concessão da bolsa de estudos e pelo auxílio pesquisa deste trabalho,

A todos aqueles cuja amizade me deu forças para continuar em frente... sempre...

LISTA DE TABELAS

Pag.

TABELA 1.1	-	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	8
TABELA 1.2	-	Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO ₂ : Exemplos de compostos já estudados.....	13
TABELA 3.1	-	Intensidade luminosa das lâmpadas luz negra e germicida calculada utilizando um actinômetro.....	39
TABELA 3.2	-	Potência total (mW) proveniente da lâmpada luz negra que atinge a superfície do catalisador, em ambos os reatores.....	40
TABELA 3.3	-	Variação do tempo de detenção hidráulico no sistema com recirculação...	47
TABELA 3.4	-	Variação do tempo de detenção hidráulico e da porcentagem de degradação no sistema com passagem única.....	50
TABELA 3.5	-	Concentrações adequadas de H ₂ O ₂ para a degradação de soluções de fenol.....	51
TABELA 3.6	-	Bateria de ensaios relacionando a concentração da solução de entrada, o tipo do sistema reacional e a presença de peróxido de hidrogênio para um determinado reator e fonte luminosa.....	52
TABELA 3.7	-	Condições experimentais para a bateria de ensaios.....	53
TABELA 3.8	-	Taxa de degradação de fenol da bateria de ensaios.....	61
TABELA 3.9	-	Ordem de reação dos sistemas com recirculação.....	64
TABELA 3.10	-	Constante de velocidade de reação dos sistemas com recirculação.....	65
TABELA 3.11	-	Tempo de meia-vida dos sistemas com recirculação.....	65
TABELA 3.12	-	Consumo energético da bateria de ensaios.....	68
TABELA 3.13	-	Rendimento quântico da bateria de ensaios.....	70

FIGURA 1.1 - Níveis energéticos dos materiais.....	10
FIGURA 1.2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	12
FIGURA 1.3 - Seção transversal de um reator fotoquímico anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x.....	27
FIGURA 2.1 - Esquema do reator utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica.....	34
FIGURA 2.2 - Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica de fenol, com a opção (1) para passagem única e (2) para reciclo.....	35
FIGURA 3.1 - Espectros de emissão das lâmpadas (a) luz negra e (b) germicida.....	37
FIGURA 3.2 - Medida da intensidade luminosa (mW cm^{-2}) em função da variação da distância da lâmpada (a) luz negra e (b) germicida.....	39
FIGURA 3.3 - Efeito da fotólise provocada pelas lâmpadas (a) luz negra e (b) germicida no processo de degradação do fenol.....	41
FIGURA 3.4 - Efeito da evaporação do fenol no seu processo de degradação.....	42
FIGURA 3.5 - Comparação entre catalisador em suspensão e suportado na degradação de fenol.....	43
FIGURA 3.6 - Efeito da variação na vazão de ar no processo de degradação do fenol	45
FIGURA 3.7 - Efeito da variação na vazão de ar para solução de fenol mais concentrada.	46
FIGURA 3.8 - Efeito da variação na vazão da solução de fenol.....	47
FIGURA 3.9 - Comportamento do reator operando com passagem única.....	49
FIGURA 3.10 - Variação na vazão de ar e no tempo de detenção hidráulico para o reator operando com passagem única.....	49
FIGURA 3.11 - Efeito da variação na concentração de H_2O_2 no processo de degradação do fenol.....	51
FIGURA 3.12 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 em recirculação e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	54
FIGURA 3.13 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 na forma de passagem única e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	54
FIGURA 3.14 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 em recirculação e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	55
FIGURA 3.15 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 na forma de passagem única e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	55
FIGURA 3.16 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 em recirculação e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	56
FIGURA 3.17 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 na forma de passagem única e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	56
FIGURA 3.18 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 em recirculação e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	57

FIGURA 3.19 -	Degradação de fenol utilizando o reator 2 na forma de passagem única e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2	57
FIGURA 3.20 -	Determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 em recirculação e a lâmpada germicida, na ausência de H_2O_2	63
FIGURA 3.21 -	Determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 2 em recirculação e a lâmpada germicida, na presença de H_2O_2	63
FIGURA 3.22 -	Determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 com passagem única e a lâmpada luz negra, na ausência de H_2O_2	67
FIGURA 3.23 -	Comparação entre os dados experimentais e a modelagem matemática para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 com passagem única e a lâmpada luz negra, na ausência de H_2O_2 ...	68
FIGURA 3.24 -	Degradação do tricloroetileno utilizando o reator 2 com passagem única e a lâmpada germicida, na presença de H_2O_2 , com $[COT] = 20 \text{ mgC L}^{-1}$	72

LISTA DE ABREVIATURAS

USA - EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
COT	Carbono Orgânico Total
THM	Trihalometano
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultra Violeta
US	Ultra Som
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
PCB	Bifenila policlorada
PVC	Cloreto de polivinila
ads	Adsorvido
superf	Superficial
TRI	Taxa de Reação Intrínseca
TAF	Taxa de Absorção de Fótons
EE/M	Energia elétrica por unidade de massa
EE/O	Energia elétrica por ordem de magnitude por m ³
LH	Langmuir-Hinshelwood
TCE	Tricloroetileno
VOC	Composto Orgânico Volátil
sol	Solução
máx	Máximo
min	Mínimo
exp	Exposição

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g	Energia de “band-gap”
E	Energia
e^-	Elétron fotogerado
h^+	Lacuna fotogerada
$h\nu$	Fótons emitidos pela fonte luminosa
e^-_{BC}	Elétron gerado na banda de condução
h^+_{BV}	Lacuna gerada na banda de valência
I	Intensidade luminosa
ϕ	Rendimento quântico
P	Potência
V	Volume
t	Tempo
M	Massa molecular
C	Concentração
Q	Vazão
r	Taxa de oxidação fotocatalítica
K	Constante de velocidade da reação
k	Constante de adsorção
K'	Constante de primeira ordem
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
n	Número de moléculas
T	Transmitância
θ_H	Tempo de detenção hidráulico
$[COT]$	Concentração de carbono orgânico total
$[H_2O_2]$	Concentração de peróxido de hidrogênio
% deg	Porcentagem de degradação
T'	Correção para o modelo de reatores completamente misturados

RESUMO

DESTRUIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS UTILIZANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Autora: Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Neste trabalho, o processo fotocatalítico foi estudado utilizando-se reatores anelares em fluxo ascendente, empregando dióxido de titânio suportado como catalisador. Na primeira parte do trabalho, utilizando fenol como composto teste, verificou-se o efeito de alguns parâmetros que influenciam o processo de degradação fotocatalítica: a fotólise do fenol causada pelas lâmpadas luz negra e germicida, a sua evaporação durante os experimentos de degradação, a diferença entre o catalisador na forma suportada e em suspensão, a variação das vazões de ar e da solução no processo, comportamento do sistema para operação com passagem única e a adição de H_2O_2 à solução de fenol. Os resultados mostraram que a fotólise causada pela lâmpada germicida (cerca de 10 %) é maior que a causada pela luz negra (cerca de 2 %) e o efeito da evaporação é mínimo, podendo ser desprezado. Embora os resultados tenham apontado que o reator empregando o catalisador em suspensão seja mais eficiente do que na forma suportada, sabe-se que esta é mais vantajosa devido à facilidade de operação e manuseio, além da redução no custo do processo. Portanto, neste trabalho, os experimentos subsequentes foram realizados utilizando o reator na forma suportada. Os resultados mostraram que a adição de ar numa vazão de 300 mL min^{-1} , numa vazão de solução em torno de 110 mL min^{-1} para os sistemas em recirculação, com um tempo de detenção hidráulico de 119 min para os sistemas com passagem única para os reatores 1 e 2 (diâmetros de 3,3 e 7,0 cm, respectivamente) e com adição de H_2O_2 numa concentração de 35 mmol L^{-1} para $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$ são condições otimizadas para este processo. Desta forma, utilizando as condições descritas anteriormente, na segunda parte do trabalho foi feita uma bateria de ensaios, na qual variou-se a fonte luminosa (lâmpada germicida e luz negra), a concentração da solução de fenol ($[\text{COT}] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$), a forma de operação do reator (com passagem única ou em recirculação), a geometria do reator (pelo aumento do diâmetro do reator) e a presença de H_2O_2 . Os parâmetros determinados nesta etapa foram a taxa de degradação, que representa a velocidade com que o composto orgânico é mineralizado, o rendimento quântico, o consumo energético, a ordem das reações e o tempo de meia-vida. Os resultados mostraram que o experimento no qual obteve-se o melhor desempenho foi o da solução de fenol com $[\text{COT}] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, na presença de peróxido de hidrogênio, utilizando o reator 2, operando na forma de passagem única e com a lâmpada germicida, onde observou-se a maior taxa de degradação ($36,83 \text{ mgC h}^{-1}$) com um dos menores consumos energéticos (65 kWh m^{-3}). Finalizando, o sistema fotocatalítico foi também testado para tricloroetileno, obtendo-se uma taxa de degradação de $11,06 \text{ mgC h}^{-1}$ e um consumo energético de $7,8 \text{ kWh m}^{-3}$ nas soluções contendo 20 mgC L^{-1} .

ABSTRACT

DESTRUCTION OF POTENTIALLY TOXIC COMPOUNDS ORGANIC BY USING HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

Autor: Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

In this work, the photocatalytic process was studied by using an annular up flow reactors and supported titanium dioxide as catalyst. In the first part of the work, the effect of some parameters that influence the process of photocatalytic degradation, using phenol as model compound, was studied: the photolysis of phenol exposed to black and germicide lamps, the evaporation during the degradation experiments, the difference between supported and slurry catalyst, flow and different concentration in the process, the behaviour of the system with single pass and the addition of H_2O_2 to the solution of phenol. The results showed that the photolysis caused by the germicide lamp (about 10 %) is higher than the one observed for black light (about 2 %) and the effect of the evaporation can be neglected. Although the results showed that the reactor using the catalyst in suspension is more efficient than the supported form, it is known that this form is more advantageous due the facility of operation and handling, besides the reduction in costs. Therefore, in this work, subsequent experiments were carried out by using the reactor in the supported form. The results showed that bubbling air at 300 mL min^{-1} , keeping the flow rate around of 110 mL min^{-1} in recirculation, retention time of 119 min in a single pass system reactors 1 e 2 (diameters of 3,3 e 7,0 cm, respectively) and the addition of H_2O_2 in a concentration of 35 mmol L^{-1} to $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$ are the optimized conditions to this process. Using these conditions, in the second part of the work, a series of experiments was made, in which the irradiation source (germicide and black light lamps), the concentration of phenol ($[\text{COT}] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$), the way of operation of the reactor (single pass or recirculation), the geometry of the reactor (by increasing the diameter of the reactor) and the presence of hydrogen peroxide were evaluated. The parameters determined in this part of the work were the rate of degradation, that means the velocity that the organic compound is mineralized, the quantum yield, the energy consumption, the order of the reactions and the half time. The results showed that the best performance was obtained using a solution with initial concentration of phenol of $[\text{COT}] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, in the presence of hydrogen peroxide, using the reactor 2, operating in the form of single pass and with the germicide lamp, where the highest rate of degradation ($36,83 \text{ mgC h}^{-1}$) was observed, with lowest energy consumption (65 kWh m^{-3}). Finally, the catalytic system was tested for trichloroethylene, resulting in a degradation of $11,06 \text{ mgC h}^{-1}$ and an energy consumption of $7,8 \text{ kWh m}^{-3}$ for a solution containing 20 mgC L^{-1} .

SUMÁRIO

pag

CAPA.....	i
PÁGINA DE ROSTO.....	ii
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
SUMÁRIO.....	xii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - A poluição ambiental.....	2
1.2 - Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes industriais.....	5
1.2.1 - Métodos envolvendo transferência de fase.....	5
1.2.2 - Métodos oxidativos convencionais.....	5
1.3 - Processos oxidativos avançados (POA)	7
1.4 - Sistemas heterogêneos.....	9
1.4.1 - Catalisadores.....	11
1.4.2 - Fotoativação do TiO ₂	11
1.4.3 - Fotocatálise heterogênea com TiO ₂	12
1.4.4 - Mecanismos de formação de radicais •OH.....	14
1.4.5 - Fatores que influenciam o processo de fotocatalise.....	15
1.4.5.1 - Concentração do contaminante orgânico.....	15
1.4.5.2 - Concentração de oxigênio.....	16
1.4.5.3 - Concentração do oxidante auxiliar.....	17
1.4.5.4 - Forma cristalina, propriedades, concentração e dopagem do catalisador.....	17
1.4.5.5 - Características da luz.....	19
1.4.5.6 - Efeito da temperatura.....	19
1.4.5.7 - Efeito do pH.....	19
1.4.5.8 - Presença de ânions.....	19
1.4.5.9 - Durabilidade, eficiência e custo.....	20
1.4.6 - Quantificação da eficiência das reações.....	20
1.4.6.1 - Rendimento quântico.....	20
1.4.6.2 - Consumo energético.....	22
1.4.6.3 - Eficiência na absorção de fótons.....	23
1.4.7 - Cinética das reações fotocatalíticas.....	24
1.4.8 - Geometria de reatores fotocatalíticos.....	25

1.5 - Substâncias químicas estudadas.....	28
1.6 - Objetivos.....	29
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	30
2.1 - Reagentes.....	31
2.2 - Equipamentos e acessórios.....	31
2.3 - Análise - Determinação de Carbono Orgânico Total.....	31
2.4 - Os reatores fotocatalíticos.....	32
2.5 - Preparação do TiO ₂ suportado.....	32
2.6 - Descrição dos ensaios fotocatalíticos.....	33
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.1 - Parâmetros que influenciam o processo fotocatalítico.....	37
3.1.1 - Lâmpada luz negra e lâmpada germicida.....	37
3.1.1.1 - Espectros de emissão.....	37
3.1.1.2 - Determinação da intensidade luminosa utilizando um actinômetro.....	38
3.1.1.3 - Efeito da fotólise direta no processo de degradação do fenol.....	40
3.1.2 - Efeito da evaporação do fenol nos ensaios de degradação fotocatalítica.....	42
3.1.3 - Comparação entre catalisador na forma suportada e em suspensão na solução.....	42
3.1.4 - Efeito da adição de ar no processo de degradação do fenol.....	44
3.1.5 - Influência da vazão de ar para soluções de fenol mais concentradas.....	45
3.1.6 - Influência da variação na vazão de entrada de solução no processo de degradação do fenol.....	46
3.1.7 - Estudo das condições ótimas para operação do reator na forma de passagem única no processo de degradação do fenol.....	48
3.1.8 - Estudo da melhor relação entre fenol e H ₂ O ₂ no processo de degradação.....	50
3.2 - Bateria de ensaios.....	52
3.2.1 - Efeito da variação da concentração de fenol.....	58
3.2.2 - Efeito da adição de H ₂ O ₂	59
3.2.3 - Efeito da variação na fonte luminosa.....	60
3.2.4 - Determinação das taxas de degradação do fenol.....	60
3.2.5 - Determinação da ordem e da constante de velocidade de reação para os sistemas com recirculação.....	62
3.2.6 - Determinação do tempo de meia vida para os sistemas com recirculação.....	65
3.2.7 - Determinação do modelo matemático dos sistemas com passagem única.....	66
3.2.8 - Determinação do consumo energético.....	68
3.2.9 - Determinação do rendimento quântico.....	69
3.2.10 - O experimento de melhor desempenho.....	70
3.3 - Degradação de tricloroetileno.....	71
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES.....	73
CAPÍTULO 5 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
CAPÍTULO 6 - BIBLIOGRAFIA.....	79

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - A POLUIÇÃO AMBIENTAL

Há milhares de anos, os elementos químicos carbono, nitrogênio, oxigênio e outros, fazem parte de um ciclo biogeoquímico, o que permite que eles recirculem pela Terra e fiquem armazenados em seus depósitos naturais. Entretanto, de acordo com GARRELS *et alii* (1975), este ciclo tem sido alterado devido aos seguintes fatores:

- **crescimento populacional**, o qual é fruto, principalmente, do avanço da medicina, da diversificação agrícola e da implantação e melhoria das redes de saneamento básico. Enquanto que no início do século XX a população era de 1,6 bilhões de habitantes, a previsão para o início do ano 2000 é de 7 bilhões (FOX, 1990);
- **modelo econômico atual**, que está associado às atividades de exploração dos recursos naturais, transformação em bens de consumo e intensificação da atividade agrícola (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Este avanço tecnológico gerou uma série de novos produtos. Segundo GULYAS (1992), mais de 8 milhões de compostos estão caracterizados quimicamente. Destes, aproximadamente 60.000 são comercializados na Europa. Entretanto, somente uma parte deles são caracterizados quanto aos aspectos toxicológicos, pois esta avaliação requer muito tempo e dinheiro. Com isso, entende-se porque somente um número muito pequeno de substâncias químicas são registradas como poluentes e têm sua emissão controlada.

A maioria dos poluentes orgânicos são originados no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papeleiras, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais (OLLIS *et alii*, 1989).

A falta de conhecimento humano frente aos problemas que poderiam ocorrer para as gerações futuras, fez com que toda essa mudança de atividades e mesmo de costumes, não viesse acompanhada de uma preocupação com o meio ambiente. Os efluentes gerados por essas novas atividades originaram um desequilíbrio no meio, pois, com pouca ou nenhuma preocupação, eles são lançados na atmosfera (como material particulado ou gases), no solo (pelos aterros, pesticidas, etc) ou nos corpos receptores (como efluente industrial ou esgoto doméstico).

Estima-se que foram gerados entre 330 e 570 milhões de toneladas de resíduos perigosos nos Estados Unidos entre 1900 e 1980 e este número vem crescendo grandemente; aproximadamente 9.000 em 1980 e mais de 25.000 em 1986 (GLATZMAIER *et alii*, 1991). A literatura mais recente chega a estimar em 280 milhões de toneladas de resíduos perigosos gerados anualmente, oriundos de mais de 200.000 processos industriais. Deste número, somente 3 % é destruído, enquanto que o restante é lançado no meio ambiente, onde eles são acumulados, tornando-se parte integrante do mesmo (GUPTA e ANDERSON, 1991).

Aproximadamente metade da população dos Estados Unidos depende de fontes subterrâneas para suprir a sua necessidade de água potável. Milhares de poços têm sido fechados, pois já foram encontrados mais de 700 produtos químicos perigosos, com índice de concentração elevado (MATTHEWS, 1991a; OLLIS *et alii*, 1989).

Diante desta série de fatores, a poluição ambiental tem sido um assunto de extremo interesse em todas as partes do mundo, tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). Segundo JARDIM (1993), “Nestas últimas duas décadas a preocupação com o meio ambiente foi o único tema capaz de aglutinar a sociedade civil em torno de uma causa comum. Apartidário e sem fronteiras, o movimento ambientalista tem crescido continuamente em todo o planeta, trazendo como principal consequência desta expansão normas e legislações cada vez mais restritivas quanto à disposição final e ao descarte de sub-produtos na biosfera. [...] Como principal consequência desta verdadeira revolução ambiental, o consumidor passou a responsabilizar a indústria por todo o ciclo de vida do bem manufaturado, desde a sua matéria-prima, passando pela persistência no meio ambiente e indo até a sua disposição final.”

Para enfrentar este problema, nos últimos anos estão sendo implementados programas educacionais e legislativos voltados à proteção ambiental (LEGRINI *et alii*, 1993).

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USA - EPA), levando em consideração a frequência de ocorrência e dados de persistência e toxicidade, elaborou uma lista contendo 129 poluentes prioritários em águas doces, dos quais 113 são orgânicos (RUOCCO *et alii*, 1987).

Além disso, as novas regulamentações necessitavam avaliar tecnologias alternativas para desinfecção e tratamento de água, com o objetivo de que elas fossem desenvolvidas, demonstradas e tornadas vantajosas comercialmente (LEWIS *et alii*, 1992). Especificamente, o uso de cloro livre como um desinfetante foi limitado a águas tratadas, pois a cloração de águas com alto teor de carbono orgânico total (COT) pode produzir níveis inaceitáveis de trihalometanos (THM) e outros sub-produtos cancerígenos (WEI *et alii*, 1994).

Atualmente, as técnicas de controle de poluição estão tendo um grande progresso em vários ramos de indústrias de extração e de transformação. Entretanto, o quadro atual ainda está muito distante do ideal (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). O controle na emissão de substâncias químicas é ineficiente, pois, como já foi dito, apenas um número muito pequeno delas são registradas como poluentes (GULYAS, 1992).

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70 % da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985).

Além disso, embora o volume de água presente na Terra seja grande (1,41 bilhões de Km³), 98 % da mesma encontra-se como água salgada, nos oceanos e mares e 2 % como água doce. Destes 2 %, 87 % se encontra na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos . Como o processo de dessalinização é custoso, o homem dispõe somente de 2.000 Km³ de água doce (na forma de rios) para satisfazer suas necessidades (CHAPMAN, 1990). Diante disso surge o ponto conflitante: de um lado tem-se a água, que é um recurso escasso, e do outro tem-se o crescimento populacional, o aumento da procura por água de alta qualidade e a maior geração de resíduo (KONDO e JARDIM, 1991).

A poluição causada por resíduos orgânicos perigosos tem se tornado importante devido à toxicidade dos seus componentes. Os efeitos adversos desses compostos na saúde humana são causados pelo uso de fontes de água poluída e pela ingestão de alimentos contaminados por acúmulo de substâncias tóxicas (DAVIS *et alii*, 1989). Alguns tratamentos utilizados no combate a esta poluição podem acarretar ainda mais problemas. Na biodegradação, por exemplo, a atividade bacteriana é geralmente lenta, além do que, em alguns casos, os produtos formados são mais tóxicos que os iniciais (HIDAKA *et alii*, 1989). Sendo assim, eles são acumulados na natureza e persistem por um longo tempo (HIDAKA e ZHAO, 1992).

A destruição de rejeitos perigosos não é um problema exclusivo de pessoas envolvidas em atividades industriais e agrícolas, mas também de todas aquelas envolvidas com trabalho em laboratório, onde geralmente são produzidas e acumuladas soluções contaminadas (PRAMAURO *et alii*, 1995).

Diante disso, nos últimos anos tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais. Elas tendem a ser mais inovativas e menos onerosas, além de priorizarem a componente ambiental. Entretanto, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído, é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais.

Além disso, considerando que em algumas áreas o suprimento de água não é suficiente para atender o aumento da demanda, o reuso de água tem sido considerado como uma alternativa para resolver parte deste problema (KONDO e JARDIM, 1991). Segundo ACHER (1985), isso já é feito em irrigações de pasto, na recarga artificial de água subterrânea ou ainda para uso potável.

Havendo a necessidade de tratamento do resíduo industrial, existem vários processos, que vão desde os tradicionais e ainda muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, “air-stripping”, tratamento biológico e incineração, até os mais inovativos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA), onde há mineralização dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que sabe-se como tratá-los).

1.2 - TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES INDUSTRIAIS

1.2.1 - MÉTODOS ENVOLVENDO TRANSFERÊNCIA DE FASE

Nas últimas décadas foram desenvolvidas várias tecnologias para tratamento de água e efluentes industriais e, hoje em dia, a maioria das estações de tratamento operam com processos baseados na transferência de fase do contaminante. Alguns deles são: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, "air-stripping", centrifugação, osmose reversa, extração, destilação, evaporação, além dos processos mistos: físico/químicos, físico/biológicos e químico/biológicos (MATSUMOTO *et alii*, 1994). Estes processos têm o seu mérito, pois reduzem significativamente o volume do meio contaminado, concentrando-o. Entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído (GULYAS, 1992), isto é, obtém-se água limpa, entretanto o resíduo contaminante permanece na outra fase. Entre esses processos, pode-se citar a adsorção em carvão ativado e o "air-stripping" que são muito utilizados nos Estados Unidos como processos de tratamento efetivo (SERPONE, 1995).

A adsorção em carvão ativado é um processo de separação líquido-sólido ou gás-sólido, utilizado em controles de sabor e odor e na remoção de compostos orgânicos específicos, tais como aromáticos halo-substituídos, que ganharam notoriedade como poluente porque são resistentes à biodegradação (MILLER *et alii*, 1988). Embora de grande aplicabilidade, apresenta algumas desvantagens: o composto fica adsorvido ao carvão, sendo necessário a sua reativação (URANO *et alii*, 1991); quando a matéria orgânica está em alta concentração, o adsorvente deve ser regenerado com maior frequência, pois a capacidade de adsorção diminui com o aumento da concentração do composto, encarecendo ainda mais o processo (DAVIS *et alii*, 1989); produz um resíduo sólido perigoso, cuja disposição final torna-se um problema (MILLS *et alii*, 1993; LU *et alii*, 1995).

O "air-stripping" é um processo de transferência de compostos voláteis da fase líquida para a gasosa pelo borbulhamento de ar na solução (CLARK *et alii*, 1988). Esta técnica apresenta algumas desvantagens: é limitada a compostos voláteis (SUNDSTROM *et alii*, 1989), é limitada à áreas onde a temperatura ambiente não causa problemas de congelamento durante o processo de descontaminação (DAVIS *et alii*, 1989), transfere o problema da contaminação na fase líquida para um problema de contaminação atmosférica e é um processo custoso, pois, para que isso seja evitado, normalmente utiliza-se carvão ativado na saída da torre de "stripping" (MILLS *et alii*, 1993).

1.2.2 - MÉTODOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos. Entre eles, pode-se citar a incineração e o tratamento biológico.

A incineração é um assunto polêmico. Alguns trabalhos defendem o uso de incineradores, elegendo-os como "a melhor e, em alguns casos particulares, a única solução para eliminar resíduos sólidos", e ainda afirmam que o que existe é um preconceito muito grande de que incineradores são "uma fábrica de poluição" (HAYASHI, 1993). Por outro lado, há quem afirme que plantas de tratamento de esgotos e incineradores são uma fonte constante de contaminantes para o meio ambiente, pois muitos dos produtos lançados são bioacumulativos e persistentes (PELIZZETTI *et alii*, 1985).

Em 1985, na Suécia, chegou-se a suspender a construção de novos equipamentos de incineração, enquanto se aguardava os resultados de um estudo sobre a produção de dioxinas e a incerteza que envolvia o impacto desses compostos na saúde e no meio. A conclusão do estudo foi que incineradores eram um método aceitável de tratamento de resíduos. Entretanto, a partir de 1986 foram estabelecidas condições mais restritivas para a emissão de alguns poluentes (NILSSON, 1993). Mesmo assim, trabalhos recentes ainda avaliam a possibilidade de formação de dioxinas policloradas, furanos, benzenos e fenóis, além de produtos mutagênicos em incineradores (GHOORISHI e ALTWICKER, 1995; YOSHINO e URANO, 1995).

Atualmente, a incineração é utilizada no tratamento de resíduos em geral. Entretanto, ela apresenta como desvantagens o custo e a dificuldade de operação, pois estão envolvidas altas temperaturas (geralmente maiores que 850 °C). Além disso, para soluções aquosas ela não se mostra como o processo mais adequado, pois deve-se gastar uma quantidade de energia muito grande para a vaporização da água antes de começar a destruição do composto orgânico (OPPELT, 1986; HUANG *et alii*, 1993).

O tratamento biológico é, provavelmente, a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos (CO_2 e H_2O nos processos aeróbios e CH_4 e CO_2 nos anaeróbios). Entretanto, pode haver dificuldades operacionais, uma vez que o processo é sensível às condições ambientais, bem como às características do efluente, por exemplo a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (HIDAKA *et alii*, 1989; LU *et alii*, 1995). Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (WOODS *et alii*, 1989), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (AUGUGLIARO *et alii*, 1991). A literatura aponta trabalhos em que foi utilizada coluna de carvão ativado granular, que combina a biodegradação com a adsorção, proporcionando maior estabilidade e segurança na operação do que cada processo separado (SPELTEL *et alii*, 1989).

Os processos oxidativos são, geralmente, os preferidos no que se refere à proteção do meio ambiente. Entretanto, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial (GULYAS, 1992). Alguns exemplos são: efluentes originados de manufaturas têxteis são altamente coloridos, ainda que não sejam considerados tóxicos e, além disso, devido à estabilidade dos corantes modernos, métodos de tratamento biológico convencionais, adsorção e coagulação são ineficientes neste tipo de tratamento. Por outro lado, a cloração e ozonização envolvem reações químicas com oxidantes fortes (Cl_2 e O_3); enquanto o cloro pode converter contaminantes hidrocarbonetos em derivados mais prejudiciais, os THMs, o ozônio é instável quimicamente, sendo necessário ser gerado "in situ", o que pode requerer custos de capital e de energia elétrica altos. Além disso, deve-se ter o cuidado de prevenir o escape de ozônio para a atmosfera (DAVIS *et alii*, 1994). O problema relativo à formação de trihalometanos também é observado em processos de desinfecção de águas para uso potável, embora ela venha sendo amplamente usada, pois, sem dúvida, é uma forma eficaz de inativar microorganismos patogênicos (MILLS *et alii*, 1993; HALMANN *et alii*, 1992).

Para diminuir os níveis de THM na água potável tem-se investigado alguns fatores como: mudança no ponto de cloração, uso de outros desinfetantes ao invés do cloro, remoção dos THM depois da sua formação ou ainda remoção dos orgânicos precursores (ácidos húmicos, ácido fúlvico, metil-cetonas, fenóis, anilinas e quinonas) (MOYERS e WU, 1985).

1.3 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

O controle de poluentes orgânicos em água é uma importante medida na proteção do meio ambiente. Entretanto, os métodos utilizados nas estações de tratamento de água municipais não são efetivos na decomposição de muitos deles (HALMANN *et alii*, 1992). Por este motivo é tão interessante investigar tecnologias efetivas para destruir contaminantes orgânicos (LU *et alii*, 1995).

Nos últimos 15 anos, os POA têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas poluídas, bem como de águas residuárias contaminadas com biocidas ou componentes não biodegradáveis (SERPONE, 1995).

POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação, como pode ser visto na TAB. 1.1 (HUANG *et alii*, 1993). O crescente interesse por esses processos tem levado ao desenvolvimento de projetos e construções de novos tipos de reatores fotoquímicos, utilização de outras fontes de luz, preparação de fotocatalisadores dopados ou não, além da tentativa de suportá-los em diferentes materiais (LEGRINI *et alii*, 1993).

TABELA 1.1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

FONTE: HUANG *et alii*, 1993.

Os sistemas homogêneos são aqueles onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida. Neles, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos:

- **Fotólise direta com ultravioleta (UV)**, onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise com UV tem sido usada para eliminar compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamentos metalizados, óleo, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água. O domínio espectral de excitação é usado como um meio de classificação desses processos: emissão em 253,7, 210-230 e 313-367 nm. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: H₂O₂/UV, O₃/UV e H₂O₂/O₃/UV. Entretanto, a fotólise de poluentes pode ser importante em casos onde reações de radicais hidroxila sejam lentas, por exemplo, com alifáticos perclorados (LEGRINI *et alii*, 1993). Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a irradiação pode ser utilizada para outros fins. Por exemplo, estudos demonstram que irradiação em comprimentos de onda de 253,7 nm, embora não remova compostos orgânicos da água, é eficiente na desinfecção da mesma.

- **Geração de radicais hidroxila**, o qual é um agente oxidante extremamente potente, de vida curta, capaz de oxidar compostos orgânicos, mineralizando-os, isto é, transformando-os em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos, na maioria das vezes por abstração de hidrogênio. A geração de radicais hidroxila pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 , O_3 , combinados ou não com irradiação. Por outro lado, a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila é que, em solução aquosa, sequestradores desses radicais, tais como HCO_3^- e CO_3^{2-} estão presentes, diminuindo a eficiência do processo (LEGRINI *et alii*, 1993).

Como não é o objetivo deste trabalho aprofundar-se nos sistemas homogêneos, os mecanismos envolvidos nos processos de oxidação via O_3/UV , feixe de elétrons, ultra-som (US), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, US/UV, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ não serão discutidos. Entretanto, como foi utilizado H_2O_2 nos ensaios fotocatalíticos, o mecanismo envolvido no sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ será visto mais detalhadamente no item 1.4.5.3.

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores, que neste caso são partículas sólidas. Como neste trabalho desenvolveu-se um reator fotocatalítico utilizando o catalisador TiO_2 na forma suportada, isto é, um sistema heterogêneo, este assunto será visto mais detalhadamente no próximo item, o qual será desmembrado em vários outros tópicos.

1.4 - SISTEMAS HETEROGÊNEOS

Como já foi dito, os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

De acordo com o número de fases, o sistema reacional pode ser classificado em:

- **homogêneo** - quando o substrato e o catalisador formam uma única fase;
- **heterogêneo** - quando o substrato e o catalisador formam sistemas polifásicos.

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. (DAVIS *et alii*, 1989). Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” (E_g) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores podem ser classificados em:

- **condutores** - onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- **semicondutores** - onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas ("band-gap"), porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron / lacuna (e^- / h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;
- **não condutores** - onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A FIG. 1.1 mostra, esquematicamente, a diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores.

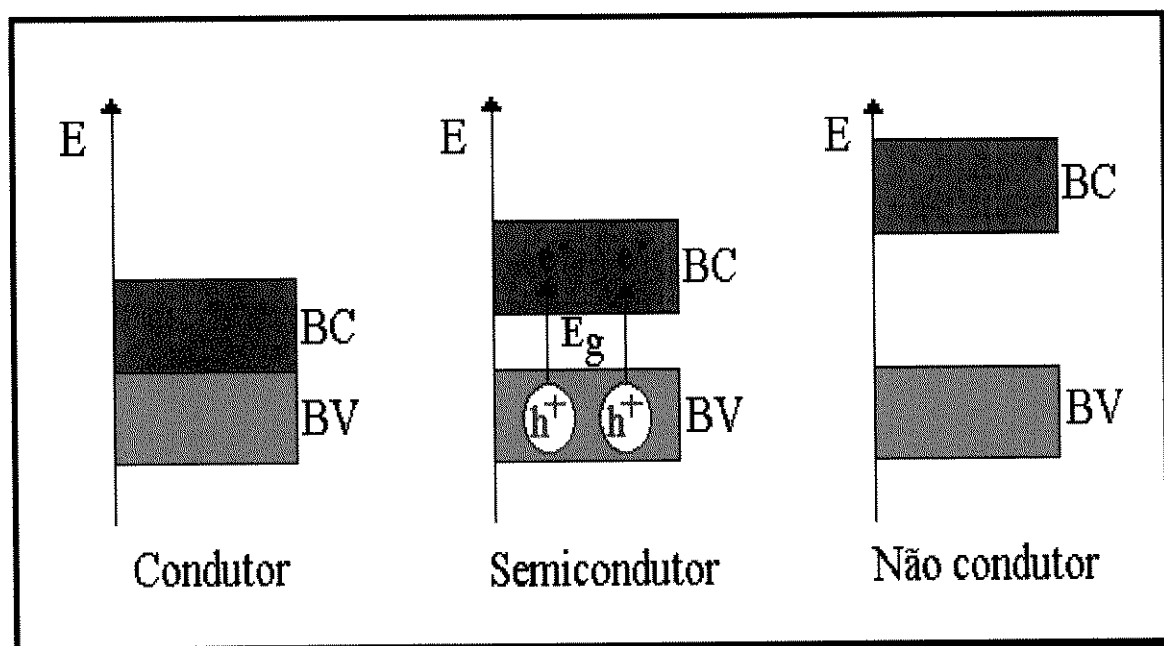


FIGURA 1.1 - Níveis energéticos dos materiais

FONTE: DAVIS *et alii*, 1989.

Segundo SURI *et alii* (1993) e WONG *et alii* (1995), algumas vantagens da fotocatalise heterogênea são:

- Uma grande variedade de compostos orgânicos pode ser degradada;
- Não há a necessidade de receptores de elétrons adicionais (como peróxido de hidrogênio);
- O fotocatalisador pode ser reutilizado;
- A radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador;
- Os catalisadores semicondutores são geralmente atóxicos, baratos e de longa vida útil;
- Os catalisadores semicondutores podem ser utilizados satisfatoriamente, tanto na fase gasosa como na aquosa.

1.4.1 - CATALISADORES

A literatura menciona vários trabalhos envolvendo diversos catalisadores semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 e Al_2O_3 (TANAKA e HISANAGA, 1994) ou ZnS , CdS e V_2O_5 (MIHAYLOV *et alii*, 1993). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos. Além disso, nas últimas décadas, o TiO_2 tem sido extensivamente estudado por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas e, com isso, tem sido utilizado numa variedade enorme de aplicações tecnológicas. Em particular, deste 1971, quando Fujishima e Honda relataram em seu trabalho uma célula fotoeletroquímica possuindo um ânodo de TiO_2 , na qual ocorreu pela primeira vez a quebra fotolítica de água em oxigênio e hidrogênio, a fotocatalise tem se tornado a maior área de investigação (MO e CHING, 1995; BREDOW e JUG, 1995).

Algumas das vantagens do dióxido de titânio são o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar.

1.4.2 - FOTOATIVAÇÃO DO TiO_2

O TiO_2 é um semicondutor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, não conduz eletricidade. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap” (3.2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron / lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de óxi-redução, com absorção de espécies como H_2O , $\text{OH}^\cdot$, O_2 e compostos orgânicos. Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semicondutor é ilustrado na FIG. 1.2.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este, por sua vez, produz radicais hidroxila (SURI *et alii*, 1993). Os mecanismos dessas reações serão vistos mais adiante.

O par elétron / lacuna formado nas micropartículas após a irradiação pode ser detectado espectroscopicamente. São usualmente especificados como Ti^{3+} e $\text{O}^\cdot$, nomenclatura esta que dá idéia de que o TiO_2 é iônico, consistindo dos íons Ti^{4+} e O^{2-} (BREDOW e JUG, 1995).

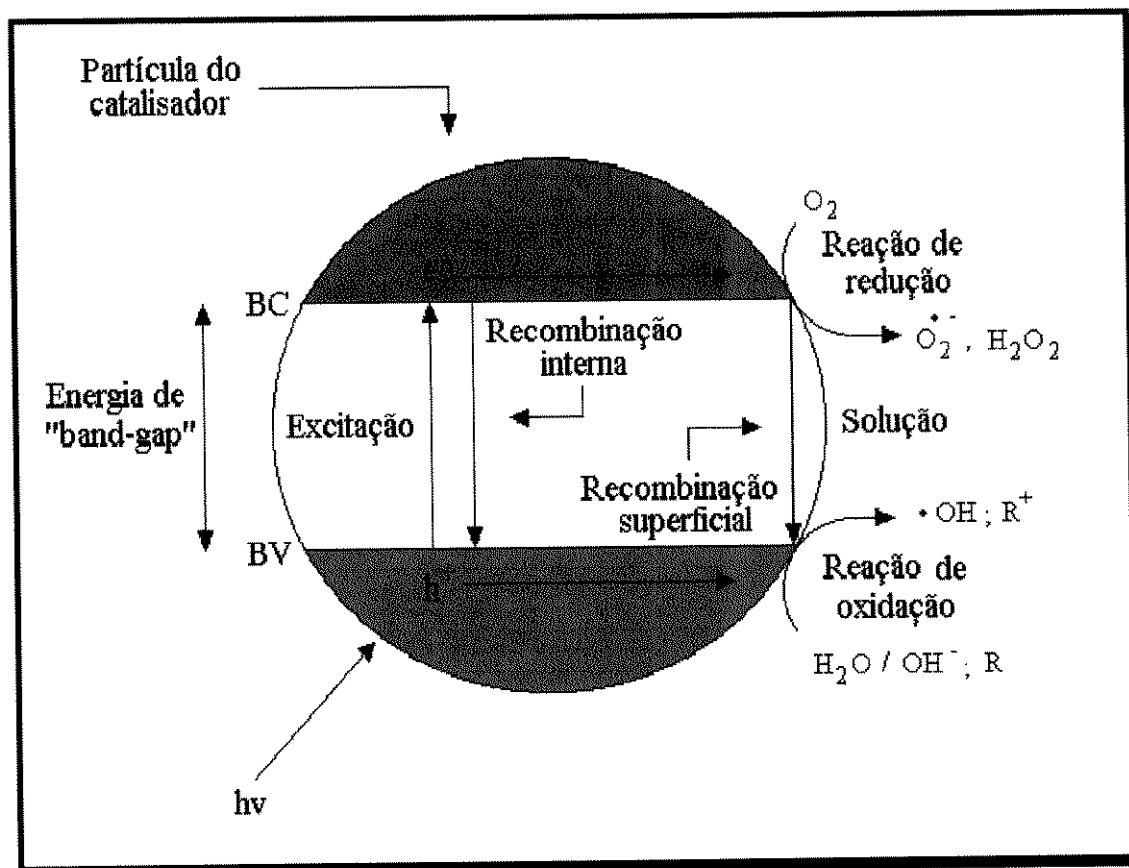


FIGURA 1.2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor

FONTE: SURI *et alii*, 1993.

1.4.3 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2

Segundo BAHNEMANN *et alii* (1984), os dois pesquisadores pioneiros, em cujos trabalhos foi utilizado TiO_2 como catalisador foram Bard, em 1977, que mostrou que as reações químicas ocorrem devido aos elétrons e lacunas geradas pela irradiação UV, e Carey, em 1976, que degradou bifenila policlorada (PCB).

Hoje em dia, a degradação fotocatalítica com semicondutor é vista como um método promissor para a remoção de traços de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água, podendo substituir a adsorção em carvão ativado e o "air-stripping", que são os métodos geralmente usados nesta aplicação (MANILAL *et alii*, 1992). Algumas empresas já estão envolvidas na construção de reatores fotocatalíticos a nível comercial, como a Nutech Environmental (Canadá) e a Eniricerche (Itália). A Sandia National Laboratories, a National Renewable Energy laboratory (USA) e a "Plataforma Solar" (Espanha) estão testando a degradação fotocatalítica de vários poluentes em reatores utilizando luz solar (HERRMANN *et alii*, 1993).

A fotocatalise heterogênea com TiO_2 já tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos. Na TAB. 1.2 são mostrados alguns deles:

TABELA 1.2 - Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO_2 :

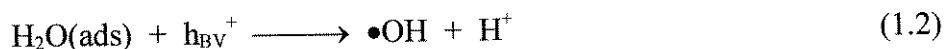
Exemplos de compostos já estudados

CLASSE	EXEMPLOS
Alcanos	metano, isobutano, pentano, isooctano, 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.
Ácidos carboxílicos alifáticos	fôrmico, etanóico, dimetiletanóico, mono-, di- e tri- cloroetanóico, propanóico, butanóico, dodecanóico, oxálico.
Alcenos	propeno, ciclohexeno
Haloalcenos	percloroeteno, 1,1-dicloroeteno, 1,1,1- e 1,1,2- tricloroeteno, tetracloroeteno, mono-, di- e tetra- fluoreteno, 3,3,3-trifluorpropeno, hexafluorpropeno.
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.
Fenóis	fenol, hidroquinona, metilhidroquinona, catecol, 4-metil catecol, 4-nitrocatecol, resorcinol, 2-naftol, o-, m- e p-cresol.
Ácidos carboxílicos aromáticos	benzóico, 4-amino benzóico, 3-cloro-4-hidroxibenzóico, 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-hidroxietano-1,1-difosfonato, 4-nitrofenil dietil fosfato, trimetil fosfato, trimetil fosfito, dimetil amônia fosfoditionato, tetrabutyl amônia fosfato.
Herbicidas	metil viologen, atrazina, simazina, prometon, propetrina, bentazon
Pesticidas	DDT, paration, lindane
Corantes	azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína, umbelliferone.

FONTE: MILLS *et alii* (1993).

1.4.4 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE RADICAIS $\bullet\text{OH}$

Os radicais hidroxila têm sido apontados como as espécies reativas envolvidas na degradação fotocatalítica de muitos compostos orgânicos. Há dois caminhos pelos quais os radicais $\bullet\text{OH}$ podem ser formados (AL-EKABI e SERPONE, 1988). MATTHEWS (1984) sugeriu que as reações entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida ou entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- da superfície na partícula de TiO_2 são a maior rota na formação de radicais $\bullet\text{OH}$:

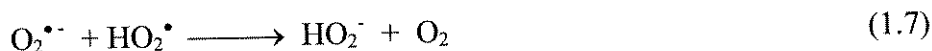
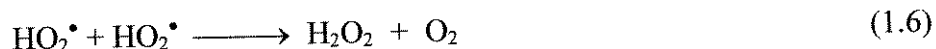


OKAMOTO *et alii* (1985) sugeriram que estes radicais se formam não somente via lacunas da banda de valência, mas também pelo H_2O_2 formado do íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

É geralmente aceito que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores pelo aprisionamento do elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e então evitando o processo de recombinação elétron-lacuna.



O peróxido de hidrogênio pode ser formado pelas seguintes reações:



A quebra de H_2O_2 por uma das reações abaixo pode gerar radicais $\bullet\text{OH}$:



Os mecanismos de reação envolvidos nos processos fotocatalíticos são fonte de grande interesse para diversos autores. SCHWITZGEBEL *et alii* (1995) mostraram em seu estudo que elétrons e moléculas de O_2 participam da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos na presença de ar, lacunas e radicais $\bullet\text{OH}$ são oxidantes primários e, embora necessários, não produzem total mineralização do composto e o oxigênio se combina com os radicais orgânicos, gerados sobre a lacuna ou pelas reações via radical $\bullet\text{OH}$ com o reagente, mineralizando o composto. KORMANN *et alii* (1988) relataram em seu trabalho que existem 3 caminhos para a formação do H_2O_2 : pela redução de O_2 pelos elétrons da banda de condução, por oxidação da água e pelas reações secundárias das moléculas orgânicas oxidadas.

Os mecanismos das reações envolvidas nos processos fotoquímicos e fotocatalíticos são de grande importância, pois há casos onde são formados intermediários e/ou produtos mais tóxicos que os compostos iniciais (JARDIM *et alii*, 1997). Como, geralmente, é muito difícil observar o andamento dessas reações utilizando métodos convencionais de análise, os processos fotoquímicos e fotocatalíticos têm sido monitorados em conjunto com outras técnicas analíticas como FIA (Flow Injection Analysis) (LOW e MATTHEWS, 1990) e cromatografia líquida de alta desempenho (HPLC) (LIPEZYNSKA-KOCHANY e BOLTON, 1991).

1.4.5 - FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE

A cinética da purificação de água por fotocatalise com TiO_2 sofre a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, de oxigênio e do oxidante auxiliar, as propriedades, a concentração, a dopagem e a forma cristalina do TiO_2 , características da luz, temperatura, pH, presença de ânions, durabilidade, eficiência, custo, etc (MILLS *et alii*, 1993; MATTHEWS, 1991a; TSENG e HUANG, 1990). A seguir será visto mais detalhadamente cada um dos itens mencionados, entretanto somente alguns deles foram investigados neste trabalho.

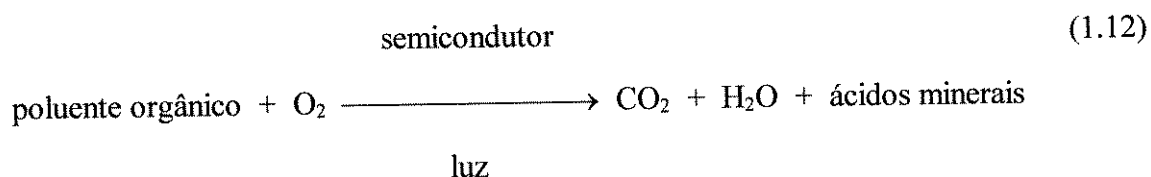
1.4.5.1 - Concentração do contaminante orgânico

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato; entretanto, após atingir um certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais (VOHRA e DAVIS, 1993).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do TiO_2 . Nota-se também que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética da fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele vai recobrir o TiO_2 significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador. Com isso, a cinética de fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração do poluente (MILLS *et alii*, 1993). Para a maioria dos poluentes orgânicos testados, as cinéticas de reação são descritas pela equação de Langmuir-Hinshelwood, que será vista mais detalhadamente no item 1.4.7.

1.4.5.2 - Concentração de oxigênio

O oxigênio desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois ele participa da estequiometria da reação (1.12) e, sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do mesmo (MILLS *et alii*, 1993):



Além disso, ele é empregado como um receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron / lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais $\bullet\text{OH}$ (VOHRA e DAVIS, 1993).

O oxigênio deve ser adicionado ao sistema, pois estudos já demonstraram que a quantidade do mesmo presente na fase líquida não é suficiente para oxidar a matéria orgânica na sua totalidade. Existe também a possibilidade de se formar oxigênio da própria água sob fotoirradiação, entretanto este processo de fotogeração é muito lento. A sua taxa de produção não consegue se igualar à taxa de consumo de oxigênio requerida durante a mineralização da matéria orgânica (TSENG e HUANG, 1990). A utilização de oxigênio ou ar no tratamento de águas residuárias é muito grande, pois não introduz outros poluentes no sistema, como íons metálicos (WEI e WAN, 1991).

Alguns trabalhos mostram resultados eficientes quando em baixas concentrações de oxigênio ($1\text{-}6 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, também há estudos utilizando concentrações de oxigênio maiores. Aparentemente, a formação de pequenas bolhas resultante de vazões mais baixas produzem maior eficiência de transferência de O_2 quando comparada às bolhas maiores (VOHRA e DAVIS, 1993). Além disso, deve-se tomar cuidado especial no projeto do reator para assegurar uma concentração de oxigênio ótima no volume do reator irradiado.

1.4.5.3 - Concentração do oxidante auxiliar

Outros oxidantes, como por exemplo S_2O_8 , e íons Ag^+ têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas, em termos práticos, somente O_2 e H_2O_2 são viáveis para purificação de água (MILLS *et alii*, 1993).

Nos últimos anos têm sido publicados vários trabalhos envolvendo o sistema H_2O_2 /UV como um método de degradação de compostos orgânicos em sistemas aquosos. O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H_2O_2 é a quebra da molécula, com a formação de dois radicais hidroxila, por absorção de radiação (1.13).



A utilização deste oxidante apresenta algumas vantagens: solubilidade em água, geração de dois radicais $\bullet OH$ por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e a geração de radicais peroxila após o ataque dos radicais $\bullet OH$ em muitos substratos orgânicos, levando a uma subsequente reação de oxidação térmica. Entretanto, possui algumas desvantagens: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H_2O_2 funciona como um receptor de radicais hidroxila; assim, se ele estiver em excesso, vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI *et alii*, 1993).

1.4.5.4 - Forma cristalina, propriedades, concentração e dopagem do catalisador

O dióxido de titânio pode estar em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. Entre elas, o brookite é a forma menos utilizada, enquanto que a anatase é a mais ativa, embora as duas formas (anatase e rutilo) sejam amplamente citadas em estudos sobre fotocatalise e fotoeletroquímica (MO e CHING, 1995).

O TiO_2 mais comumente usado, o Degussa P-25, é 70 % anatase e 30 % rutilo, mas pode ser convertido em rutilo pelo aquecimento a 800 °C por 5 h. Este tratamento reduz a sua atividade fotocatalítica, entretanto, isso parece estar mais associado com o decréscimo na área superficial específica (de 50 para 5 m² g⁻¹) do que com a conversão de anatase para rutilo.

Assim, a forma cristalina do TiO_2 pode não ser o fator mais importante para definir a sua atividade (MILLS *et alii*, 1993; SCLAFANI *et alii*, 1990). Essa atividade é influenciada pelo método de preparação, estrutura do cristal, área superficial, distribuição de tamanho, porosidade e densidade superficial de grupos hidroxila. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron / lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e o processo de oxi-redução (WOLD, 1993).

Geralmente considera-se que os radicais $\bullet\text{OH}$ são as espécies oxidantes dominantes nesses processos. Como eles são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que o aumento das áreas superficiais específicas ocasionem maior produção de radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em taxas de degradação maiores. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, sugestionando que há uma área superficial específica ótima, que resulta numa remoção de orgânicos máxima. Uma possível explicação para isso é a formação de H_2O_2 pelo excesso de radicais $\bullet\text{OH}$, inibindo a reação de oxidação fotocatalítica quando em altas concentrações. Além disso, o aumento na porosidade de TiO_2 pode ocasionar limitações de difusão para radicais $\bullet\text{OH}$ ou substrato orgânico (VOHRA e DAVIS, 1993).

O TiO_2 pode ser usado na forma de suspensão na solução (lama) ou aderido à superfície do reator (suportado). Em sistemas comerciais, é mais vantajoso utilizar reatores nos quais ele esteja suportado, pois assim elimina-se a necessidade de recuperação do mesmo, o que é um problema sério devido ao pequeno tamanho dessas partículas. Existem reatores nos quais o catalisador é incorporado em filmes de nafion®, de cerâmica ou sílica-gel, na forma de tubos, placas e malha (rede) (MILLS *et alii*, 1993). Entretanto, os sistemas em suspensão são mais eficientes quando comparados aos suportados, pois, como as partículas do catalisador estão espalhadas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e os compostos orgânicos diminui (VOHRA e DAVIS, 1993). Nesses casos, um aumento da sua concentração aumenta a taxa de fotomineralização, até atingir um valor limite (MILLS *et alii*, 1993). Entretanto, acima deste limite, um aumento na concentração de TiO_2 pode criar uma turbidez, causando bloqueamento da passagem da luz (TSENG e HUANG, 1990; WEI e WAN, 1991).

A recombinação dos elétrons e lacunas produz uma diminuição da eficiência quântica (MATTHEWS, 1991a). Assim, têm havido muitas tentativas de melhorar a atividade catalítica do TiO_2 , reduzindo as reações de recombinação, em particular pela deposição de pequenas quantidades de metal na sua superfície ou pela “dopagem” com íons metálicos (MILLS *et alii*, 1993). PAPP *et alii* (1994), utilizando a técnica de impregnação por calcinação, adicionaram WO_3 e MoO_3 na superfície do TiO_2 , enquanto MACHEJ *et alii* (1991) adicionaram V_2O_5 no mesmo. Em todos os casos, a atividade catalítica aumentou com a adição do óxido. SABATE *et alii* (1992) impregnaram Nb, enquanto ILEPERUMA *et alii* (1993) adicionaram Ce e V na superfície do TiO_2 . BAMWENDA *et alii* (1995) observaram que a atividade catalítica da união Au- TiO_2 foi cerca de 30 % mais baixa em relação à união Pt- TiO_2 .

Outros autores ainda estudaram o efeito da presença de íons metálicos dissolvidos na degradação fotocatalítica de fenol em suspensões de TiO_2 saturadas com oxigênio. BREZOVÁ *et alii* (1995) verificaram a influência de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} , enquanto SCLAFANI *et alii* (1991) observaram o mesmo efeito utilizando Fe^{2+} e Ag^+ . Observou-se que o melhor resultado foi o decorrente da adição dos íons Fe^{3+} , enquanto que os íons Cr^{3+} inibiram fortemente a decomposição fotocatalítica do fenol.

1.4.5.5 - Características da luz

As reações de degradação são claramente dependentes da intensidade luminosa (I) (WEI e WAN, 1991). Em muitos estudos cinéticos de reações fotocatalíticas, verifica-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade de luz numa relação não linear (DAVIS e HUANG, 1989). Entretanto, o rendimento quântico (ϕ), que expressa a quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida é maior a intensidades de luz menores. Tem sido observado que a taxa de oxidação fotocatalítica varia com $I^{1/2}$ a intensidades luminosas mais altas e com I a valores de intensidades luminosas mais baixas (VOHRA e DAVIS, 1993).

1.4.5.6 - Efeito da temperatura

Experimentos indicam que aumentos na temperatura elevam a taxa de decomposição de fenol. Contudo, isso não é notado para a decomposição de fenol sob atmosfera de nitrogênio. Sendo assim, o oxigênio parece ser muito mais importante do que temperatura nas reações de oxidação fotocatalíticas (TSENG e HUANG, 1990).

1.4.5.7 - Efeito do pH

O pH da solução aquosa afeta significativamente o TiO_2 , incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência (MILLS *et alii*, 1993).

Há várias razões para a taxa depender do pH, mas a mais importante é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos. Este efeito é notado para alguns compostos orgânicos, enquanto que para outros o comportamento é diferente. Por exemplo, a taxa de oxidação de tolueno é a mesma para pH 3,7 e 9 (VOHRA e DAVIS, 1993).

A oxidação fotocatalítica de fenol é favorável na região de pH neutro. Em pH 3 esta taxa é diminuída significativamente (TSENG e HUANG, 1990), enquanto que o máximo observado foi para pH 8, que é atribuído ao processo de adsorção que toma parte na interface semicondutor-eletrólito (TRILLAS *et alii*, 1992).

1.4.5.8 - Presença de ânions

Íons perclorato e nitrato têm um efeito muito pequeno nos processos de degradação fotocatalítica, ao passo que sulfato, cloreto e fosfato podem reduzir a taxa de fotomineralização de 20-70 %, devido à adsorção nos sítios oxidantes no TiO_2 . Nitrato pode reduzir a taxa de fotomineralização de 4-clorofenol por TiO_2 em até 50 %, não por bloqueamento dos sítios de oxidação, mas especialmente por absorção do UV (VOHRA e DAVIS, 1993).

Além disso, os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila apresentam a desvantagem de que, em solução aquosa, sequestradores de radicais $\bullet\text{OH}$, tais como HCO_3^- e CO_3^{2-} estão presentes, diminuindo a eficiência do processo.

1.4.5.9 - Durabilidade, eficiência e custo

Estudos têm demonstrado que não há perda apreciável da atividade fotocatalítica do TiO_2 com o seu uso repetido. Entretanto, para ser usado como um método de purificação de água são necessários mais testes, principalmente no que se refere aos compostos que ficam adsorvidos na sua superfície, diminuindo a atividade catalítica. Além disso, é necessário que os processos fotocatalíticos com TiO_2 sejam viáveis comercialmente e seu custo de operação seja comparativamente favorável em relação aos seus outros competidores. O maior componente nestes custos é a eletricidade usada para gerar a luz UV necessária. Em alguns trabalhos de fotomineralização sensibilizados por TiO_2 são usadas lâmpadas luz negra de 8 W; os produtores dessas lâmpadas definem uma saída de UV a 365 nm de 0,8 W, isto é, 10 % de conversão de eletricidade em luz (VOHRA e DAVIS, 1993).

Em um de seus trabalhos, OLLIS *et alii* (1989) fizeram uma comparação preliminar de processos associados com a remoção de orgânicos da água usando carvão ativado, UV / ozônio e UV / sistemas fotocatalíticos. Embora este tenha sido somente um estudo preliminar, os cálculos indicaram que a fotocatalise heterogênea pode ser comparável economicamente com sistemas de carvão ativado em sistemas de purificação de água de tamanho intermediário a grande.

1.4.6 - QUANTIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS REAÇÕES

A fotocatalise heterogênea está se tornando um processo altamente aplicável no tratamento de água, resíduos industriais e outros efluentes. Entretanto é necessário um maior detalhamento experimental para adquirir conhecimento suficiente dos processos fotocatalíticos e para determinar corretamente sua eficiência. Até hoje é difícil definir o desempenho real da fotocatalise, uma vez que falta padronização nos parâmetros experimentais a serem avaliados.

Com isso, a literatura nos aponta algumas relações que possibilitam quantificar e, com isso, comparar esses processos. Algumas delas são o rendimento quântico, o qual representa o número de moléculas que reagem por fóton absorvido pelo sistema e consumo energético, que expressa a quantidade de carbono mineralizado por energia elétrica consumida.

1.4.6.1 - Rendimento quântico

A eficiência dos processos fotocatalíticos heterogêneos pode ser quantificada em termos de rendimento quântico, o qual é um parâmetro derivado. A sua determinação depende de duas outras variáveis:

- **da eficiência catalítica**, medida pela taxa de reação intrínseca (TRI), e representada pela equação (1.14)

$$\text{TRI} = \frac{\text{quantidade de composto organico destruido} \left(\frac{\text{moles}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right)}{(\text{unidade de tempo}) \cdot (\text{area superficial})} \quad (1.14)$$

Como na maioria dos processos fotocatalíticos heterogêneos nem a densidade e nem a natureza exata dos sítios ativos são conhecidas, o que torna difícil a sua especificação e a sua determinação quantitativa, a taxa de reação intrínseca leva em conta a área superficial na determinação do número de sítios ativos.

- **da eficiência dos fótons**, medida pela taxa de fótons absorvidos (TAF), e representada pela equação (1.15):

$$\text{TAF} = \frac{\text{quantidade de fotons adsorvidos} \left(\frac{\text{einstein}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right)}{(\text{unidade de tempo}) \cdot (\text{area superficial})} \quad (1.15)$$

Sabe-se que, para ocorrer um processo fotocatalítico, fótons devem ser fornecidos ao sistema. Esses fótons gerados atingem a superfície do semicondutor e são absorvidos e espalhados num raio que pode ser determinado experimentalmente. Somente os fótons absorvidos, que tem energia igual ou superior àquela energia de “band-gap” do semicondutor, podem gerar o par elétron-lacuna e participar do processo fotocatalítico com as espécies adsorvidas na superfície. As propriedades de absorção dependem da natureza do meio vizinho das partículas e, com isso, pode-se observar diferentes taxas de absorção de fótons quando o mesmo sólido é disperso em diferentes meios.

A razão entre as duas equações anteriores representa o rendimento quântico, que pode ser definido como o número de fótons requerido para destruir uma dada quantidade de composto orgânico (SURI *et alii*, 1993). Esta relação pode ser vista na equação (1.16):

$$\phi = \frac{\text{quantidade de composto organico destruido}}{\text{quantidade de fotons absorvidos}} \quad (1.16)$$

Entretanto, uma diminuição da quantidade de composto orgânico não implica necessariamente na sua completa mineralização. Portanto, a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea pode ser determinada em termos de rendimento quântico aparente e rendimento quântico real. No primeiro caso, a quantidade de composto orgânico aparentemente removido pode ser determinada por cromatografia gasosa. No segundo caso, a análise de carbono orgânico total fornece a quantidade de composto orgânico mineralizado durante o processo. Geralmente o rendimento quântico real é menor que o aparente, pois pode haver a formação de alguns subprodutos. Em alguns casos, esses subprodutos podem ser mineralizados com a continuidade do experimento; em outros, pode haver a formação de compostos recalcitrantes (PALMISANO *et alii*, 1993).

1.4.6.2 - Consumo energético

A diminuição da concentração de um composto como função do tempo de irradiação não é um argumento suficiente para aplicação técnica, pois deve-se também levar em conta se o processo em questão é viável ou não economicamente. O conhecimento do consumo energético pode ajudar na otimização do processo.

Um exemplo é a diminuição da taxa de oxidação para soluções mais diluídas, onde o tempo necessário para ocorrer a mineralização completa do material orgânico pode tornar o POA inviável economicamente. Uma solução possível é interromper a oxidação antes que ela se complete, visando com isso apenas uma redução na carga orgânica (oxidação incompleta), e encaminhar a solução para uma estação de tratamento biológico, por exemplo (LEGRINI *et alii*, 1993).

BOLTON *et alii* (1996) propuseram algumas relações para quantificar e, assim, poder comparar diferentes tecnologias. Essas relações são inversamente proporcionais à eficiência elétrica, isto é, quanto menor seus valores, maior a eficiência do processo oxidativo em questão. São elas :

- **EE/M = Energia elétrica por unidade de massa:** É geralmente usada quando a concentração do contaminante é alta, ou seja, a reação obedece cinética de ordem zero. É definida como a energia elétrica em kilowatt hora requerida na degradação de 1 kg de um contaminante C em água ou ar poluído, e pode ser calculada pela equação:

$$EE / M = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot M \cdot 60 \cdot (C_i - C_f)} \quad (1.17)$$

onde :

P é a potência (kW);

V é o volume de água ou ar tratado (L);

t é o tempo requerido no processo de degradação (min);

M é a massa molecular do poluente (g mol^{-1});

C_i e C_f são as concentrações inicial e final do poluente (mol L^{-1}).

- **EE/O = Energia elétrica por ordem de magnitude por m^3 :** É geralmente usada quando a concentração do contaminante é baixa, ou seja, a reação obedece cinética de primeira ordem. Deste modo, a mesma quantidade de energia elétrica é usada para decair de 10 a 1 mgC L^{-1} , como para decair de 10 a 1 $\mu\text{gC L}^{-1}$. É definida como a energia elétrica em kilowatt hora requerida na degradação de um contaminante C por uma ordem de magnitude em 1m^3 de água ou ar contaminado. A equação (1.18) é usada para reatores tipo batelada e a equação (1.19) para reatores em fluxo contínuo:

$$\text{EE} / \text{O} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log(C_i / C_f)} \quad (1.18)$$

$$\text{EE} / \text{O} = \frac{P}{Q \cdot \log(C_i / C_f)} \quad (1.19)$$

onde Q é a vazão de solução ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

1.4.6.3 - Eficiência na absorção de fótons

No caso dos processos fotocatalíticos heterogêneos, a maioria dos valores de rendimento quântico relatados na literatura têm sido calculados pela medida dos fótons que deixam a lâmpada e atingem o sistema. Entretanto, sabe-se que esse valor é dependente da montagem do fotorreator e do meio utilizado, além do que, os fótons que atingem o sistema são parcialmente absorvidos e parcialmente refletidos, numa razão que não pode ser teoricamente calculada. Assim, com o objetivo de se obter um valor de rendimento quântico mais próximo da realidade, é necessário que se faça a determinação da intensidade luminosa utilizando um actinômetro. A intensidade de luz pode ser expressa em einsteins por minuto, sendo que um einstein é igual a um mol de fótons (PALMISANO *et alii*, 1993).

1.4.7 - CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

A cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos é descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (LH). Há um regime de concentração baixa, no qual a taxa de formação de CO_2 depende da concentração do soluto. Entretanto, para altas concentrações, ela independe da concentração. Matematicamente, a taxa pode ser descrita como uma função da concentração do soluto pela expressão:

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (1.20)$$

onde :

r é a taxa de oxidação fotocatalítica;

K é a constante de velocidade da reação;

k é a constante de adsorção;

C é a concentração do substrato orgânico.

Para baixas concentrações a taxa é proporcional a $k \cdot C$ e para altas concentrações é igual a K .

Muitos estudos mostram que a degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem, embora, para altas concentrações já tenham sido observadas cinéticas de ordem zero (ALBERICI, 1994).

Para uma reação de primeira ordem, a taxa de desaparecimento de uma dada substância é dada por:

$$r = -\frac{dC}{dt} = K' \cdot C \quad (1.21)$$

onde K' é a constante de primeira ordem (ela é o produto de K e k).

Para sistemas em recirculação e com baixas concentrações de substrato, utilizando-se de cálculos matemáticos de integração, tem-se que:

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K' \cdot t \quad (1.22)$$

onde t é o tempo de exposição.

A linearidade do gráfico $\ln C/C_0$ em função de t comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. A linearidade do gráfico C em função de t comprova a cinética de zero ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. Para sistemas com passagem única, o tempo de exposição é substituído pelo tempo de detenção hidráulico, dado por V/Q (ALBERICI, 1996).

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K' \cdot \frac{V}{Q} \quad (1.23)$$

A linearidade do gráfico $\ln C/C_0$ em função de V/Q comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. O tempo de meia vida, para ambos os sistemas, aberto e fechado com cinética de primeira ordem, é dado pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K'} \quad (1.24)$$

A cinética de ordem zero fornece um tempo de meia vida dado pela seguinte equação:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot K'} \quad (1.25)$$

1.4.8 - GEOMETRIA DE REATORES FOTOCATALÍTICOS

Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. A maioria dos experimentos em laboratório são com reatores tipo batelada completamente misturados, entretanto existem também reatores na forma de espiral em torno da fonte luminosa (MATTHEWS, 1987a), reatores cilíndricos empacotados (BORGARELLO *et alii*, 1986), reatores de leito fixo, entre outros.

Os reatores tipo filme fino sobre leito fixo são muito utilizados quando a fonte luminosa é o sol; eles são chamados reatores solares e têm a vantagem de que o sol, sendo uma fonte de energia livre, reduz o custo do processo, além do que esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados (ACHER, 1985). Sua utilização tem sido amplamente estudada, como é o caso de NOGUEIRA (1995), que comparou a luz solar com a artificial, KINKENNON *et alii* (1995), que utilizaram luz solar para degradar herbicidas em água, MUSZKAT *et alii* (1995) que degradaram pesticidas, e MARCH *et alii* (1995) que modelaram o desempenho de reatores planos.

Em laboratório, os sistemas fotoquímicos são geralmente estudados em escala experimental, com fontes de luz de baixa energia, com reatores de pequeno volume e com concentrações e temperaturas muito bem controladas. Entretanto, vários fatores interferem no desempenho dos reatores fotoquímicos industriais. MIDOUX *et alii* (1991), em seu estudo, relataram e equacionaram os fenômenos de transporte em reatores industriais.

Quando o catalisador está presente em suspensão no meio líquido, o fotorreator é chamado reator de lama. De todos os tipos de semicondutores, partículas ultra pequenas formando soluções coloidais transparentes são de particular interesse porque, como elas têm alta área superficial, produzem altas taxas de reação (GRABNER *et alii*, 1991). Entretanto, para aplicação prática, apresenta a desvantagem de que as partículas do semiconductor devem ser separadas da fase líquida após o tratamento por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação. Estes passos adicionais aumentam o nível de complexidade e diminuem a viabilidade econômica desses reatores (HOFFMANN *et alii*, 1995). Este é o motivo pelo qual tem sido registrado um grande número de trabalhos nos quais o objetivo é imobilizar o catalisador em diversas matrizes inertes.

A aderência do catalisador ao suporte pode ser feita através de técnicas de nebulização ou pirólise e em diversos tipos de substratos, como silicone, sílica, vidro, pyrex, aço inoxidável (GAO *et alii*, 1992), sílica gel e sílica gel modificada hidrofobicamente por esterificação com etanol (LEPORE *et alii*, 1996), zeólitos, alumina, carvão ativado (TAKEDA *et alii*, 1995), quartzo (FERNÁNDEZ *et alii*, 1995), areia (MATTHEWS, 1991b) e membranas cerâmicas (TUNESI e ANDERSON, 1991).

Duas grandes vantagens deste arranjo são a simplicidade no manuseio do catalisador na forma suportada em relação à forma comercial, que se assemelha a um talco fino e branco e a possibilidade de modificar a atividade catalítica do mesmo (LEPORE *et alii*, 1996). Entretanto, há dois problemas óbvios decorrentes deste arranjo: a dificuldade da luz atingir a superfície do catalisador e os reagentes, a qual é dependente da forma do reator, e os problemas decorrentes da transferência de massa, efeito que geralmente é desprezado para suspensões (BIDEAU *et alii*, 1995).

Segundo YUE (1993), há pouca informação sobre a forma de reatores fotocatalíticos. Em seu trabalho foram citados alguns parâmetros importantes na escolha de um reator para purificar água: seleção da geometria do reator, seleção das lâmpadas a serem utilizadas, determinação do número de lâmpadas e seu arranjo espacial em relação ao reator, cálculo do tempo de residência requerido e do tamanho e número de reatores necessários, cálculo da energia requerida, otimização e condições de segurança.

Da mesma forma, a escolha da geometria de um fotocatalisador também deve ser baseada em diversos parâmetros: estado físico do catalisador, estado físico dos substratos, intermediários e produtos, características de adsorção dos substratos e produtos, mecanismo de reação e parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

Ao lado dos parâmetros mencionados acima, características de emissão e geometria da fonte luminosa são fatores decisivos para o projeto de um reator fotoquímico. As fontes luminosas com emissão definida podem ser pontuais ou extensas. No grupo das extensas têm-se as lâmpadas de vapor de mercúrio a baixa pressão e as fluorescentes.

Fontes de luz extensas podem ser instaladas em volta de um reator tubular ou no eixo de um reator anelar. No primeiro caso, tem-se uma geometria de irradiação positiva.

No segundo caso (ver FIG.1.3), tem-se uma geometria de irradiação negativa, onde a energia radiante emitida é absorvida pelo sistema reacional contido no volume do reator anelar. Esta geometria de irradiação é utilizada na maioria dos reatores fotoquímicos tipo imersão, além do que a maior parte da produção de reatores fotoquímicos industriais é baseada neste modelo, pois é a forma que produz maior eficiência da luz emitida por uma fonte de luz extensa (BRAUN *et alii*, 1993). A irradiação que atinge o catalisador diminui com o aumento do raio. Como a irradiação, sob essas condições, está chegando de diversas direções, o diâmetro externo de um reator fotocatalítico é difícil de ser calculado, sendo mais eficientes as medidas empíricas.

CASSANO *et alii* (1995) relataram em seu trabalho a situação atual dos estudos referentes à forma de reatores. Nele, os autores trataram de vários fatores importantes nesta análise, como modelagem de reatores homogêneos e heterogêneos, modelagem das emissões das lâmpadas, geometrias de reatores (anelar, cilíndrico), modelos de sistemas lâmpada/tubo de reação (várias lâmpadas em um único cilindro reacional ou vários cilindros para uma única fonte luminosa), etc.

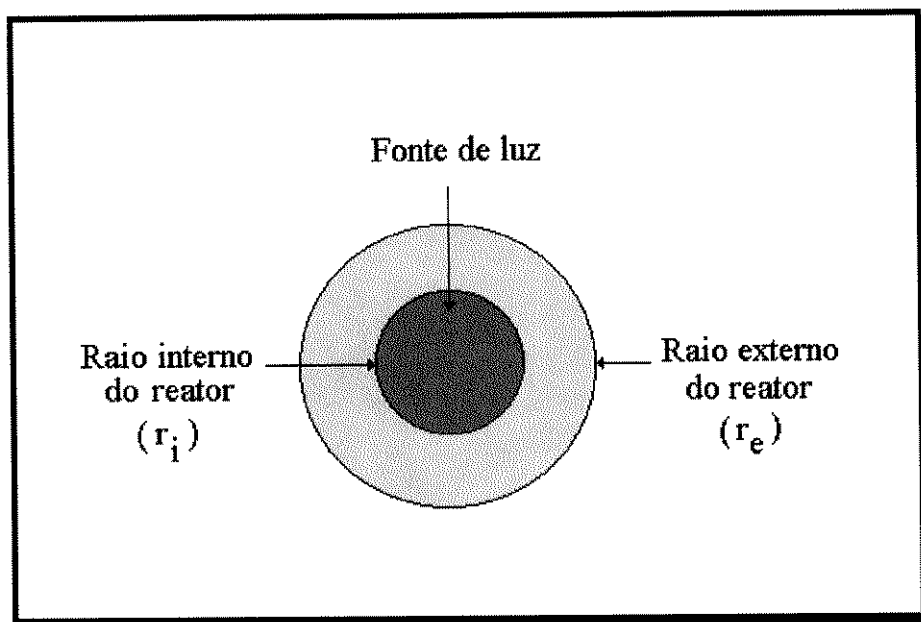


FIGURA 1.3 - Seção transversal de um reator fotoquímico anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x

FONTE: BRAUN *et alii* (1993).

1.5 - SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ESTUDADAS

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana listou mais de 1000 compostos químicos orgânicos como poluentes prioritários. Entre eles, foi citado o tricloroetileno (TCE), que é cancerígeno e tóxico, e o fenol, que é classificado como o 8º componente orgânico mais frequentemente encontrado nos Estados Unidos (DAVIS *et alii*, 1989). Devido à sua grande importância, ambos foram estudados neste trabalho.

As maiores fontes de fenol são as indústrias petrolífera e de refinaria de óleo (DAVIS *et alii*, 1989). Devido à sua estabilidade em água, a degradação do fenol em níveis de 0,1 a 1 mg L⁻¹ não é fácil. Muitos métodos convencionais de tratamento têm sido propostos para tratar essas soluções, entretanto, cada método tem a sua desvantagem. O processo de oxidação via úmida necessita de condições de alta temperatura e pressão, e portanto, consome muita energia, da mesma forma que a ozonização; a fotólise requer condições de segurança; o processo bioquímico requer um pré-tratamento e é utilizado somente para água residuária diluída; a oxidação anódica tem eficiência baixa e a decomposição de fenol com peróxido de hidrogênio é efetiva, mas não é usada na indústria devido ao alto custo do mesmo (WEI *et alii*, 1990).

Existe uma grande variedade de estudos com fenol na literatura. OKAMOTO *et alii* (1985) compararam a eficiência na degradação fotocatalítica do fenol utilizando diferentes catalisadores em suspensão e verificaram que ela segue esta ordem: TiO₂ anatase > ZnO > CdS, além do que a forma rutilo não se mostrou ativa. Esses autores também fizeram uma comparação entre radiação artificial e solar. SCLAFANI E PALMISANO (1990) verificaram a degradação de fenol na presença do sistema Fe³⁺/Fe²⁺. MATTHEWS E McEVOY (1992a) fizeram uma comparação entre a degradação do fenol em suspensão e imobilizado em areia e sílica gel. OKAMOTO *et alii* (1985) identificaram os intermediários da reação de degradação fotocatalítica do fenol por cromatografia líquida: hidroquinona, pirocatecol, 1,2,4-benzenetriol, pirogallol, 2 hidroxi-1,4 benzoquinona e 1,4 benzoquinona. Verificaram também que esses intermediários reagem até se transformarem em CO₂ e H₂O.

Da mesma forma que o fenol, o tricloroetileno também é amplamente relatado na literatura, com trabalhos em que ele sofre degradação fotocatalítica em fase aquosa (PRUDEN E OLLIS, 1983), em fase gasosa (YAMAZAKI-NISHIDA *et alii*, 1993), entre outros.

1.6 - OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram :

- Construir um reator fotocatalítico de vidro, utilizando como catalisador o TiO_2 suportado;
- Tentar suportar o catalisador em outros substratos;
- Utilizando o fenol como composto teste, comparar a eficiência entre as lâmpadas luz negra e germicida, com a mesma potência;
- Mudar a geometria do fotorreator, com o aumento do diâmetro e, com isso, variar a relação área do catalisador / intensidade luminosa, para escolher o reator de melhor eficiência;
- Avaliar o desempenho sob passagem única e recirculação;
- Verificar o efeito do uso de peróxido de hidrogênio;
- Comparar a eficiência da degradação em relação à mudança da concentração da solução;
- Buscar a melhor relação envolvendo consumo energético/ massa de composto destruído;
- Verificar parâmetros como tempo de meia-vida, ordem de reação, taxa de degradação, custo;
- Determinar, por ensaios com actinômetros químicos, a fração de fótons absorvidos pelo sistema e o rendimento quântico;
- Realizar ensaios fotocatalíticos utilizando tricloroetileno como um segundo composto teste.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES

- Fenol, C_6H_5OH - Nuclear;
- Isopropóxido de titânio, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ - Aldrich;
- 2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$ - Merck;
- Dióxido de titânio, TiO_2 P 25 - Degussa;
- Acetilcetona, $C_5H_8O_2$ - Vetec;
- TritonTM X-100;
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 - Riedel-deHaen 30 %;
- Ferrioxalato de potássio, $K_3Fe(C_2O_4)_3$ - (sintetizado em laboratório);
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 - Merck P.A.;
- Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$;
- Sulfato ferroso amoniacal, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - Vetec P.A.;
- Ortofenantrolina - Reagen P.A.;
- Tampão acetato de sódio/ácido acético (pH~5,6);
- Ácido clorídrico, HCl - Merck P.A.;
- Tricloroetileno, C_2HCl_3 - Nuclear P.A..

2.2 - EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- Analisador de carbono orgânico total - TOC 5000 - SHIMADZU;
- Bomba - Flex-Flo Model No : A-1845 V-7N - Blue White Industries;
- Agitador - Fisaton Modelo 752;
- Bomba peristáltica - Ismatec - modelo IPS-12;
- Bolhômetro de 25 mL;
- Lâmpadas luz negra e germicida a base de vapor de mercúrio de 15 W de potência;
- Medidor de intensidade de radiação Cole-Parmer, série 9811, para 365 e 254 nm.

2.3 - ANÁLISE - DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A análise de carbono orgânico total em água é um parâmetro importante quando se deseja avaliar a qualidade de água em fontes naturais e estimar a poluição em águas residuárias. Esta análise pode ser utilizada para determinar a concentração de qualquer composto orgânico em solução aquosa e, embora forneça pouca informação sobre as espécies individuais, ela quantifica a concentração das espécies totais (MATTHEWS *et alii*, 1990a).

A destruição de fenol e tricloroetileno durante os experimentos de fotocatalise foi monitorada e quantificada por esta análise. Ela determina o conteúdo de carbono orgânico e inorgânico de uma amostra (em $mgC\ L^{-1}$) e consiste de duas etapas (NOGUEIRA, 1995):

- O conteúdo de carbono total da amostra é determinado após a injeção em um forno a 680 °C contendo um catalisador. O CO₂ liberado na combustão é quantificado por absorção em infravermelho não dispersivo, fornecendo a concentração de carbono total;
- O conteúdo de carbono inorgânico, proveniente de carbonatos e bicarbonatos, é quantificado quando a amostra é acidificada e o CO₂ liberado, sendo medido da mesma maneira que o carbono total. O carbono orgânico total da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de carbono total e inorgânico.

2.4 - OS REATORES FOTOCATALÍTICOS

Como um dos objetivos deste trabalho foi estudar o efeito da variação do diâmetro do reator fotocatalítico no processo de degradação de fenol, foram utilizados dois reatores cilíndricos de vidro com tamanhos diferentes. As dimensões destes reatores são mostradas a seguir:

Reator 1

- Comprimento = 36,0 cm;
- Diâmetro externo = 3,3 cm;
- Diâmetro interno = 2,4 cm (lâmpada central);
- Volume = 145 mL.

Reator 2

- Comprimento = 35,0 cm;
- Diâmetro externo = 7,0 cm;
- Diâmetro interno = 2,4 cm (lâmpada central);
- Volume = 1190 mL.

2.5 - PREPARAÇÃO DO TiO₂ SUPORTADO

Optou-se, neste trabalho, por estudar a degradação fotocatalítica de fenol e tricloroetileno, utilizando como catalisador o dióxido de titânio suportado na parede interna do reator. Tentou-se inicialmente construir o reator fotocatalítico em cloreto de polivinila (PVC). Entretanto, houve uma certa dificuldade em suportar o catalisador na sua superfície. Inicialmente foi utilizado material adesivo para provocar esta aderência, entretanto a liberação de material orgânico contaminava o sistema. Posteriormente, tentou-se uma impregnação na qual o tubo teria que ser aquecido a uma temperatura de aproximadamente 450 °C, o que a tornou inviável, pois o tubo de PVC a 100 °C já tornava-se flexível, fazendo com que a camada de TiO₂ ficasse quebradiça.

Quando decidiu-se construir o reator em vidro, os testes mostravam que um simples lixamento da superfície não produzia boa aderência do catalisador, além da dificuldade de manuseio, devido ao pequeno diâmetro do cilindro. O jateamento da superfície também foi dificultado devido ao mesmo problema da geometria. Resolveu-se o problema com o esmerilhamento da superfície interna do cilindro de vidro com carborundum, por meio de um êmbolo rotativo acoplado a um torno. A forma como o dióxido de titânio foi impregnado é descrita a seguir:

Na superfície esmerilhada foi aplicada uma camada de solução de isopropóxido de titânio e propanol numa proporção de 1:3 (v:v). O excesso desta solução foi removido e a superfície foi seca à temperatura ambiente. O cilindro de vidro foi então introduzido num forno à 450 °C por 30 min e o TiO_2 não adsorvido foi enxaguado com água destilada. Uma segunda camada desta solução foi aplicada da mesma forma. Posteriormente, aplicou-se no cilindro de vidro uma camada de solução preparada da seguinte maneira: num triturador, adicionaram-se 12 g de dióxido de titânio, 0,4 mL de acetilcetona, 4 mL de água e a amostra foi misturada até a obtenção de uma pasta homogênea. Numa segunda etapa, foram adicionados 25 mL de água e 0,2 mL de TritonTM -X-100. O excesso desta solução foi removido e seco à temperatura ambiente. O cilindro foi aquecido à 450 °C por 30 min. Este procedimento foi repetido por mais 4 vezes até ser obtida uma superfície de TiO_2 branca e firmemente fixada (TAKIYAMA, 1996).

2.6 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

No centro do cilindro de vidro foi inserida a fonte luminosa e a mesma ficou presa ao tubo por meio de um anel de borracha, revestido com teflon®, para evitar contaminação de carbono no sistema. Como fonte luminosa foram utilizadas as lâmpadas luz negra e germicida. Os espectros de emissão obtidos, assim como as medidas de intensidade luminosa das mesmas serão mostrados no item 3.1.1.

O reator foi preso verticalmente a um suporte metálico. A solução foi alimentada por uma entrada na parte inferior do cilindro e foi retirada por uma saída na parte superior, gerando um fluxo ascendente. A vazão de alimentação foi controlada e medida por uma bomba peristáltica.

Nos experimentos realizados com borbulhamento de ar, a injeção do mesmo foi feita por uma entrada na parte inferior do reator. Utilizou-se ar comprimido de alta pureza, proveniente de uma linha do Instituto de Química, e sua vazão foi medida com um bolhômetro.

Foram utilizadas mangueiras de neoprene para fazer as ligações no sistema experimental, pois as mangueiras de PVC usadas inicialmente provocavam contaminação devido à lixiviação de carbono.

O esquema detalhado do reator pode ser visto na FIG. 2.1.

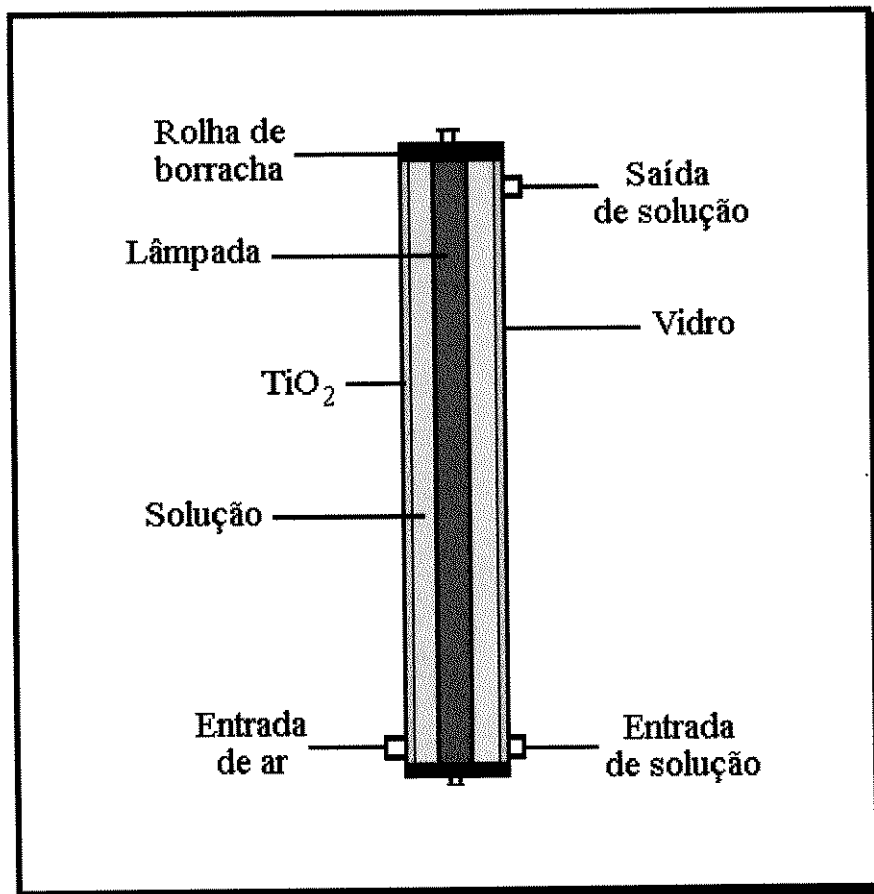


FIGURA 2.1 - Esquema do reator utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica.

Os ensaios foram realizados de duas formas diferentes: na forma de passagem única (1), onde a solução passou através do reator uma única vez e foi para o descarte, e na forma de ciclos (2), onde a solução passou através do reator várias vezes e ficou armazenada num frasco coletor. Em ambos os casos, alíquotas de 5,0 mL foram retiradas em intervalos regulares para análise de COT. O esquema experimental pode ser visto na FIG. 2.2.

A parte experimental foi dividida, basicamente, em três partes. Na primeira, verificou-se o efeito de alguns parâmetros que influenciam o processo de degradação fotocatalítica de fenol, por exemplo: a fotólise do fenol causada pelas lâmpadas luz negra e germicida, a sua evaporação durante os experimentos de degradação, a diferença entre o catalisador na forma suportada e em suspensão na solução, a adição de ar ao sistema reacional, a variação das vazões de ar e da solução no processo, comportamento do sistema para operação com passagem única e a adição de H₂O₂ à solução de fenol. Numa segunda parte foi feita uma bateria de ensaios, na qual variou-se a fonte luminosa, a concentração da solução de fenol, o tipo de sistema reacional, o tamanho do reator e a presença de peróxido de hidrogênio. Para essa bateria, determinou-se a taxa de degradação, que, como já foi dito, representa a velocidade com que o composto orgânico é mineralizado, o rendimento quântico, o consumo energético, a ordem das reações e o tempo de meia-vida. Finalizando, estudou-se a degradação fotocatalítica do tricloroetileno, com a determinação da sua taxa de degradação, do rendimento quântico e do consumo energético.

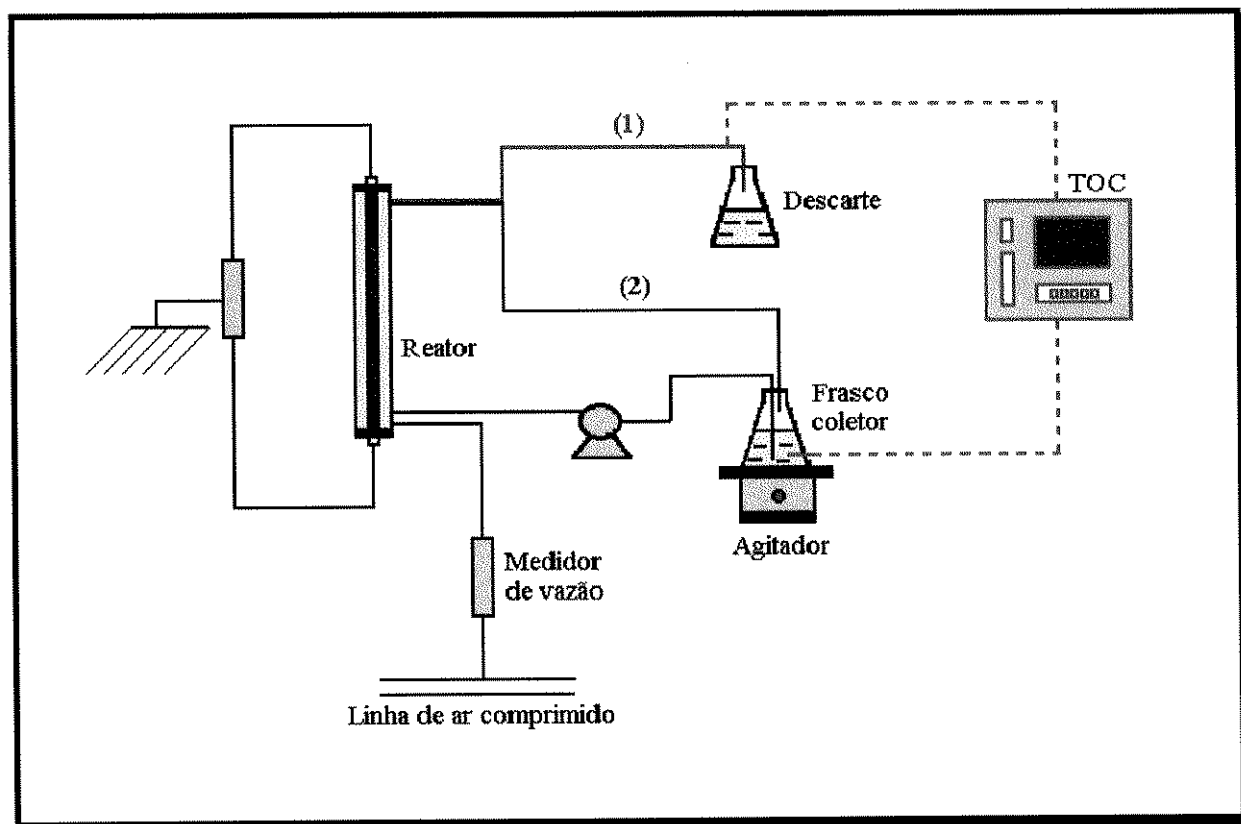


FIGURA 2.2 - Esquema experimental utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica de fenol, com a opção para passagem única (1) e para reciclo (2).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Na primeira parte dos ensaios, verificou-se os efeitos da fotólise e da evaporação do fenol causada pelas lâmpadas luz negra e germicida, comparou-se os sistemas em que o catalisador atua na forma suportada e em suspensão na solução, verificou-se os efeitos da adição de ar ao sistema reacional e da variação no tempo de detenção hidráulico no processo de degradação do fenol, estudou-se o comportamento do reator fotocatalítico para operação com passagem única e finalmente analisou-se o sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

3.1.1 - LÂMPADA LUZ NEGRA E LÂMPADA GERMICIDA

3.1.1.1 - Espectros de emissão

Neste trabalho foram utilizadas duas fontes luminosas, a lâmpada luz negra e a germicida. Os espectros de emissão obtidos são mostrados na FIG.3.1.

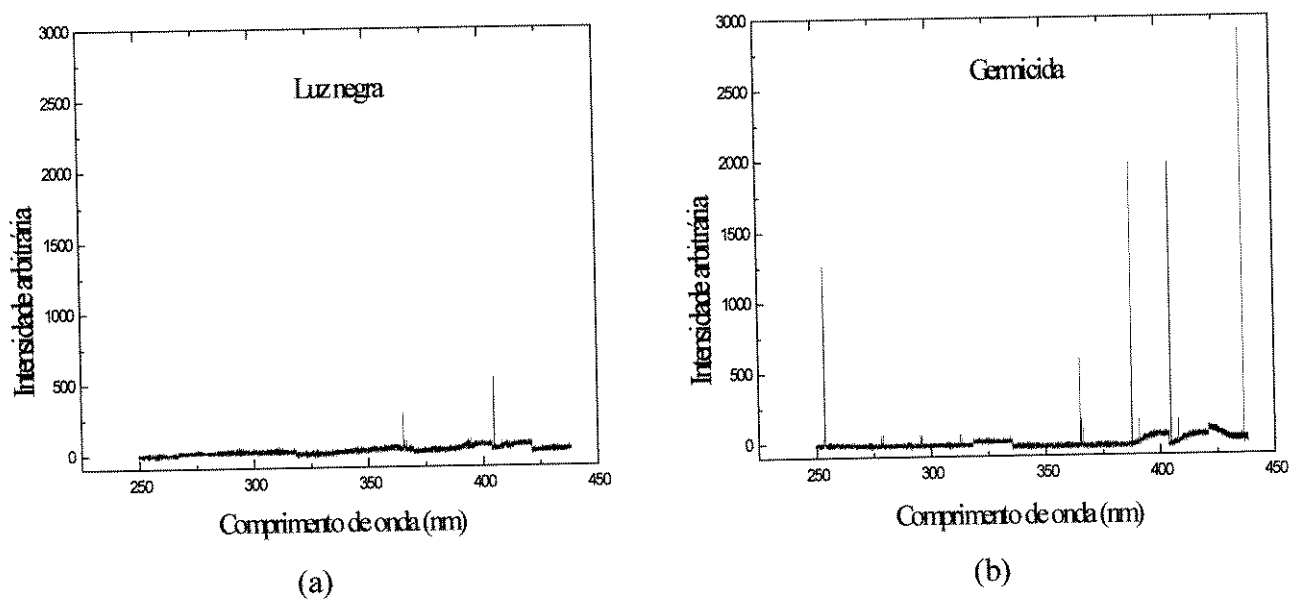


FIGURA 3.1 - Espectros de emissão das lâmpadas (a) luz negra e (b) germicida.

Pode-se notar pela FIG. 3.1 que a lâmpada germicida apresenta uma forte raia de emissão na região de UV (254 nm), favorecendo a fotólise direta de compostos orgânicos, enquanto que a lâmpada luz negra apresenta forte emissão na região de 365 nm, onde a absorção de luz por compostos orgânicos é bastante reduzida (ALBERICI, 1996), mas suficiente para excitar o semicondutor.

3.1.1.2 - Determinação da intensidade luminosa utilizando um actinômetro

Uma reação fotoquímica é caracterizada por apresentar um rendimento quântico, o qual depende essencialmente da quantidade de luz absorvida pelo sistema e é dado pela relação quantitativa entre o número de moléculas que reagiram ou que se formaram e o número de fótons absorvidos em uma unidade de tempo e volume (3.1):

$$\phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas reagentes}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad (3.1)$$

Assim, se para cada fóton absorvido apenas uma molécula sofre um processo fotoquímico, o rendimento quântico será no máximo igual a um.

O número de fótons absorvidos por unidade de tempo e volume pode ser medido por um actinômetro. Os actinômetros químicos são vantajosos em relação aos físicos porque eles podem ser irradiados sob condições similares àquelas da reação que está sendo estudada. Isso elimina a necessidade de correções devido a refletância e a não uniformidade do fluxo de luz incidente. Como actinômetro químico, geralmente é usado o ferrioxalato de potássio, sistema desenvolvido por Hatchard e Parker e descrito em detalhes por Calvert e Pitts (HELLER e LANGAN, 1981).

Ele tem a vantagem de ser sensível numa ampla faixa de comprimento de onda e ter fácil manuseio. Quando soluções ácidas de ferrioxalato de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) são irradiadas na faixa de comprimento de onda de 2500 a 5770 Å (250 a 577 nm), ocorre simultaneamente, uma redução do ferro e uma oxidação do íon oxalato. Os produtos desta reação não absorvem a radiação incidente (CALVERT e PITTS, 1966). A reação que ocorre é dada por (3.2):



Para se determinar a intensidade luminosa, completa-se o volume total do reator com solução de ferrioxalato de potássio. Em seguida retira-se uma alíquota da solução antes e uma após a irradiação de t segundos. Dilui-se essas soluções com ortofenantrolina e tampão acetato de sódio - ácido acético. Fez-se um branco com procedimento igual, porém com amostra não irradiada, que é usado como referência na leitura da amostra irradiada. Determina-se por espectrofotometria a concentração de Fe^{2+} formada. Calcula-se, então a intensidade luminosa pela seguinte relação (3.3):

$$I = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\phi_{\text{Fe}^{2+}} \cdot t \cdot (1-T)} \quad (3.3)$$

onde:

I = Intensidade luminosa (fótons s^{-1});

$n_{Fe^{2+}}$ = número de moléculas formadas durante a fotólise;

t = tempo de exposição (s);

$\phi_{Fe^{2+}}$ = rendimento quântico conhecido da reação;

$(1-T)$ = fração de luz incidente absorvida pelo ferrioxalato de potássio medida em 365 nm.

Os resultados de intensidade luminosa obtidos para as duas fontes de irradiação encontram-se na TAB. 3.1.

TABELA 3.1 - Intensidade luminosa das lâmpadas luz negra e germicida utilizando um actinômetro

	Luz negra	Germicida
fótons s^{-1}	$5,9 \cdot 10^{17}$	$2,9 \cdot 10^{18}$
$E s^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$

Mediu-se também a intensidade das lâmpadas germicida e luz negra com um medidor de radiação, o qual foi colocado junto à fonte luminosa e em seguida foi deslocado perpendicularmente à lâmpada por uma distância de 10 cm. Os resultados obtidos podem ser vistos na FIG. 3.2.

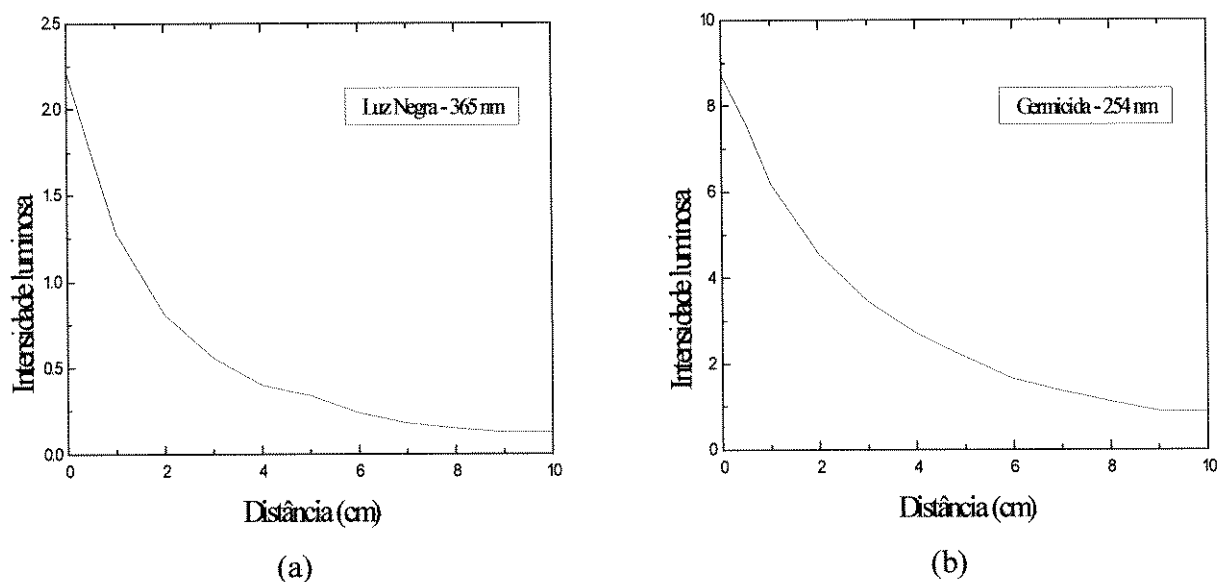


FIGURA 3.2 - Medida da intensidade luminosa ($mW cm^{-2}$) em função da variação da distância da lâmpada (a) luz negra e (b) germicida.

Nota-se claramente pela FIG.3.2 que a intensidade luminosa decresce exponencialmente em função da distância da fonte luminosa, como já foi discutido no item 1.4.8. Com esses gráficos, pode-se calcular o valor da potência total que chega na parede interna do cilindro de vidro, isto é, a quantidade de luz que atinge o catalisador. Este cálculo é feito da seguinte forma: inicialmente calcula-se a distância entre a superfície interna do reator e a externa da fonte luminosa, para ambos os reatores; em seguida, pelos gráficos da FIG.3.2, encontra-se o valor da intensidade luminosa (em mW cm^{-2}); finalmente calcula-se o valor da potência total (em mW) multiplicando-se pela área da superfície do catalisador.

TABELA 3.2 - Potência total (mW) proveniente da lâmpada luz negra que atinge a superfície do catalisador, em ambos os reatores

	Luz negra
Reator 1	653
Reator 2	577

Os valores relacionados na TAB.3.2, entretanto, não levam em conta a absorção de luz pela própria solução contida no caminho óptico. No caso da luz negra esta absorção é pequena e assume-se que ela segue o mesmo padrão observado no ar.

3.1.1.3 - Efeito da fotólise direta no processo de degradação do fenol

Com o objetivo de avaliar os efeitos da fotólise provocada pelas duas lâmpadas no processo de degradação do fenol foram realizados dois experimentos: o primeiro foi feito na ausência do catalisador e o segundo na presença do catalisador suportado e da fonte luminosa. Foi utilizado o reator 1 operando em recirculação; o volume de solução foi de 1 L e a vazão de entrada de solução foi mantida em 47 mL min^{-1} , gerando um tempo de detenção hidráulico (θ_H) de 3,1 min. O resultado destes experimentos é mostrado na FIG. 3.3, onde são lançados os valores da porcentagem de degradação, medidos em relação à concentração de Carbono Orgânico Total ([COT]), em função do tempo de irradiação.

Pode-se verificar pela FIG. 3.3 (a) que a degradação do fenol, com um rendimento de aproximadamente 93 %, ocorreu num tempo de irradiação de 27 horas. Pela FIG. 3.3 (b) nota-se que o tempo envolvido na degradação foi de 5 horas, com aproximadamente o mesmo rendimento. Verificou-se também que a fotólise do fenol provocada pela lâmpada germicida (cerca de 10 %) é maior que a observada para a luz negra (cerca de 2 %).

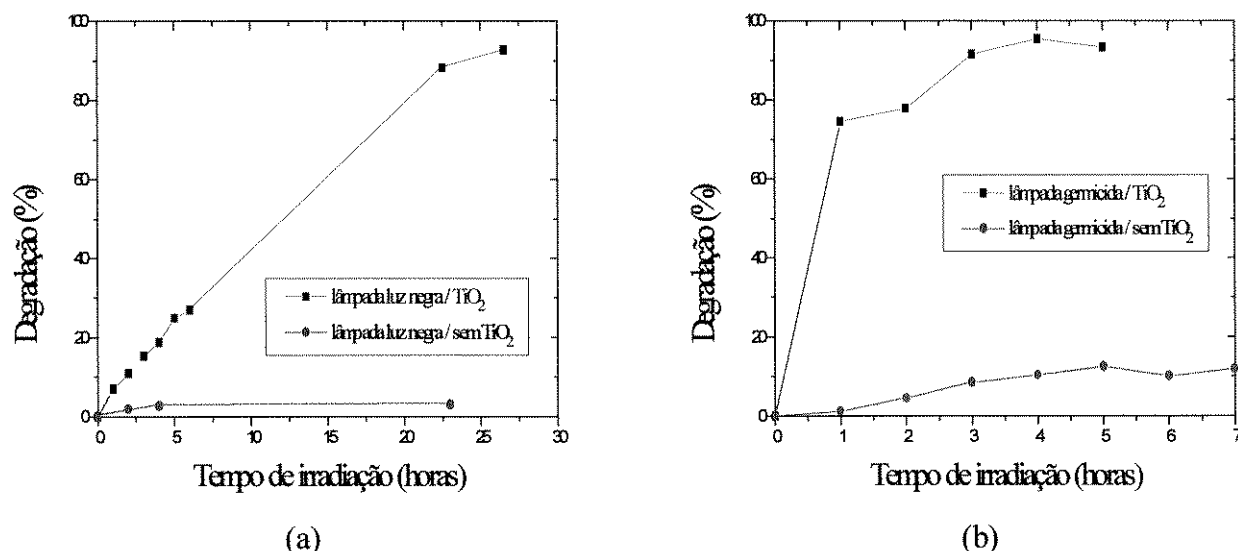


FIGURA 3.3 - Efeito da fotólise provocada pelas lâmpadas (a) luz negra e (b) germicida no processo de degradação do fenol.

Condições experimentais: Reator 1 operando em recirculação, $V_{\text{sol}} = 1 \text{ L}$, $Q_{\text{sol}} = 47 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 3,1 \text{ min}$, $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Como já foi discutido no item 3.1.1.1, isso pode ser explicado pelo fato de que a lâmpada germicida apresenta uma forte banda de emissão na região de 254 nm, que é absorvida tanto pelo fenol, gerando a fotólise do composto, quanto pelo TiO₂, desencadeando o processo fotocatalítico. A lâmpada luz negra apresenta o máximo de emissão na região de 365 nm, onde a absorção de luz por compostos orgânicos é bastante reduzida, desencadeando somente um processo de degradação devido à absorção do TiO₂ (fotocatálise) nessa região e não a fotólise. Além disso, diante das medidas de intensidade luminosa que se encontram na TAB.3.1, pode-se notar que a lâmpada germicida possui maior intensidade que a luz negra.

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura. A taxa de degradação de fenol é claramente dependente da intensidade de luz (WEI E WAN, 1991). Quanto maior essa intensidade, maior a taxa, o que prova que esta é uma reação fotocatalítica (DAVIS E HUANG, 1989). MATTHEWS e McEVOY (1992b) fizeram um estudo comparativo entre as lâmpadas luz negra e germicida na degradação de ácido salicílico e fenol e também observaram que a lâmpada germicida é mais eficiente que a luz negra. Em relação à fotólise, segundo TSENG E HUANG (1990), a remoção de fenol com a lâmpada luz negra e na ausência de TiO₂, é insignificante.

Com exceção dos experimentos acima, neste trabalho não foi quantificado o efeito da fotólise causada por ambas as lâmpadas.

3.1.2 - EFEITO DA EVAPORAÇÃO DO FENOL NOS ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Fez-se um ensaio na presença e outro na ausência do catalisador e da fonte luminosa, com o objetivo de se estudar a evaporação no sistema. Foi utilizado o reator 1, operando em recirculação e a lâmpada luz negra; o volume de solução foi 1 L e a vazão da solução foi de 47 mL min^{-1} , gerando um tempo de detenção hidráulico de 3,1 min. O resultado deste experimento é mostrado na FIG. 3.4.

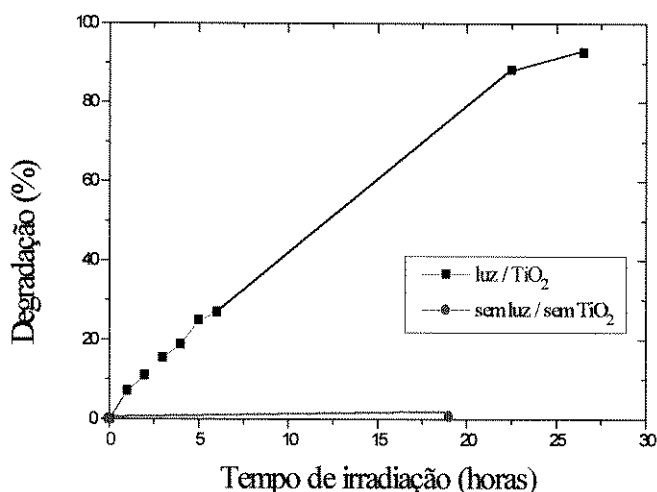


FIGURA 3.4 - Efeito da evaporação do fenol no seu processo de degradação.

Condições experimentais: Reator 1 operando em recirculação, lâmpada luz negra, $V_{\text{sol}} = 1 \text{ L}$, $Q_{\text{sol}} = 47 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 3,1 \text{ min}$, $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Compostos orgânicos voláteis (VOCs) são compostos orgânicos caracterizados pela sua tendência a evaporar (ou volatilizar) à temperatura ambiente. São considerados VOCs compostos orgânicos que possuem ponto de ebulição $\leq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e/ou pressão de vapor $> 1 \text{ mm Hg}$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (ALBERICI, 1996). Como o fenol possui ponto de ebulição de $181,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua pressão de vapor a temperatura ambiente é menor que 1 mm Hg (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1990) ele não é classificado como VOC. Confirmando o que já era esperado, pode-se notar pela FIG. 3.4 que não há perda de fenol por evaporação durante os experimentos de degradação fotocatalítica. Cabe acrescentar que o aumento de temperatura no reator não é significativo.

3.1.3 - COMPARAÇÃO ENTRE CATALISADOR NA FORMA SUPORTADA E EM SUSPENSÃO NA SOLUÇÃO

Na fotocatalise heterogênea, o catalisador pode se encontrar na forma de suspensão na solução ou suportado no reator fotocatalítico. Visando comparar a eficiência entre esses processos, foram realizados dois ensaios: em um deles o TiO_2 foi adicionado à solução de fenol numa concentração de 0,1 % e no outro, esteve suportado na parede interna do cilindro de vidro.

Em ambos os casos, foi utilizado o reator 1 operando em recirculação e a lâmpada luz negra; o volume de solução foi 1 L e a vazão de entrada de solução foi de 47 mL min^{-1} , gerando um tempo de detenção hidráulico de 3,1 min. Os resultados desses ensaios estão mostrados na FIG. 3.5

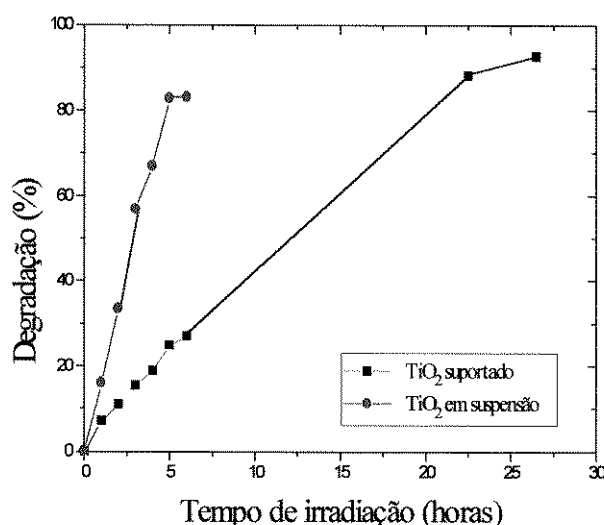


FIGURA 3.5 - Comparação entre catalisador em suspensão e suportado na degradação de fenol. Condições experimentais: Reator 1 operando em recirculação, lâmpada luz negra, $V_{\text{sol}} = 1 \text{ L}$, $Q_{\text{sol}} = 47 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 3,1 \text{ min}$, $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Na FIG. 3.5 nota-se um melhor rendimento no sistema utilizando TiO_2 em suspensão em relação ao suportado. A fotocatalise teve seu tempo reduzido de aproximadamente 23 para 7 horas, para um mesmo rendimento de 85 %. Isso pode ser explicado pelo fato do catalisador em suspensão reduzir os problemas com relação à transferência de massa no sistema, pois o mesmo está espalhado na solução, e com isso o caminho que a molécula do composto orgânico tem a percorrer até entrar em contato com o catalisador é bem menor quando comparada ao imobilizado no reator, além do que, neste caso, a área para absorção de luz é maior. Este resultado está de acordo com a literatura, pois segundo MATTHEWS (1990b), em suspensões de 0,1 % não é esperada limitação de transferência de massa pelo TiO_2 .

Este comportamento tem sido inúmeras vezes relatado na literatura. BREZOVÁ *et alii*, (1994) mostraram um decréscimo na atividade catalítica para o fotocatalisador TiO_2 imobilizado comparado com as partículas de TiO_2 em suspensão; MATTHEWS e McEVOY (1992a,b) verificaram que, para baixas concentrações, a degradação obtida com o catalisador em suspensão é duas ou até 3 vezes mais rápida em relação ao suportado, sob as mesmas condições experimentais. Entretanto, para a maioria dos solutos em altas concentrações (50 mg L^{-1}), o resultado produzido por ambas as formas do catalisador é semelhante, o que pode ser devido à dificuldade para a passagem da luz através da solução (MATTHEWS, 1990b) ou à configuração do reator ou ainda ao fluxo de ar ser adequado (MATTHEWS e McEVOY, 1992a).

Embora esses resultados apontem o uso do catalisador em suspensão como a melhor solução, é conhecido que o processo em que o catalisador esteja presente na forma suportada é mais vantajoso do ponto de vista operacional, pois elimina a necessidade de recuperação do mesmo, o que se torna um problema devido ao pequeno tamanho dessas partículas (VOHRA e DAVIS, 1993), (OHTANI *et alii*, 1992). Além disso, esta etapa adicional implica num aumento de custo, que nem sempre é desejável; com isso ainda que o desempenho dos reatores suportados seja pior, a sua facilidade de operação e manutenção, além da redução no custo pode compensar.

3.1.4 - EFEITO DA ADIÇÃO DE AR NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL

Sabe-se que o oxigênio exerce um importante papel nas reações fotocatalíticas, uma vez que ele participa das reações de redução na banda de condução como sequestrador de elétrons, evitando o processo de recombinação elétron/lacuna, produzindo o íon radical superóxido, e este produzindo H_2O_2 , cuja decomposição resultará em radicais $\bullet OH$. Essas reações já foram vistas no item 1.4.4 (OKAMOTO *et alii*, 1985).

Entretanto, ele exerce um papel ainda mais importante devido ao fato de participar estequiometricamente da reação de produção de CO_2 (MILLS *et alii*, 1993). Sendo assim, é de extrema importância que o oxigênio esteja presente no meio em excesso, pois do contrário a reação de fotomineralização será prejudicada.

A literatura relata vários trabalhos utilizando atmosferas de O_2 , N_2 e ar na degradação de fenol. Segundo WEI E WAN (1991), o oxigênio é essencial para a oxidação do fenol. WEI *et alii* (1990) e TSENG E HUANG (1990) verificaram ainda que a degradação de fenol em atmosfera de oxigênio é mais eficiente do que em atmosfera de nitrogênio, enquanto ISEDA (1991) e MATTHEWS (1991b) verificaram que a adição de oxigênio é mais eficiente que a adição de ar. Entretanto, com o objetivo de utilizar os recursos disponíveis, no presente trabalho foi utilizado ar comprimido.

Com o objetivo de determinar os efeitos da adição e da variação na vazão de ar na eficiência do processo, foram feitos dois tipos de experimentos: um na ausência de ar e os outros com uma vazão de ar que variou entre 66 e 400 mL min⁻¹, aproximadamente. Em todos os casos, foi utilizado o reator 1 em recirculação e a lâmpada germicida, o volume de solução foi 1 L e a vazão de solução foi mantida em 110 mL min⁻¹, gerando um tempo de detenção hidráulico de 1,32 min. Os resultados destes experimentos são mostrados na FIG. 3.6.

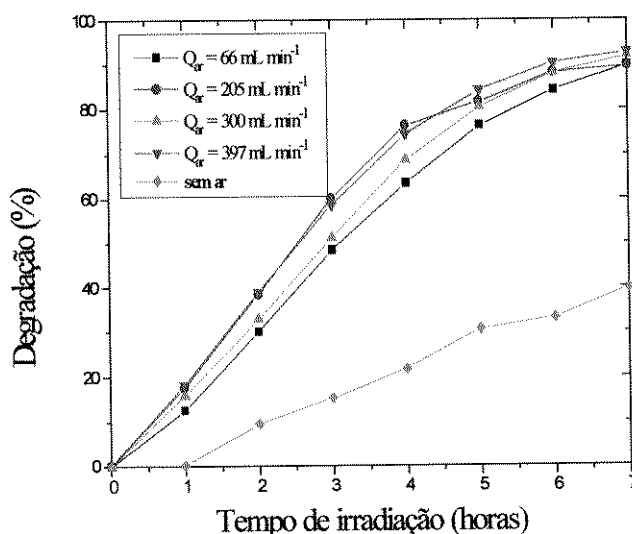


FIGURA 3.6 - Efeito da variação na vazão de ar no processo de degradação do fenol.

Condições experimentais: Reator 1 operando em recirculação, lâmpada germicida, $V_{\text{sol}} = 1 \text{ L}$, $Q_{\text{sol}} = 110 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 1,32 \text{ min}$, $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Como mostra a FIG. 3.6, a porcentagem de degradação do fenol é significativamente afetada pela adição de ar ao sistema. Para um tempo de irradiação fixado em 7 horas, o rendimento da fotocatalise aumentou de 40 % (no sistema sem ar), para cerca de 90 % (no sistema com injeção de ar a 66 mL min^{-1}). Este aumento na eficiência do processo tem pelo menos duas explicações: a primeira referente às reações que ocorrem entre o oxigênio e o poluente orgânico na reação de mineralização e entre o oxigênio e o catalisador nas reações de produção de peróxido de hidrogênio, reações essas que já foram descritas anteriormente; a segunda referente ao aumento da turbulência no sistema, causado pelas bolhas de ar, que produzem uma maior movimentação do fluido e, conseqüentemente, uma diminuição dos problemas relacionados com a transferência de massa.

Por outro lado, variações na vazão de ar não acarretaram uma mudança significativa da porcentagem de degradação. Isso pode ser explicado pelo fato do ar estar em excesso (saturado) na solução; sendo assim qualquer aumento na vazão do mesmo não resultará em benefício para o sistema. Diante desses resultados, chegou-se a conclusão que uma vazão adequada para os ensaios seria em torno de 300 mL min^{-1} , pois garantiria que o mesmo estivesse em excesso na solução.

3.1.5 - INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR PARA SOLUÇÕES DE FENOL MAIS CONCENTRADAS

Foi verificado no item anterior que a adição de ar numa vazão de aproximadamente 300 mL min^{-1} produziu bons resultados para a solução com $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Entretanto, como um dos objetivos deste trabalho é variar a concentração da solução de fenol ($[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$), foi necessário verificar se esta quantidade de ar seria suficiente para o processo de fotocatalise das soluções mais concentradas. Do contrário, seria necessário aumentar a vazão de ar para todos os experimentos, pois, para conseguir um estudo comparativo, é essencial encontrar condições ótimas para as três concentrações.

Sendo assim, estudou-se a influência da variação na vazão de ar (de 330 para 840 mL min^{-1}) para solução de fenol com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando a lâmpada germicida. Testou-se também um novo modo de operação do reator: o sistema com passagem única, no qual a solução passa através do reator uma única vez e é conduzida para o descarte. O resultado é mostrado na FIG. 3.7.

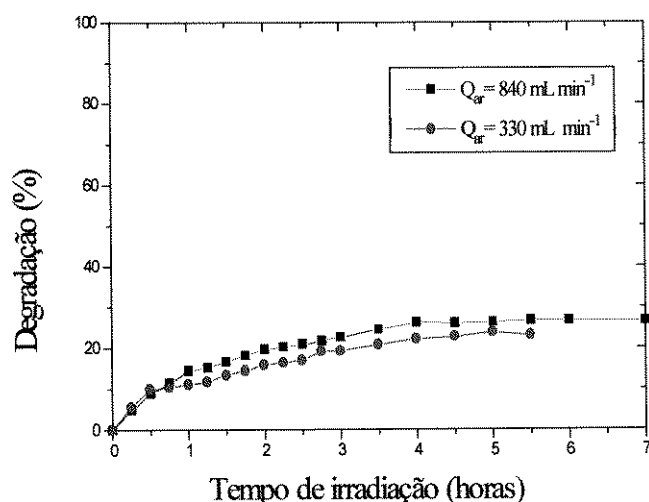


FIGURA 3.7 - Efeito da variação na vazão de ar para solução de fenol mais concentrada. Condições experimentais: Reator 1 operando com passagem única, lâmpada germicida, $Q_{sol} \cong 1,2 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 121 \text{ min}$, $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$.

Nota-se que o aumento na vazão de ar não produziu nenhuma melhora significativa na porcentagem de degradação do fenol em concentrações maiores. A quantidade de ar para ambas as concentrações foi suficiente, isto é, nos dois casos o ar esteve em excesso. Com isso, uma vazão adequada para todos os ensaios é em torno de 300 mL min^{-1} . Escolhendo-se uma vazão de ar adequada, evita-se o desperdício, além do que, segundo WEI E WAN (1991), um fluxo de oxigênio muito alto pode induzir um fenômeno de colapso de bolhas, o qual diminui a oxidação do fenol.

3.1.6 - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO NA VAZÃO DE ENTRADA DE SOLUÇÃO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL

Existem vários trabalhos que relacionam variação da vazão de entrada da solução com porcentagem de degradação.

Em alguns desses trabalhos, nos quais os sistemas reacionais operam em recirculação, demonstrou-se que quanto maior a vazão de entrada, maior a degradação (MATTHEWS, 1987a, b, 1989; AL-EKABI e SERPONE, 1988). Geralmente, o aumento da taxa de degradação com o aumento da vazão da solução é tomado como um indicador que este sistema tem limitação de transferência de massa (OHTANI *et alii*, 1992).

Mantendo-se a vazão de ar em 300 mL min^{-1} , foi investigada a influência da variação da vazão de entrada de solução e, conseqüentemente, o tempo de detenção hidráulico, no processo de degradação de fenol para os experimentos feitos na forma de reciclo. Foram feitas alterações na vazão de entrada da solução de fenol desde 110 até 480 mL min^{-1} , gerando diferentes tempos de detenção hidráulico, os quais podem ser vistos na TAB. 3.3. Os resultados destes experimentos são mostrados na FIG. 3.8.

TABELA 3.3 - Variação do tempo de detenção hidráulico no sistema com recirculação

Vazão de entrada da solução (mL min^{-1})	Tempo de detenção hidráulico (min)
110	1,32
200	0,725
300	0,483
480	0,302

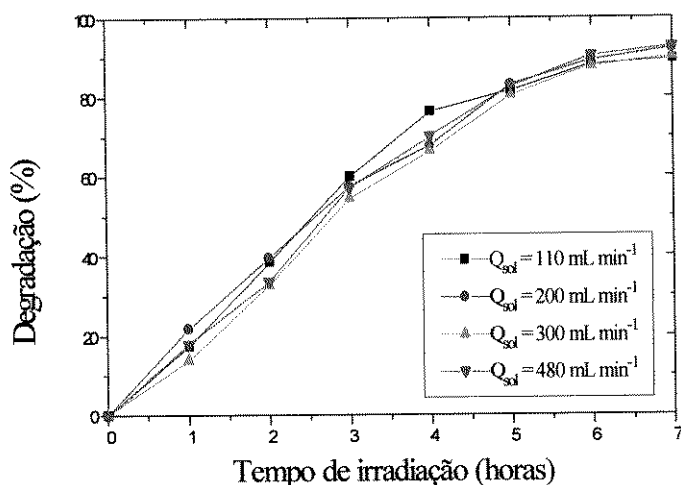


FIGURA 3.8 - Efeito da variação na vazão da solução de fenol.

Condições experimentais: Reator 1 operando em recirculação, lâmpada luz negra, $V_{sol} = 1 \text{ L}$, $Q_{ar} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Pode-se notar que não houve variação significativa na porcentagem de degradação em função da variação no tempo de detenção hidráulico para o sistema com recirculação. A princípio este resultado parece ir contra muitos estudos, nos quais se observa que, quanto maior a vazão de entrada, maior a degradação. Entretanto, é bom salientar que isso está relacionado com o aumento da turbulência da solução, que ocasiona uma diminuição nos problemas relacionados com a transferência de massa, aumentando a eficiência do processo. No caso em estudo, o maior efeito da turbulência é causado pelo borbulhamento de ar e não pela movimentação causada pela entrada da solução.

O resultado observado na FIG.3.8 nos leva a concluir que, desde que não ocorram limitações por transferência de massa, em sistemas fechados, onde há recirculação da solução, a mudança da vazão de entrada da solução não provoca variação na eficiência da degradação. Nesses casos, o parâmetro importante a ser analisado é o tempo de exposição, que é função do volume de solução, do volume do reator, do tempo de irradiação total do experimento e, com isso, independe da vazão da solução (BLAKE *et alii*, 1991). O tempo de exposição pode ser dado pela expressão:

$$t_{\text{exp}} = t_{\text{total irradiado}} \cdot \frac{V_{\text{reator}}}{V_{\text{total}}} \quad (3.4)$$

3.1.7 - ESTUDO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA OPERAÇÃO DO REATOR NA FORMA DE PASSAGEM ÚNICA NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL

O reator fotocatalítico pode ser operado de duas formas: em reciclo, onde a solução passa pelo reator várias vezes e fica armazenada num frasco coletor ou com passagem única, onde a solução passa através do reator apenas uma vez e é descartada. Na forma de reciclo, a porcentagem de degradação da solução vai aumentando com o tempo, até que toda a amostra seja degradada (se o objetivo for a degradação total). No reator que opera com passagem única, a solução vai sendo degradada até entrar em estado estacionário e, isto é, permanecendo constante desde que a vazão da solução (ou o tempo de detenção hidráulico) não seja alterada.

Foi feito um experimento preliminar na forma de passagem única, com o objetivo de verificar qual o comportamento do reator. A vazão de ar foi mantida em 300 mL min⁻¹ e a vazão da solução em 33 mL min⁻¹, gerando um tempo de detenção hidráulico de 4,40 minutos. A FIG. 3.9 mostra o resultado desse experimento.

Verificou-se pela FIG. 3.9 que a vazão da solução foi muito alta. Como o experimento foi feito na forma de passagem única, a solução passou através do reator apenas uma vez. Esse tempo de residência de 4,40 minutos não foi suficiente para produzir a degradação completa da solução de fenol.

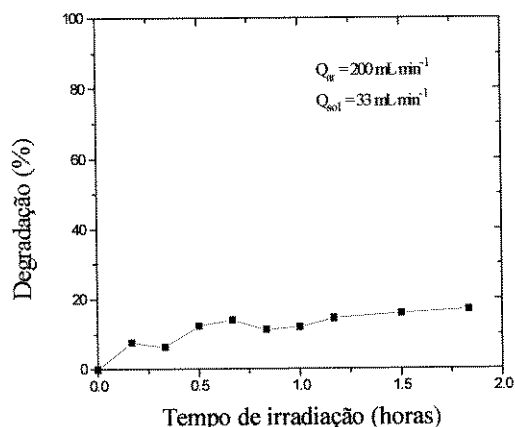


FIGURA 3.9 - Comportamento do reator operando com passagem única.

Condições experimentais: Reator 1 operando com passagem única, $Q_{ar} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{sol} = 33 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 4,40 \text{ min}$, $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

É esperado que na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos com TiO_2 em sistema com passagem única, o aumento do tempo de detenção hidráulico provoque um aumento na eficiência da degradação. Com o objetivo de verificar esse comportamento, foram feitas variações na vazão de ar e no tempo de detenção hidráulico da solução. O ensaio foi contínuo, com retiradas de amostras em intervalos regulares para análise de COT. A meta foi avaliar as condições necessárias para conseguir uma porcentagem de degradação de aproximadamente 90 %. O resultado pode ser visto na FIG. 3.10.

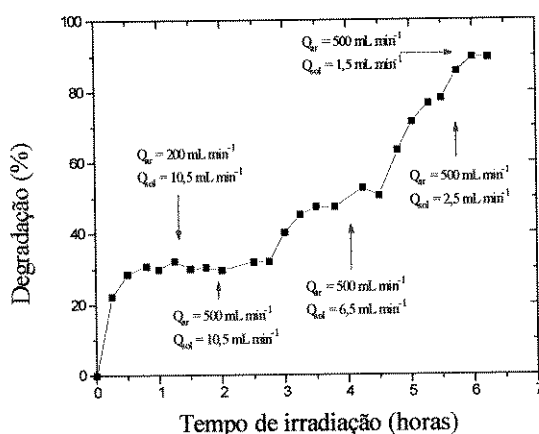


FIGURA 3.10 - Variação na vazão de ar e no tempo de detenção hidráulico para o reator operando com passagem única.

Condições experimentais: Reator 1, operando com passagem única, vazões de ar e de solução descritas no gráfico, $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Pela FIG. 3.10 nota-se, mais uma vez, que a adição de ar numa solução já saturada não traz melhora significativa para o processo. Para a mesma vazão de $10,5 \text{ mL min}^{-1}$ ($\theta_H = 13,8 \text{ min}$), o aumento na vazão de ar de 200 para 500 mL min^{-1} , manteve a porcentagem de degradação em torno de 30 %. Foram feitas variações seguidas na vazão de entrada da solução, acarretando diferentes tempos de detenção hidráulico. Essas variações podem ser vistas na TAB. 3.4.

TABELA 3.4 - Variação do tempo de detenção hidráulico e da porcentagem de degradação no sistema com passagem única

Vazão de entrada da solução (mL min^{-1})	Tempo de detenção hidráulico (min)	Porcentagem de degradação
10,5	13,8	30
6,6	22,3	50
2,5	58,0	80
1,5	96,7	90

O aumento no tempo de detenção hidráulico promoveu um aumento na eficiência do processo de fotodegradação. Para o sistema reacional em questão e para as condições aqui estabelecidas, o tempo de detenção que proporcionou o melhor resultado foi o de 96,7 minutos.

3.1.8 - ESTUDO DA MELHOR RELAÇÃO ENTRE FENOL E H_2O_2 NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

A oxidação fotocatalítica de compostos aromáticos ocorre, geralmente, pelo mecanismo de hidroxilação com radicais $\bullet\text{OH}$. Quando não é adicionado H_2O_2 ao processo, os radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados no sistema fotocatalítico, por exemplo, pelo oxigênio dissolvido. Embora a redução do oxigênio a H_2O_2 seja termodinamicamente possível com o processo fotocatalítico, a sua formação ocorre com uma eficiência baixa. Sendo assim, a adição de peróxido de hidrogênio ao sistema fotocatalítico resolve este problema, uma vez que ele será decomposto efetivamente em radicais $\bullet\text{OH}$.

Pode-se notar pelas reações em cadeia (1.9)-(1.11), que o H_2O_2 é um poderoso iniciador neste processo de produção de radicais $\bullet\text{OH}$. Entretanto, na ausência de H_2O_2 , a única forma de gerar radicais $\bullet\text{OH}$ é pela reação (1.1)-(1.3) (WEI *et alii*, 1990).

Segundo TANG e AN (1995a,b), se por um lado a presença de H_2O_2 favorece reações fotocatalíticas, a sua concentração na solução pode aumentar ou diminuir a eficiência do processo. Quando a concentração de H_2O_2 é adequada, sua presença aumenta a eficiência da oxidação.

Entretanto, se ela for muito alta, a porcentagem de degradação vai diminuir. Isso é devido ao fato de que o peróxido de hidrogênio é um melhor receptor de elétrons que a molécula de oxigênio. Consequentemente, a quantidade de elétrons disponíveis para as reações diminui devido à competição com o peróxido de hidrogênio.

Foi estudada qual a melhor relação entre fenol e H_2O_2 , utilizando o reator na forma de passagem única. A FIG. 3.11 mostra diferentes curvas de degradação em função da quantidade de peróxido de hidrogênio presente.

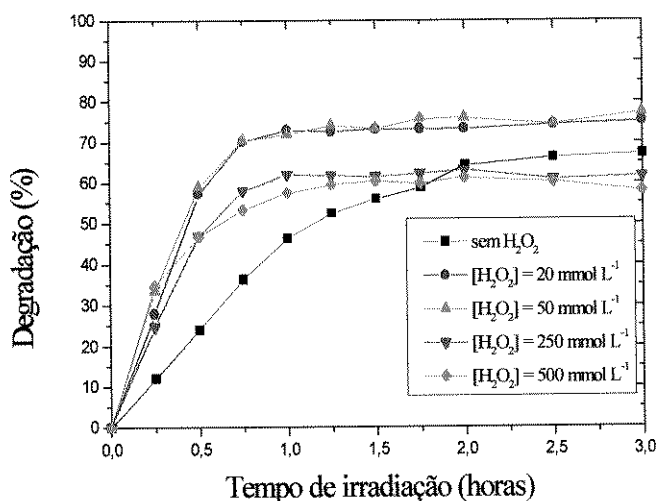


FIGURA 3.11 - Efeito da variação na concentração de H_2O_2 no processo de degradação do fenol. Condições experimentais: Reator 1 operando com passagem única, lâmpada luz negra, $Q_{\text{sol}} \cong 2 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_{\text{H}} = 72 \text{ min}$, $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$.

Nota-se que as melhores curvas são aquelas em que a concentração de H_2O_2 é de 20 e 50 mmol L^{-1} para solução de fenol com $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$. A partir daí, mantendo-se a proporção em mol, as concentrações adequadas de peróxido de hidrogênio necessárias para as reações de fotodegradação de soluções com concentração diferentes são mostradas na TAB. 3.5. Neste trabalho foram utilizadas as concentrações médias desses valores.

TABELA 3.5 - Concentrações adequadas de H_2O_2 para a degradação de soluções de fenol

Concentração da solução (mgC L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ adequada (mmol L^{-1})
15	20 - 50
50	69 - 172,5
100	138 - 345

3.2 - BATERIA DE ENSAIOS

Na segunda etapa da parte experimental foi feita uma bateria de ensaios, variando-se os seguintes parâmetros:

- Tamanho do reator (reator 1 e reator 2);
- Fonte luminosa (lâmpadas luz negra e germicida);
- Concentração da solução de entrada ($[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$);
- Tipo de sistema operacional (em recirculação e com passagem única);
- Presença de peróxido de hidrogênio na concentração de 35, 121 e 242 mmol L^{-1} para as soluções com $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.

Foram investigados os efeitos da adição de H_2O_2 e da variação da concentração da solução de fenol no processo, além da comparação de desempenho entre as lâmpadas germicida e luz negra. Foram também determinados parâmetros como: ordem das reações, constante de velocidade de reação (K'), e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para os ensaios em recirculação. Para toda a bateria de ensaios determinou-se a taxa de degradação, a qual, como já foi dito, representa a velocidade com que o composto orgânico é mineralizado, o rendimento quântico e o consumo energético. Para os sistemas com passagem única fez-se a comparação entre os dados experimentais e o modelo matemático proposto.

Para uma melhor visualização, os ensaios foram relacionados na TAB. 3.6 e as condições experimentais dos mesmos foram descritas na TAB. 3.7.

TABELA 3.6 - Bateria de ensaios relacionando a concentração da solução de entrada, o tipo do sistema reacional e a presença de peróxido de hidrogênio para um determinado reator e fonte luminosa.

$[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$	Sistema com passagem única	sem H_2O_2
		com H_2O_2
	Sistema com recirculação	sem H_2O_2
		com H_2O_2
$[COT] = 50 \text{ mgC L}^{-1}$	Sistema com passagem única	sem H_2O_2
		com H_2O_2
	Sistema com recirculação	sem H_2O_2
		com H_2O_2
$[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$	Sistema com passagem única	sem H_2O_2
		com H_2O_2
	Sistema com recirculação	sem H_2O_2
		com H_2O_2

TABELA 3.7 - Condições experimentais para a bateria de ensaios

Sistema operacional			Ensaíos em recirculação			Ensaíos com passagem única	
Reator	V _{reator} (mL)	Q _{ar} (mL min ⁻¹)	V _{reservatório} (mL)	Q _{sol} (mL min ⁻¹)	V _{sol} (mL)	Q _{sol} (mL min ⁻¹)	θ _H (min)
Reator 1	145	300	97	110	242	1,22	119
Reator 2	1190	300	810	110	2000	10	119

A seguir são mostrados os gráficos referentes aos resultados obtidos, onde são lançados os valores da porcentagem de degradação (medidos em COT) em função do tempo de irradiação (FIG. 3.12 - FIG. 3. 19). Eles foram agrupados de acordo com o tamanho do reator, a fonte luminosa, o tipo de sistema reacional e a presença de H₂O₂.

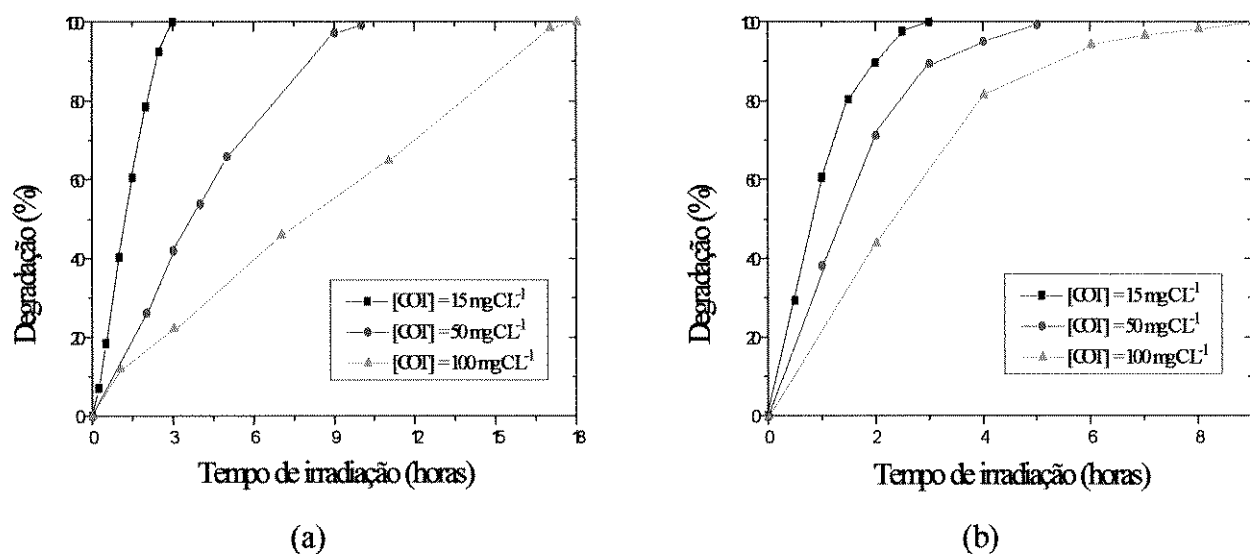


FIGURA 3.12 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 em recirculação e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $V_{\text{sol}} = 242 \text{ mL}$, $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 110 \text{ mL min}^{-1}$, $[H_2O_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.

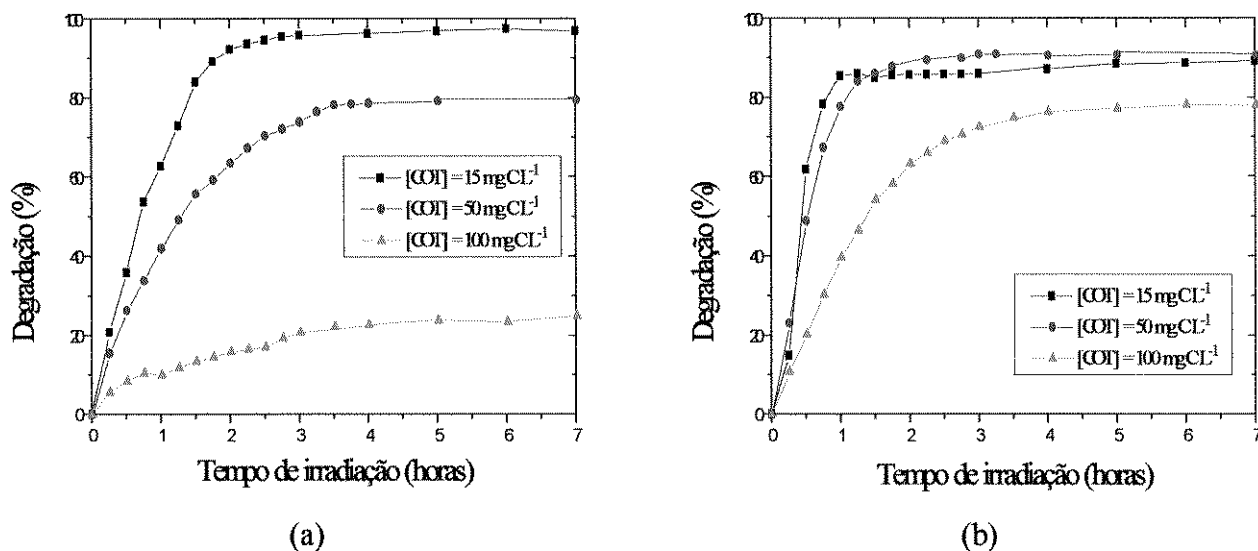
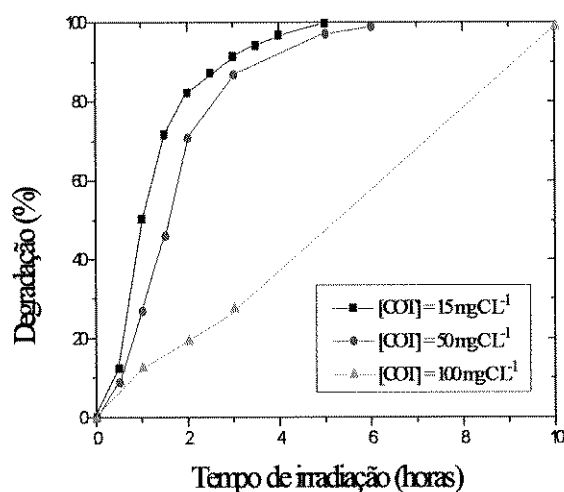
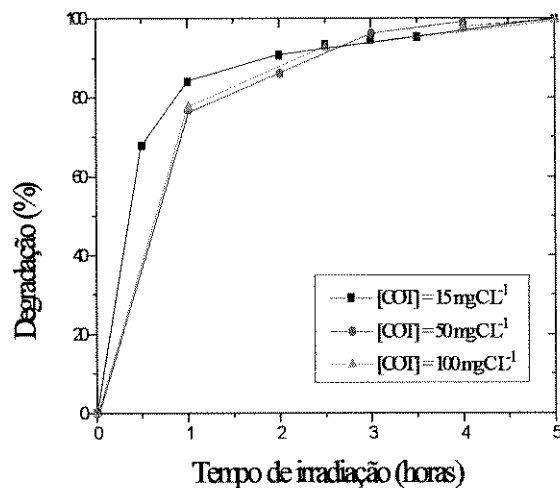


FIGURA 3.13 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 na forma de passagem única e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 1,22 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 119 \text{ min.}$, $[H_2O_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.



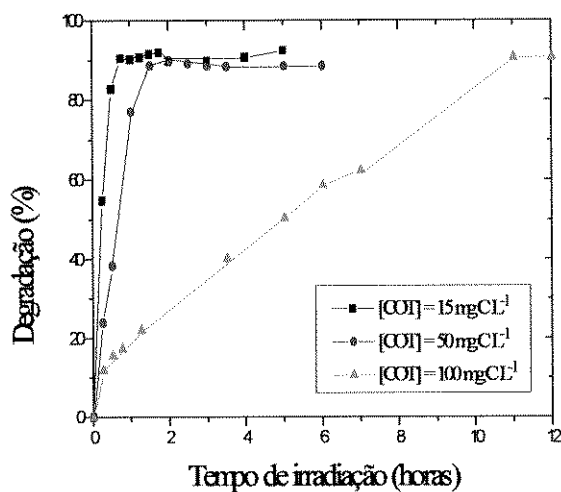
(a)



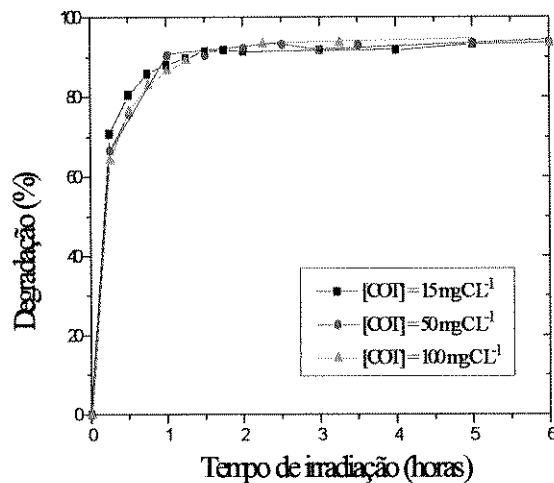
(b)

FIGURA 3.14 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 em recirculação e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $V_{\text{sol}} = 242 \text{ mL}$, $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 110 \text{ mL min}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[\text{COT}] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.



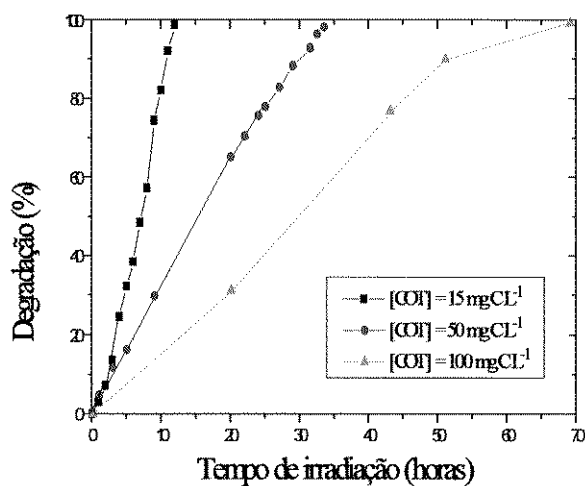
(a)



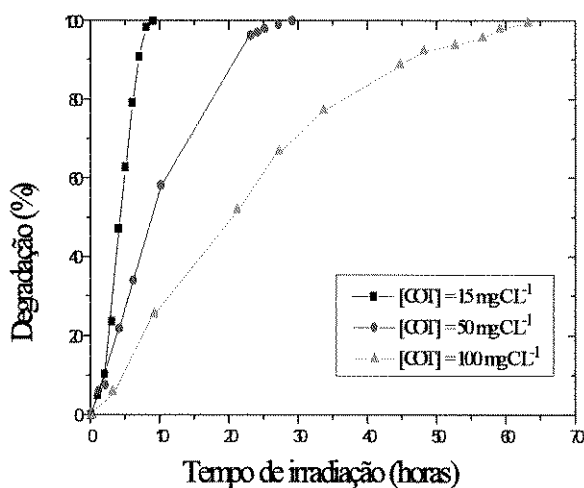
(b)

FIGURA 3.15 - Degradação de fenol utilizando o reator 1 na forma de passagem única e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 1,22 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 119 \text{ min.}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[\text{COT}] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.



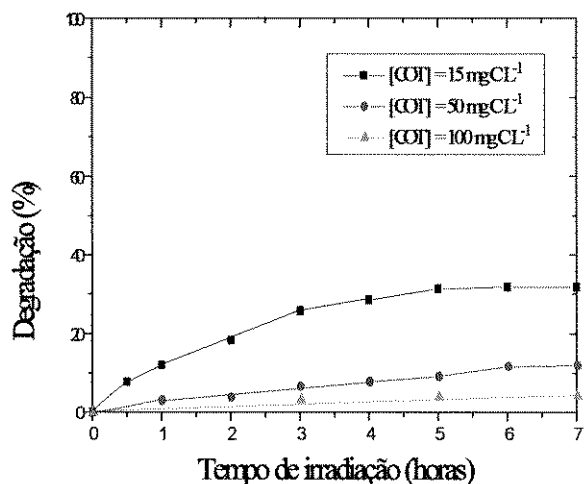
(a)



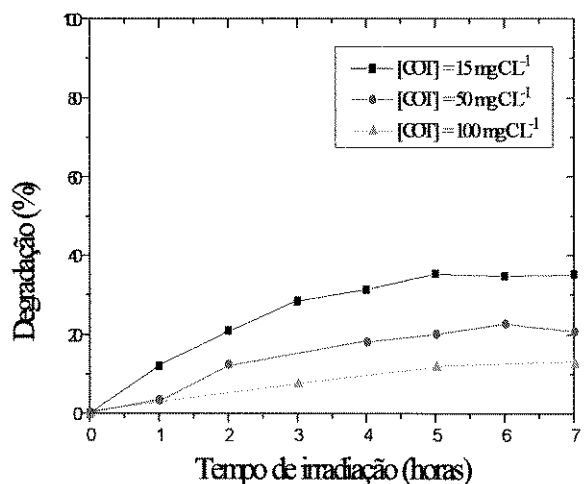
(b)

FIGURA 3.16 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 em recirculação e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $V_{sol} = 2 \text{ L}$, $Q_{ar} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{sol} = 110 \text{ mL min}^{-1}$, $[H_2O_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.



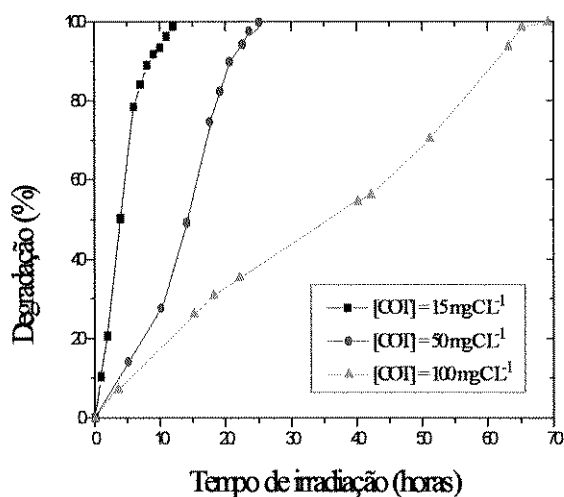
(a)



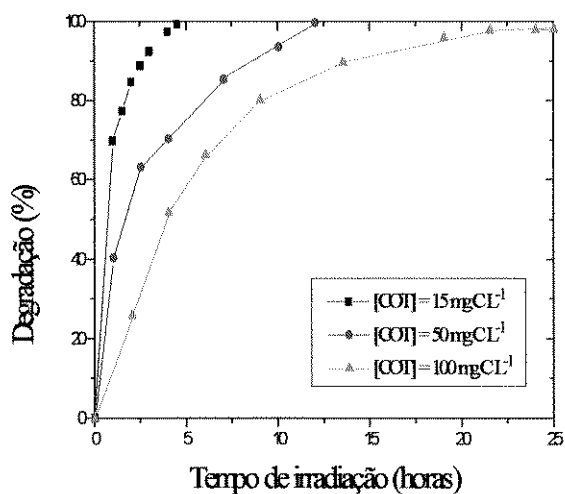
(b)

FIGURA 3.17 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 na forma de passagem única e a lâmpada luz negra (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $Q_{ar} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{sol} = 10 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 119 \text{ min.}$, $[H_2O_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.



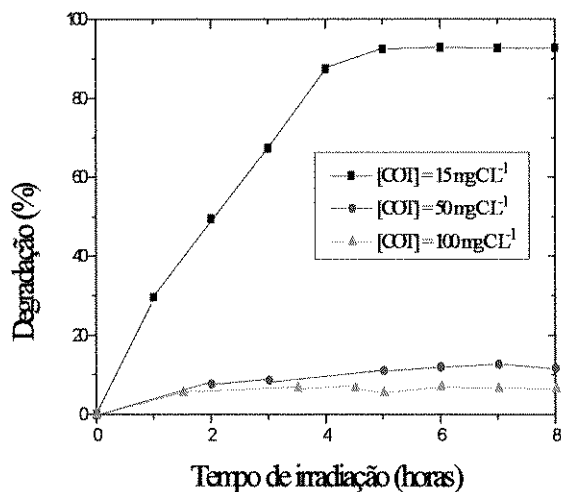
(a)



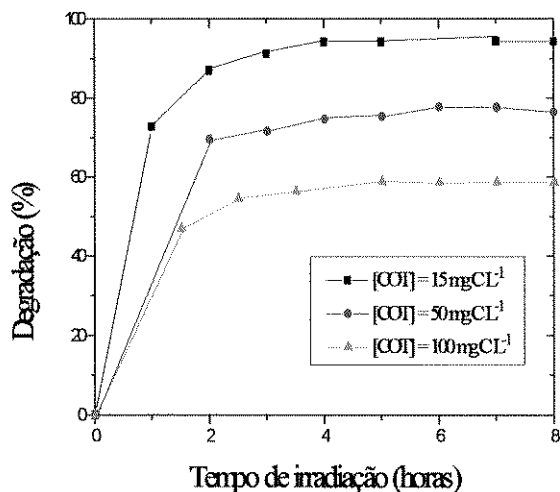
(b)

FIGURA 3.18 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 em recirculação e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $V_{sol} = 2 \text{ L}$, $Q_{ar} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{sol} = 110 \text{ mL min}^{-1}$, $[H_2O_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.



(a)



(b)

FIGURA 3.19 - Degradação de fenol utilizando o reator 2 na forma de passagem única e a lâmpada germicida (a) sem H_2O_2 e (b) com H_2O_2 .

Condições experimentais: $Q_{ar} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{sol} = 10 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_H = 119 \text{ min.}$, $[H_2O_2] = 35, 121 \text{ e } 242 \text{ mmol L}^{-1}$ para $[COT] = 15, 50 \text{ e } 100 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente.

3.2.1 - EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL

- **Reatores 1 e 2 com lâmpada luz negra e reator 2 com lâmpada germicida**

Os experimentos feitos na forma de recirculação mostraram que, quanto menor a concentração da solução de fenol, menor o tempo envolvido na degradação total da amostra, o que já era esperado, uma vez que quanto maior a massa de poluente a ser degradado maior o tempo envolvido no processo. DAVIS E HUANG (1989) já haviam observado este mesmo comportamento.

Os ensaios realizados na forma de passagem única mostraram que quanto maior a concentração da solução de fenol, menor a porcentagem de degradação limite do sistema. Esse comportamento está inteiramente de acordo com alguns dos estudos já realizados sobre este assunto (TSENG e HUANG, 1990, 1991; TRILLAS *et alii*, 1992).

- **Reator 1 com lâmpada germicida**

Para os ensaios feitos na forma de recirculação e na ausência de peróxido de hidrogênio, quanto maior a concentração da solução de fenol, maior o tempo de degradação total da amostra. Na presença do oxidante, as três soluções com diferentes concentrações foram degradadas, praticamente, no mesmo intervalo de tempo.

Os ensaios realizados na forma de passagem única e sem a presença do H_2O_2 mostraram que a porcentagem de degradação limite do sistema foi a mesma para as três concentrações (aproximadamente 90 %); a diferença está no tempo para atingir o equilíbrio, o qual diminui com o decréscimo da concentração da solução. Já os experimentos feitos na presença de H_2O_2 , tanto a porcentagem de degradação limite (aproximadamente 94 %), quanto o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio (aproximadamente 2 horas) foram os mesmos para as três concentrações.

Sabe-se que a quantidade de radicais hidroxila presente no sistema é um fator determinante para o sucesso da degradação. Se esses radicais estiverem em excesso, há uma competição pelos elétrons e, conseqüentemente, inibição da degradação. Assim, a explicação para os comportamentos apresentados acima podem se basear no fato de que a quantidade de radicais $\bullet OH$ gerados no reator 1 pela lâmpada germicida é grande em comparação à luz negra e ao reator 2. Enquanto que o aumento da área do reator 1 para o reator 2 foi de 2 vezes, o aumento do volume foi de 8 vezes. Com isso, enquanto que para a solução mais concentrada de fenol ($[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$) a geração de radicais $\bullet OH$ aumentou a eficiência do processo, para as soluções mais diluídas ocorreu o efeito contrário, inibindo a reação de degradação. O efeito geral causado foi a igualdade no comportamento para as três soluções.

3.2.2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE H_2O_2

A presença de peróxido de hidrogênio no sistema reacional produz um aumento na eficiência do processo de degradação de fenol, pois ele se decompõe em radicais $\bullet OH$, que são espécies altamente oxidantes (AUGULIARO *et alii*, 1990). Se, além da parcela produzida pelo oxigênio, for adicionado peróxido de hidrogênio diretamente à solução, esta eficiência aumentará. Entretanto, se a quantidade adicionada for muito alta, a porcentagem de degradação vai diminuir, pois o peróxido de hidrogênio é um melhor receptor de elétrons que a molécula de oxigênio e, consequentemente, a quantidade de elétrons disponíveis para as reações vai diminuir pela competição (TANG e AN, 1995a,b). A análise dos gráficos obtidos no item 3.2 nos mostra que :

- **Reatores 1 e 2 com lâmpada luz negra e reator 2 com lâmpada germicida**

Os experimentos feitos na forma de recirculação mostraram que a adição de peróxido de hidrogênio à solução de fenol provoca uma redução no tempo necessário para a degradação total da amostra. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura. Nota-se ainda que, para destruições parciais, isto é, decomposições de, por exemplo 60 %, esta diferença de tempo envolvido torna-se mais acentuada. Isso nos indica que, quando o objetivo não é a destruição total do composto orgânico, mas sim, apenas uma redução na sua carga orgânica, este sistema pode ser uma alternativa.

Os ensaios realizados na forma de passagem única mostraram que a adição de peróxido de hidrogênio à solução de fenol provoca um aumento na porcentagem de degradação limite do sistema. De todos os ensaios, o único que produziu um resultado discrepante foi o utilizando o reator 1 operando com passagem única, a lâmpada luz negra e a solução com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$. Nele, a adição do oxidante provocou diminuição na porcentagem de degradação, tornando-a ainda menor que a obtida para o experimento com $[COT] = 50 \text{ mgC L}^{-1}$. Como já foi discutido no item anterior, se os radicais hidroxila estiverem em excesso, há uma inibição da degradação. A explicação para o comportamento dos experimentos descritos acima reside no fato de que, neste caso, somaram-se dois efeitos: o da capacidade de produção de radicais hidroxila pelo catalisador e do próprio oxidante adicionado. Como a solução era a mais diluída, houve um excesso de radicais presentes no sistema, ocasionando inibição da degradação.

- **Reator 1 com lâmpada germicida**

Para os ensaios feitos na forma de recirculação a adição de peróxido de hidrogênio à solução de fenol provoca uma redução no tempo necessário para a degradação total da amostra.

Para os ensaios realizados na forma de passagem única a adição de peróxido de hidrogênio à solução de fenol provoca uma diminuição do tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio.

3.2.3 - EFEITO DA VARIAÇÃO NA FONTE LUMINOSA

O tempo envolvido na degradação total da amostra utilizando a lâmpada germicida é menor do que utilizando a lâmpada luz negra. Como já foi discutido nos itens 3.1.1.1 e 3.1.1.3, isto se deve ao fato de que a lâmpada germicida apresenta uma forte raia de emissão na região de 254 nm, que é absorvida tanto pelo fenol, gerando a fotólise do composto, quanto pelo TiO_2 , desencadeando o processo fotocatalítico, enquanto que a luz negra apresenta o máximo de emissão na região de 365 nm, onde a absorção de luz por compostos orgânicos é bastante reduzida, desencadeando somente a reação fotocatalítica e não a fotólise. Além disso, a lâmpada luz negra emite $5,9 \cdot 10^{17}$ fótons s^{-1} enquanto que a germicida emite $2,9 \cdot 10^{18}$ fótons s^{-1} (cerca de 5 vezes mais).

3.2.4 - DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE DEGRADAÇÃO DO FENOL

Como já foi discutido no item 3.1.7, no reator que opera com passagem única, a solução vai sendo degradada até entrar em regime e permanecendo em equilíbrio desde que o tempo de detenção hidráulico se mantenha inalterado. É evidente que se a vazão da solução fosse diminuída, e consequentemente, o tempo de detenção hidráulico aumentado, a eficiência seria melhor. Entretanto, como neste trabalho o objetivo é comparar os resultados entre os dois modos de operação do reator (em recirculação e com passagem única), optou-se por manter a vazão de solução constante. Com isso, a porcentagem de degradação nos sistemas com passagem única foi limitante e baseou-se nela os cálculos da taxa de degradação do fenol para os sistemas com recirculação. Calculou-se, assim, para cada um dos experimentos, a taxa, ou velocidade, de degradação de fenol, isto é, a quantidade em massa de fenol destruído, normalizado por massa de carbono, por unidade de tempo. A sequência de cálculos realizados pode ser vista a seguir:

- **Sistemas com passagem única:** Calcula-se a carga de entrada, que é a vazão da solução multiplicada pela sua concentração, de acordo com a equação 3.5:

$$\begin{array}{l} \text{Carga} \\ \text{de} \\ \text{entrada} \end{array} = [\text{COT}]_0 \text{ (mgC L}^{-1}\text{)} \times Q_{\text{sol}} \text{ (mL min}^{-1}\text{)} \times 10^{-3} \text{ L} \times \text{mL}^{-1} \times 60 \text{ min h}^{-1} \quad (3.5)$$

Calcula-se a carga removida no estado estacionário, que é a carga de entrada multiplicada pela porcentagem de degradação limitante do sistema, de acordo com a equação 3.6:

$$\begin{array}{l} \text{Remoção} \\ \text{(mgC h}^{-1}\text{)} \end{array} = (\text{Carga de entrada}) \times (\% \text{ de degradação limitante} \\ \text{do sistema com passagem única}). \quad (3.6)$$

- **Sistemas com recirculação:** Calcula-se a massa de fenol destruído, normalizado por massa de carbono, no sistema com recirculação, utilizando a máxima porcentagem de degradação obtida no sistema com passagem única. Sabendo-se em quanto tempo essa massa de carbono foi mineralizada, calcula-se a massa destruída em um intervalo de 1 hora.

Essas taxas são apresentadas na TAB. 3.8.

TABELA 3.8 - Taxa de degradação de fenol da bateria de ensaios

Sistema	[COT] (mgC L ⁻¹)	Taxa de degradação (mgC h ⁻¹)			
		Reator 1		Reator 2	
		Luz negra	Germicida	Luz negra	Germicida
Passagem única sem H ₂ O ₂	15	1,02	0,92	2,62	9,63
	50	2,65	3,41	3,46	3,87
	100	1,85	6,45	2,47	4,25
Passagem única com H ₂ O ₂	15	1,01	1,16	3,16	9,46
	50	3,07	3,73	6,74	24,60
	100	6,02	6,59	7,50	36,83
Recirculação sem H ₂ O ₂	15	0,13	1,11	2,58	3,25
	50	1,42	3,05	3,70	2,87
	100	1,97	2,60	3,65	4,69
Recirculação com H ₂ O ₂	15	0,14	1,48	2,02	9,35
	50	3,69	4,30	5,27	13,99
	100	5,44	9,78	5,15	22,60

Diante dos resultados observados na TABELA 3.8, conclui-se que a tendência geral observada foi:

- Quanto maior a concentração da solução de fenol, maior a taxa de degradação, isto é, maior quantidade (em massa) de fenol é degradada num mesmo intervalo de tempo.
- As taxas de degradação de fenol aumentam com a adição de H₂O₂, pois o mesmo se decompõe em radicais hidroxila que são espécies altamente oxidantes, promovendo um aumento na velocidade com que a reação é processada.
- As taxas de degradação obtidas utilizando como fonte luminosa a lâmpada germicida são maiores que as obtidas com a lâmpada luz negra.
- As taxas de degradação obtidas com o reator 2 são maiores que as obtidas com o reator 1.
- As taxas de degradação obtidas no sistema com passagem única são maiores que as obtidas no sistema em recirculação.

Resumindo, de uma forma geral, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol e com a adição de peróxido de hidrogênio. Além disso, as maiores taxas são originadas de ensaios com a lâmpada germicida e com o reator 2 operando na forma de passagem única. Entretanto, como foi observado, alguns experimentos tiveram um comportamento diferente. Alguns desses desvios podem ser explicados como segue:

1. Entre os ensaios em que a taxa de degradação não aumentou com o aumento da concentração de fenol, somente um deles foi na presença de H_2O_2 (reator 2, lâmpada luz negra, em recirculação). Os demais foram na ausência do oxidante. Neles, a taxa de degradação para a solução com $[\text{COT}] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$ é menor do que a esperada. Isto se deve, provavelmente, pelo fato de não estarem presentes radicais $\bullet\text{OH}$ em quantidade suficiente para promover a degradação desta solução. A quantidade de H_2O_2 gerada no sistema reacional pelo oxigênio provavelmente não é suficiente para degradar uma solução tão concentrada, sendo necessário uma quantidade adicional de H_2O_2 .
2. Todos os experimentos em que a taxa de degradação não aumentou com a adição de peróxido de hidrogênio tinham $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$. Além disso, observa-se que a diferença entre esses valores é muito pequena (1,01 / 1,02), (2,58 / 2,02), (9,63 / 9,46). É conhecido que se a quantidade de peróxido de hidrogênio for muito alta quando comparada com a concentração do substrato, a quantidade de elétrons disponíveis para as reações diminui, pois o peróxido de hidrogênio é melhor receptor de elétrons que a molécula de oxigênio, resultando um processo de competição e inibindo a reação fotocatalítica. Assim, conclui-se que a adição de H_2O_2 aliada aos radicais hidroxila produzidos pelo catalisador, gerou um excesso desses radicais, ocasionando diminuição da eficiência do processo, visto que a solução era a mais diluída e não requeria tantos radicais para ser oxidada.
3. A comparação das taxas de degradação para cada reator, cada lâmpada e cada sistema de operação mostra que a maioria dos resultados que não tiveram o comportamento esperado, além de serem minoria, produziram resultados com uma diferença muito pequena, o que não chega a comprometer as conclusões.

3.2.5 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM E DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO PARA OS SISTEMAS COM RECIRCULAÇÃO

Para a determinação da ordem e da constante de velocidade de reação, parâmetros necessários no cálculo do tempo de meia-vida, os gráficos mostrados anteriormente, que estavam em função da porcentagem de degradação, foram convertidos para $[\text{COT}]$ (mgC L^{-1}). Em seguida, verificou-se por regressão linear, que cinética as reações obedeciam (de zero ou primeira ordem).

Como já foi descrito no item 2.6, a linearidade do gráfico $\ln C/C_0$ em função de t comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular e a linearidade do gráfico C em função de t comprova a cinética de zero ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular.

A seguir são mostrados como exemplos dois gráficos, um em que a reação obedece cinética de ordem 0 e o outro ordem 1.

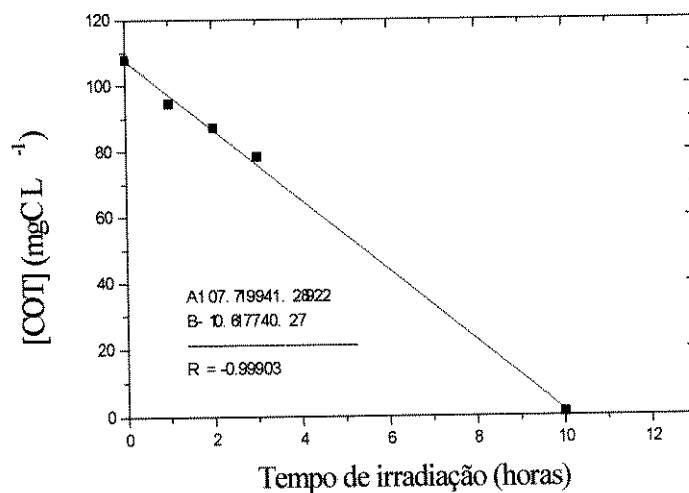


FIGURA 3.20 - Determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 em recirculação e a lâmpada germicida, na ausência de H_2O_2 .
Condições experimentais: $V_{\text{sol}} = 242 \text{ mL}$, $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 110 \text{ mL min}^{-1}$.

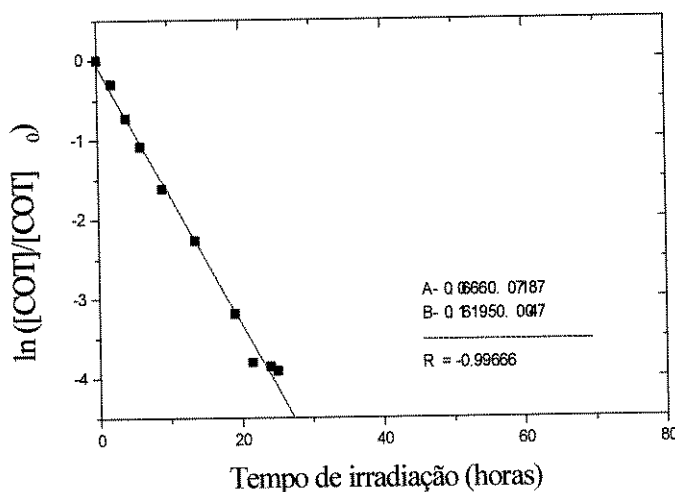


FIGURA 3.21 - Determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 2 em recirculação e a lâmpada germicida, na presença de H_2O_2 .
Condições experimentais: $V_{\text{sol}} = 2 \text{ L}$, $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 110 \text{ mL min}^{-1}$.

A determinação da ordem e das constantes de velocidade de reação foi feita para todos os experimentos com recirculação e os resultados são apresentados nas tabelas TAB. 3.9 e TAB 3.10, respectivamente :

TABELA 3.9 - Ordem de reação dos sistemas com recirculação

Sistema	[COT] (mgC L ⁻¹)	Ordem de reação			
		Reator 1		Reator 2	
		Luz negra	Germicida	Luz negra	Germicida
Recirculação sem H ₂ O ₂	15	0	1	0	1
	50	0	1	0	0
	100	0	0	0	0
Recirculação com H ₂ O ₂	15	1	1	0	1
	50	1	1	1	1
	100	1	1	0	1

Pode-se verificar, pelos resultados observados na TAB. 3.9, que a tendência geral observada foi:

- Para os sistemas com recirculação e na ausência de peróxido de hidrogênio, a maioria das reações seguiram cinética de ordem 0.
- Para os sistemas com recirculação e na presença de peróxido de hidrogênio, a maior parte das reações seguiram cinética de ordem 1.

Isso mostra que a adição de peróxido de hidrogênio à solução de fenol causou, na maioria dos casos, mudança na ordem da reação de 0 para 1. Enquanto que nos experimentos sem H₂O₂, somente três apresentaram cinética de ordem 1 contra nove de ordem 0, nos experimentos com o oxidante somente dois apresentaram cinética de ordem 0 contra 10 de ordem 1.

Possíveis explicações para os experimentos que não seguiram o comportamento padrão são:

1. As soluções com [COT] = 15 e 50 mgC L⁻¹, no reator 1 e com a lâmpada germicida, mesmo na ausência de peróxido de hidrogênio, apresentaram ordem 1, pois as condições eram favoráveis: era o reator de menor diâmetro, o que possibilitava um melhor aproveitamento da luz e a lâmpada era a de maior intensidade. A solução com [COT] = 100 mgC L⁻¹ não teve a mesma facilidade por ser mais concentrada, não havendo radicais hidroxila suficientes para promover a degradação tão rapidamente.
2. No caso do reator 2 e da lâmpada germicida, somente a solução com [COT] = 15 mgC L⁻¹, a mais diluída, pode ser degradada mais facilmente, pois neste caso, as condições foram menos favoráveis: o aumento do diâmetro do reator ocasionou uma diminuição da intensidade de luz que chega até o catalisador, impossibilitando a degradação das soluções mais concentradas.

3. Os ensaios cujas reações apresentaram ordem 0 na presença do oxidante, isto é, tiveram mais dificuldade em se degradar, foram aqueles cujas condições eram as menos favoráveis: lâmpada com menor intensidade e reator com maior diâmetro.

TABELA 3.10 - Constante de velocidade de reação dos sistemas com recirculação

Sistema	[COT] (mgC L ⁻¹)	K (hora ⁻¹)			
		Reator 1		Reator 2	
		Luz negra	Germicida	Luz negra	Germicida
Recirculação sem H ₂ O ₂	15	5,568	1,103	1,232	0,341
	50	4,922	0,777	1,380	2,190
	100	6,037	10,618	1,588	1,445
Recirculação com H ₂ O ₂	15	1,437	0,962	1,937	0,988
	50	0,950	1,105	0,166	0,396
	100	0,516	1,029	1,529	0,162

3.2.6 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE MEIA-VIDA PARA OS SISTEMAS COM RECIRCULAÇÃO

Calculou-se o tempo de meia-vida para cada um dos experimentos da seguinte maneira: A linearidade do gráfico $\ln C/C_0$ em função de t comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. O tempo de meia vida é dado por $0,693/K$. A linearidade do gráfico C em função de t comprova a cinética de zero ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. O tempo de meia-vida é dado por $[COT]_0/2K$. Os resultados podem ser vistos na TAB. 3.11.

TABELA 3.11 - Tempo de meia-vida dos sistemas com recirculação

Sistema	[COT] (mgC L ⁻¹)	Tempo de meia vida (horas)			
		Reator 1		Reator 2	
		Luz negra	Germicida	Luz negra	Germicida
Recirculação sem H ₂ O ₂	15	1,41	0,63	5,68	2,03
	50	5,11	0,89	16,95	11,29
	100	8,94	5,08	32,49	35,26
Recirculação com H ₂ O ₂	15	0,48	0,72	3,63	0,70
	50	0,73	0,63	4,18	1,75
	100	1,34	0,67	31,52	4,28

Observa-se, pelos resultados mostrados na TAB. 3.11, que a tendência geral observada é:

- O tempo de meia-vida aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol, exceto para o experimento utilizando o reator 1 e a lâmpada germicida na presença de peróxido de hidrogênio.
- O tempo de meia-vida diminui com a adição de peróxido de hidrogênio à solução de fenol, exceto para o ensaio com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 e a lâmpada germicida.
- Como já era esperado, os tempos de meia-vida obtidos com a lâmpada germicida são menores em relação aos obtidos com a lâmpada luz negra, exceto para os ensaios realizados nas seguintes condições: $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, com H_2O_2 , reator 1 e $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, sem H_2O_2 , reator 2.

Os resultados discrepantes acima não comprometem as conclusões, pois as diferenças são pequenas. Além disso, todos estão relacionados ao experimento com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 e a lâmpada germicida, que resultou num valor ligeiramente maior do que o esperado. Como já foi discutido antes, isto pode ter sido causado pela grande geração de radicais hidroxila, o que provoca a inibição da degradação e, conseqüentemente, o aumento do tempo de meia-vida.

- Os tempos de meia-vida obtidos com o reator 1 são menores em relação aos obtidos com o reator 2, o que já era esperado, uma vez que o volume de solução tratada no reator 1 é 10 vezes menor que no reator 2. A exceção foi o experimento com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, na presença de peróxido de hidrogênio e da lâmpada germicida. Este dado, entretanto, pode ser desprezado pois esta diferença é muito pequena : 0,72 (reator 1) e 0,70 (reator 2).

3.2.7 - DETERMINAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DOS SISTEMAS COM PASSAGEM ÚNICA

O modelo matemático utilizado foi o de reatores em fluxo do tipo completamente misturado. Em termos de porcentagem de degradação, ele pode ser descrito pela equação (3.7) ou (3.8) :

$$\% \text{ deg (t)} = \% \text{ deg (max)} - (\% \text{ deg (max)} - \% \text{ deg (min)}) \cdot e^{-1/T} \quad (3.7)$$

$$\ln (1 - \% \text{ deg (t)} / \% \text{ deg (max)}) = (-1/T) \cdot t \quad (3.8)$$

onde : $\% \text{ deg (t)}$ representa a porcentagem de degradação num tempo t

$\% \text{ deg (min)}$ representa a porcentagem de degradação mínima do processo

$\% \text{ deg (max)}$ representa a porcentagem de degradação máxima do processo

Fazendo um gráfico de $\ln (1 - \% \text{ deg (t)} / \% \text{ deg (max)})$ em função do tempo, o coeficiente angular representa $-1/T$.

Na FIG. 3.22 é mostrado como exemplo o resultado da regressão linear de um experimento, entretanto este procedimento foi feito para todos os ensaios realizados na forma de passagem única.

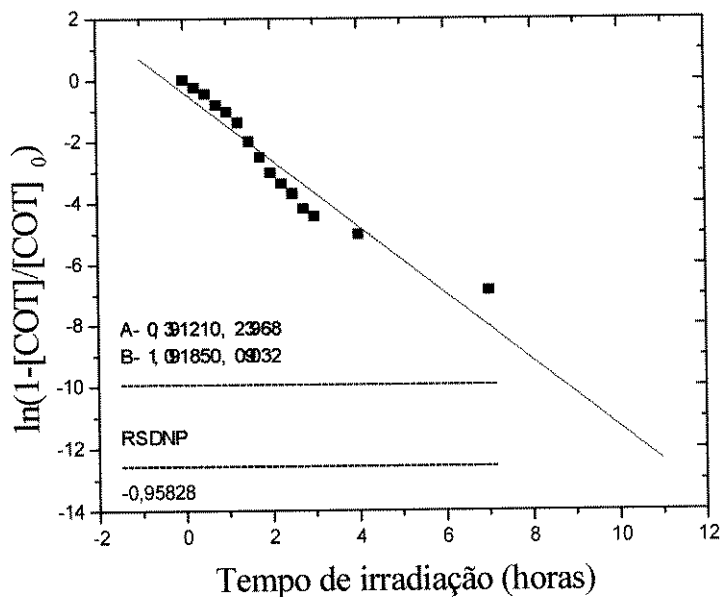


FIGURA 3.22 - Determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 com passagem única e a lâmpada luz negra, na ausência de H_2O_2 .
Condições experimentais: $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 1,22 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_{\text{H}} = 119 \text{ min}$.

O valor de T' é inserido na equação (3.7), juntamente com as porcentagens de degradação máxima e mínima e assim, tem-se os modelos matemáticos para cada sistema. Um exemplo desta comparação entre os dados experimentais e a modelagem pode ser vista a seguir, na FIG. 3.23.

Embora tenha sido mostrada apenas a comparação entre a modelagem e os dados experimentais para um ensaio, esta avaliação foi feita para toda a bateria. Os resultados obtidos demonstram que os dados experimentais são reproduzidos pelo modelo matemático de reatores completamente misturados.

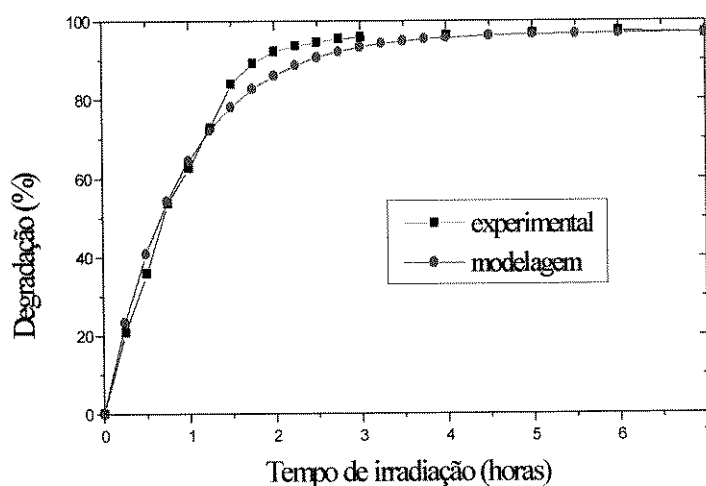


FIGURA 3.23 - Comparação entre os dados experimentais e a modelagem matemática para a reação de degradação do fenol com $[COT] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, utilizando o reator 1 com passagem única e a lâmpada luz negra, na ausência de H_2O_2 . Condições experimentais: $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 1,22 \text{ mL.min}^{-1}$, $\theta_H = 119 \text{ min}$.

3.2.8 - DETERMINAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO

Para os cálculos do consumo energético foram utilizadas as equações (1.18) e (1.19) para as reações que obedecem cinética de primeira ordem, em reatores tipo batelada e com passagem única, respectivamente e a equação (1.17) para as reações que obedecem cinética de zero ordem. Os resultados dos cálculos obtidos são mostrados na TAB. 3.12.

TABELA 3.12 - Consumo energético da bateria de ensaios

Sistema	[COT] (mgC L ⁻¹)	EE/O (kWh m ³) e *EE/M (kWh kg ⁻¹)			
		Reator 1		Reator 2	
		Luz negra	Germicida	Luz negra	Germicida
Passagem única sem H_2O_2	15	128	183	150	22
	50	298	205	455	424
	100	1645	- *	1370	803
Passagem única com H_2O_2	15	211	175	132	20
	50	197	171	224	38
	100	310	171	429	65
Recirculação sem H_2O_2	15	9067 *	115	4988 *	46
	50	9528 *	190	4193 *	2907 *
	100	7920 *	4439 *	3873 *	3894 *
Recirculação com H_2O_2	15	58	120	3683 *	16
	50	145	123	47	35
	100	320	128	3779 *	110

O consumo energético do ensaio com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, com passagem única, na ausência de H_2O_2 , utilizando o reator 1 e a lâmpada germicida não pode ser calculado, pois apresentou ordem 0.

Nota-se, pela TAB. 3.12, que a tendência geral observada foi:

- O consumo energético aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol, isto é, há uma menor eficiência do processo em termos de energia elétrica consumida por quantidade de composto destruído para as soluções mais concentradas.
- O consumo energético diminui com a adição de H_2O_2 .
- Os consumos energéticos obtidos com a lâmpada germicida são menores em relação aos obtidos com a lâmpada luz negra.
- Os consumos energéticos obtidos com o reator 2 são menores em relação aos obtidos com o reator 1.
- Os consumos energéticos do sistema com passagem única são menores dos que os com recirculação.

Isso mostra que, de uma forma geral, o consumo energético aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol e diminui com a adição de peróxido de hidrogênio. Além disso, os menores consumos energéticos são originados de ensaios com a lâmpada germicida e com o reator 2 operando na forma de passagem única.

3.2.9 - DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO

Calculou-se o rendimento quântico para toda a bateria de ensaios pela equação (3.1) e pelos dados presentes na TAB. 3.1. O resultado pode ser visto na TAB 3.13.

Observa-se, pela análise dos resultados apresentados na TAB. 3.13, que a tendência foi:

- O rendimento quântico aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol.
- O rendimento quântico aumenta com a adição de peróxido de hidrogênio.
- Os rendimentos quânticos obtidos com a lâmpada luz negra são maiores em relação aos obtidos com a lâmpada germicida.
- Os rendimentos quânticos obtidos com o reator 2 são maiores em relação aos obtidos com o reator 1.
- Os rendimentos quânticos obtidos para o sistema com passagem única são maiores que para o sistema em recirculação.

TABELA 3.13 - Rendimento quântico da bateria de ensaios

Sistema	[COT] (mgC L ⁻¹)	Rendimento quântico (%)			
		Reator 1		Reator 2	
		Luz negra	Germicida	Luz negra	Germicida
Passagem única sem H ₂ O ₂	15	2,62	0,44	6,74	4,64
	50	6,82	1,64	8,90	1,87
	100	4,76	3,11	6,35	2,05
Passagem única com H ₂ O ₂	15	2,60	0,56	8,13	4,56
	50	7,90	1,80	17,34	11,86
	100	15,48	3,18	19,29	17,76
Recirculação sem H ₂ O ₂	15	0,33	0,54	6,64	1,57
	50	3,65	1,47	9,52	1,38
	100	5,07	1,25	9,39	2,26
Recirculação com H ₂ O ₂	15	0,36	0,71	5,20	4,51
	50	9,49	2,07	13,55	6,75
	100	13,99	4,72	13,25	10,90

De uma forma geral, o rendimento quântico aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol e com a adição de peróxido de hidrogênio. Além disso, os maiores rendimentos são originados de ensaios com a lâmpada luz negra e com o reator 2 operando na forma de passagem única.

3.2.10 - O EXPERIMENTO DE MELHOR DESEMPENHO

Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que o experimento com o melhor desempenho foi o da solução de fenol com [COT] = 100 mgC L⁻¹, na presença de peróxido de hidrogênio, utilizando o reator 2, operando na forma de passagem única e com a lâmpada germicida. Este ensaio produziu a maior taxa de degradação com um dos menores consumos energéticos.

Levando-se em conta que o consumo energético para este ensaio foi de 65 kWh m⁻³, e sabendo-se que o custo de energia elétrica é aproximadamente R\$ 0,06731 por kWh o custo aproximado do processo é de R\$ 4,37 por quilograma de fenol destruído.

Finalizando, conclui-se que cada reator fotocatalítico possui uma capacidade de produção de radicais hidroxila pela fotoativação do catalisador suportado na parede interna do cilindro de vidro. Esta produção de radicais •OH é dependente da área do catalisador, da fonte luminosa e da intensidade luminosa que atinge a superfície do catalisador, a qual é determinada pela geometria do reator (reator 1 e 2).

Enquanto que a área recoberta pelo TiO_2 no reator 1 é de 373 cm^2 , no reator 2 é de 770 cm^2 , ou seja, a área é duas vezes maior. O volume útil, por sua vez, aumentou de 145 mL para 1190 mL , ou seja, oito vezes mais. Enquanto que a lâmpada luz negra emite $9 \cdot 10^{-7} \text{ E s}^{-1}$, a germicida emite $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ E s}^{-1}$, aproximadamente 5 vezes mais. A intensidade luminosa que chega na superfície do catalisador diminui aproximadamente 10 % com o aumento do diâmetro do reator, conforme mostrado na FIG.3.2 e na TAB.3.2.

Diante disso, supõe-se que a geração de radicais hidroxila é bem maior no reator 2 do que no reator 1, pois a área iluminada duplicou e a perda da intensidade luminosa foi de apenas 10%. Além disso, esta geração também é maior com a lâmpada germicida do que com a luz negra. Entretanto, se o volume aumentou oito vezes do reator 1 para o 2, supõe-se que, relativamente, a quantidade de radicais hidroxila disponíveis para degradar a matéria orgânica presente é bem maior no reator 1, o que pode ter provocado inibição da reação. Neste reator houve um excesso de radicais $\bullet\text{OH}$.

Com o reator 2, entretanto, a quantidade de radicais hidroxila não foi suficiente para degradar as soluções de fenol mais concentradas, ou seja, a produção de radicais hidroxila pelo catalisador estava limitando o processo. Neste ponto, entra o outro fator também muito importante, que é a adição de peróxido de hidrogênio. A adição do oxidante auxiliar supriu a falta desses radicais, permitindo que a radiação luminosa fosse totalmente aproveitada e produzindo o melhor resultado.

Desta forma, conclui-se que cada sistema reator/fonte luminosa tem a sua própria capacidade de gerar radicais hidroxila e a escolha dos parâmetros operacionais deve ser feita de forma a aproveitar toda a potencialidade do conjunto.

3.3 - DEGRADAÇÃO DE TRICLOROETILENO

Na terceira e última etapa da parte experimental estudou-se a degradação fotocatalítica do tricloroetileno, utilizando as melhores condições experimentais obtidas para o fenol. Assim, o ensaio realizado utilizou o reator 2 operando na forma de passagem única, com peróxido de hidrogênio na concentração de 35 mmol L^{-1} e com a lâmpada germicida. A concentração utilizada foi de $[\text{COT}] = 20 \text{ mgC L}^{-1}$ com o objetivo de comparar o resultado com um dado presente na literatura. As vazões de ar e de solução foram as mesmas utilizadas nos ensaios com o fenol. Determinou-se, então, a taxa de degradação, o rendimento quântico e o consumo energético para este ensaio.

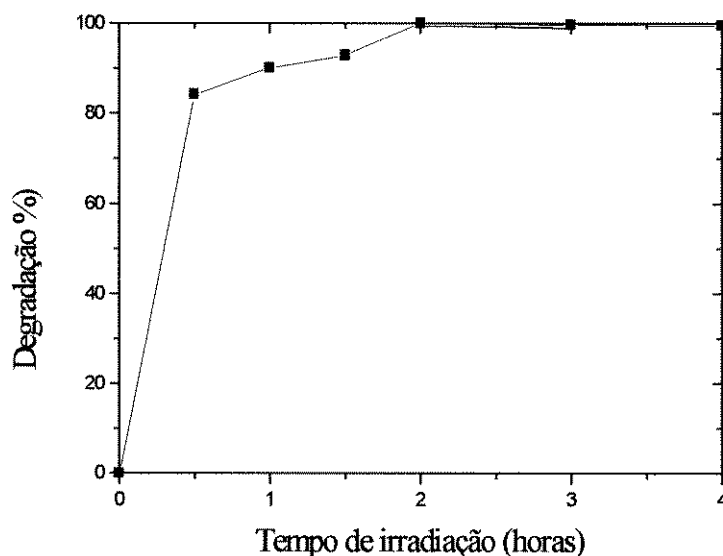


FIGURA 3.24 - Degradação do tricloroetileno utilizando o reator 2 com passagem única e a lâmpada germicida, na presença de H_2O_2 , com $[\text{COT}] = 20 \text{ mgC L}^{-1}$. Condições experimentais: $Q_{\text{ar}} \cong 300 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_{\text{sol}} = 10 \text{ mL min}^{-1}$, $\theta_{\text{H}} = 119 \text{ min}$.

Para se calcular a taxa de degradação do tricloroetileno foram utilizadas as equações (3.5) e (3.6), da mesma forma que para os ensaios com fenol. O resultado foi de $11,06 \text{ mgC h}^{-1}$.

O cálculo do rendimento quântico foi feito através da equação (3.1) e dos dados presentes na TAB. 3.1. O resultado foi de 5,33 %.

O consumo energético foi calculado pela equação (1.19) e forneceu o resultado de $7,8 \text{ kWh m}^{-3}$. BOLTON *et alii* (1996) estudaram a degradação de tricloroetileno numa concentração de 20 ppm, com uma vazão de $8,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, utilizando uma fonte luminosa de 25 kW. O valor do consumo energético encontrado foi de $0,82 \text{ kWh m}^{-3}$. Diante disso, nota-se que o sistema por ele utilizado é da ordem de 10 vezes mais eficiente que o proposto neste trabalho, entretanto, o consumo da lâmpada por ele utilizada é cerca de 1600 vezes maior.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

- A destruição fotocatalítica de fenol com TiO_2 suportado em reatores anelares de fluxo ascendente e utilizando as lâmpadas germicida e luz negra é possível.
- A adição de ar ao sistema reacional aumenta a eficiência do processo de degradação. Entretanto, na medida em que o ar já esteja presente em excesso, qualquer aumento na vazão do mesmo não resultará em benefício para o sistema. Testou-se também o aumento na vazão de ar para soluções de fenol com concentrações maiores, entretanto não foi observada mudança na eficiência da degradação, evidenciando que a quantidade de ar para ambas as concentrações de solução supriu a necessidade do processo, isto é, nos dois casos o ar esteve presente em excesso.
- A adição de H_2O_2 à solução de fenol produz maior eficiência no processo de degradação, pois ele se decompõe em radicais $\bullet\text{OH}$, que são espécies altamente oxidantes. Entretanto, a concentração de H_2O_2 é um fator determinante para que a eficiência de um processo aumente ou diminua. Quando este oxidante está presente numa concentração adequada, ele aumenta a eficiência do processo. Ao contrário disso, se o mesmo estiver em excesso na solução, a eficiência diminui. Para o sistema reacional no qual a concentração de fenol foi de $[\text{COT}] = 15 \text{ mgC L}^{-1}$, nota-se que as melhores condições são aquelas em que a concentração de H_2O_2 é de 20 e 50 mmol L^{-1} .
- Existe uma diferença básica entre os dois modos de operação do reator fotocatalítico aqui estudado. Para os sistemas operando na forma de recirculação, observa-se que variações na vazão de entrada da solução e, conseqüentemente, diferentes tempos de detenção hidráulico, não provocam mudança na eficiência do processo. Isso ocorre porque no reator em questão a turbulência é provocada pelo borbulhamento de ar e não pela velocidade com que a solução entra no reator. Assim, conclui-se que, desde que não ocorra limitação por transferência de massa, a degradação independe da vazão da solução. O processo de degradação, neste caso, é determinado pelo tempo de exposição, o qual varia somente com os volumes do reator, da solução e do tempo de irradiação do experimento. Para sistemas que operam com passagem única, a solução vai sendo degradada, até atingir o equilíbrio e, daí em diante, a porcentagem de degradação permanece constante, isto é, o sistema entra em regime. Esse valor pode ser alterado somente se a vazão da solução e, conseqüentemente, o tempo de detenção hidráulico for variado. Verificou-se que aumentos no tempo de detenção hidráulico promovem um aumento na eficiência do processo de fotodegradação.
- Os experimentos realizados em recirculação mostraram que, quanto maior a concentração da solução de fenol, maior o tempo envolvido na degradação total da amostra. Constatou-se também que a adição de peróxido de hidrogênio à solução provoca uma redução neste tempo. Para taxas de degradação de, por exemplo 60 %, esta diferença de tempo torna-se mais acentuada. Isso nos indica que, quando o objetivo não é a destruição total do composto orgânico, mas sim, apenas uma redução na sua carga orgânica, este sistema pode ser uma alternativa.

- Para o sistema em recirculação, o tempo envolvido na degradação total da amostra utilizando a lâmpada germicida é menor do que utilizando a lâmpada luz negra. Uma das explicações para este resultado está baseada na diferença de intensidade luminosa das duas lâmpadas: enquanto que a lâmpada luz negra emite $5,9 \cdot 10^{17}$ fótons s^{-1} , a germicida emite $2,9 \cdot 10^{18}$ fótons s^{-1} (cerca de 5 vezes mais). Além disso, a lâmpada germicida pode contribuir com a fotólise direta do fenol, como já foi discutido anteriormente.
- Como consequência direta do que foi exposto acima, o tempo de meia-vida aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol, e diminui com a adição de H_2O_2 . Além disso, o tempo de meia-vida encontrado para a lâmpada germicida é menor que para a luz negra e o do reator 1 é menor que do reator 2.
- Para os experimentos realizados em recirculação, a adição de H_2O_2 à solução de fenol causou, na maioria dos experimentos, mudança na ordem de reação de 0 para 1, o que pode estar relacionado com a formação de sub-produtos e, consequentemente, mudança na cinética da fotomineralização.
- Houve concordância entre os dados experimentais obtidos para as reações que se processaram no sistema com passagem única e os modelos matemáticos propostos de reatores completamente misturados.
- Para os ensaios realizados na forma de passagem única observou-se, de uma forma geral, que quanto maior a concentração da solução de fenol, menor a porcentagem de degradação limite do sistema. Nesses casos, a adição de H_2O_2 à solução provoca um aumento neste valor.
- O reator 1 com a lâmpada germicida tem um comportamento diferente do descrito acima. Para o sistema em recirculação, enquanto que na ausência de H_2O_2 o tempo de degradação aumenta com o aumento da concentração da solução, na presença do oxidante as três soluções são degradadas praticamente no mesmo intervalo de tempo. Para o sistema com passagem única, enquanto que na ausência de H_2O_2 a porcentagem de degradação limite é a mesma para as três concentrações, com tempos diferentes para cada uma atingir o equilíbrio, na presença do oxidante o comportamento é o mesmo para as três concentrações.
- Na maioria dos experimentos a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol e com a adição de H_2O_2 . Além disso, as maiores taxas são originadas de ensaios com a lâmpada germicida e com o reator 2, operando na forma de passagem única.
- De uma forma geral, o rendimento quântico aumenta com o aumento da concentração da solução de fenol e com a adição de H_2O_2 . Os maiores rendimentos quânticos foram os originados de ensaios com a lâmpada luz negra e com o reator 2, operando na forma de passagem única.
- Para a maioria dos ensaios, o consumo energético aumenta com o aumento da concentração de fenol e diminui com a adição de oxidante. Além disso, os menores consumos energéticos são aqueles resultantes de ensaios com a lâmpada germicida e com o reator 2 operando na forma de passagem única.

- Como conclusão final, diante de todos os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que o experimento com o melhor desempenho foi o da solução de fenol com $[COT] = 100 \text{ mgC L}^{-1}$, na presença de H_2O_2 , utilizando o reator 2, operando na forma de passagem única e com a lâmpada germicida. Este ensaio produziu a maior taxa de degradação com um dos menores consumos energéticos.
- Tomando-se como base o experimento de melhor desempenho citado acima, o qual teve um consumo energético de 65 kWh m^{-3} , e levando em conta que o custo de energia elétrica é em torno de R\$ 0,06731 por kWh o custo aproximado do processo é de R\$ 4,37 por quilograma de fenol destruído.
- Cada reator fotocatalítico possui uma capacidade de produção de radicais hidroxila pela fotoativação do catalisador suportado na parede interna do cilindro de vidro. Além desta parcela, existe a outra, relacionada à adição direta de radicais hidroxila, através do H_2O_2 . Isso faz com que o sistema reator/fonte luminosa tenha um máximo de aproveitamento para determinadas condições experimentais. Se essas condições não forem otimizadas, pode ocorrer desperdício de luz ou de catalisador.
- A degradação de tricloroetileno, utilizando o reator 2, operando na forma de passagem única, com a lâmpada germicida, na presença de H_2O_2 e na concentração de $[COT] = 20 \text{ mgC L}^{-1}$ produziu uma taxa de degradação de $11,06 \text{ mgC h}^{-1}$, um consumo energético de $7,8 \text{ kWh m}^{-3}$ e um rendimento quântico de 5,33%.

CAPÍTULO 5

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre os métodos utilizados no tratamento de água, existe a geração de radicais hidroxila por decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} (reação de Fenton). A degradação oxidativa produzida por este sistema pode ser ainda mais eficiente se, conjuntamente, for aplicada radiação UV, pois pode ocorrer a fotólise de peróxido de hidrogênio, contribuindo para a aceleração na produção de $\bullet\text{OH}$. A reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o $\bullet\text{OH}$ (HUANG *et alii*, 1993).

O uso combinado do ozônio com UV também tem sido muito utilizado na remoção de uma série de materiais orgânicos presentes em águas residuárias fortemente contaminadas e na descontaminação de águas para atender critérios de potabilidade, pois a ozonização é uma técnica bem conhecida no tratamento de sistemas aquosos (LEGRINI *et alii*, 1993). Como resultado desta combinação, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a CO_2 e H_2O (HUANG *et alii*, 1993).

Uma outra alternativa é a utilização do sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (HUANG *et alii*, 1993) onde, por uma série de reações, ocorre a formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e em seguida, por um mecanismo autocatalítico, ocorre a geração de outros radicais hidroxila, promovendo a oxidação da matéria orgânica.

É extremamente interessante, em todos os casos citados acima, fazer a modelagem desses sistemas, objetivando simular situações em maior escala, uma vez que a fotocatalise heterogênea está atravessando as portas do laboratório e indo em direção à aplicação prática nas indústrias e estações de tratamento de água e efluentes.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHER, A.J. Sunlight photooxidation of organic pollutants in wastewater. *Water Sci. Technol.*, v.17, n.4/5, p.623-632, 1985.
- ALBERICI, R.M. *Cinética de destruição em processos fotocatalíticos. Aplicações*. Exame de qualificação geral de doutorado. Campinas: Instituto de Química - UNICAMP, 1994.
- ALBERICI, R.M. *Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocátalise heterogênea*. Tese de Doutorado. Campinas: Instituto de Química - UNICAMP, 1996.
- AL-EKABI, H., SERPONE, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on glass matrix. *J. Phys. Chem.*, v.92, n.20, p.5726-5731, 1988.
- AUGULIARO, V., DAVÌ, E., PALMISANO, L., SCHIAVELLO, M., SCLAFANI, A. Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal.*, v.65, p.101-116, 1990.
- AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L. SCHIAVELLO, M., SCLAFANI, A., MARCHESE, L., MARTRA, G., MIANO, F. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal.*, v.69, p.323-340, 1991.
- BAHNEMANN, D., HENGLEIN, A., LILIE, J., SPANHEL, L. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO_2 . *J. Phys. Chem.*, v.88, n.4, p.709-711, 1984.
- BAMWENDA, G.R., TSUBOTA, S., NAKAMURA, T., HARUTA, M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution : a comparison of activities of Au- TiO_2 and Pt- TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.89, p.177-189, 1995.
- BIDEAU, M., CLAUDEL, B., DUBIEN, C., FAURE, L., KAZOUAN, H. On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, v.91, p.137-144, 1995.
- BLAKE, D.M., WEBB, J., TURCHI, C., MAGRINI, K. Kinetic and mechanistic overview of TiO_2 -photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. *Sol. Energy Mater.*, v.24, p.584-593, 1991.
- BOLTON, J.R., BIRCHER, K.G., TUMAS, W., TOLMAN, C.A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v.1, n.1, p. 13-17, 1996.
- BORGARELLO, E., SERPONE, N., BARBENI, M., MINERO, C., PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Putting photocatalysis to work. *Chim. Ind.*, v.68, n.10, p. 53-58, 1986.
- BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. 18. ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, 1993, 764 p.

- BRAUN, A.M., JAKOB, L., OLIVEROS, E., NASCIMENTO, C.A.O. Up-Scaling photochemical reactions in: *Advances in Photochemistry*, v.18, Ed. David Volman, George S. Hammond and Douglas C. Neckers, 1993.
- BREDOW, T., JUG, K. SINDO 1 Study of photocatalytic formation and reactions of OH radicals at anatase particles. *J. Phys. Chem.*, v.99, n.1, p.285-291, 1995.
- BREZOVÁ, V., BLAZKOVÁ, A., BOROSOVÁ, E., CEPPAN, M., FIALA, R. The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.98, p.109-116, 1995.
- BREZOVÁ, V., JANKOVICOVÁ, M., SOLDÁN, M., BLAZKOVÁ, A., REHÁKOVÁ, M., SURINA, I., CEPPAN, M., HAVLÍNOVÁ, B. Photocatalytic degradation of p-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.83, p.69-75, 1994.
- CASSANO, A.E., MARTÍN, C.A., BRANDI, R.J., ALFANO, O.M. Photoreactor Analysis and design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.2155-2201, 1995.
- CALVERT, J.G., PITTS, J.N.JR. "Photochemistry", John Wiley, New York, 1966.
- CHAPMAN, D. Freshwater quality. *World resources*. In Oxford University Press, Nova Iorque, p. 161-177, 1990.
- CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, 1981, 377 p.
- CLARK, R.M., FRONK, C.A. e LYKINS, B.W. Removing organic contaminants from groundwater - A cost and performance evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 22, n. 10, p. 1126-1130, 1988.
- DAVIS, A.P., HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v.21, p.455-464, 1989.
- DAVIS, A.P., TSENG, J.M., HUANG, C.P. *Photocatalytic oxidation reactions at the semiconductors/water interface*. Newark, Delaware : Department of civil engineering - University of Delaware, 1989. 122 p. (Project completion report grant number : 14.08.001-G1216.
- DAVIS, R.J., GAINER, J.L., O'NEAL, G., WU, I-W. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environ. Res.*, v.66, n.1, p.50-53, 1994.
- FERNÁNDEZ, A., LASSALETTA, G., JIMÉNEZ, V.M., JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R., HERRMANN, J. -M., TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.7, p.49-63, 1995.
- FOX, R. Population and health. *World resources*. In Oxford University Press, Nova Iorque, p. 49-63, 1990.

- GAO, Y-M., SHEN, H-S., DWIGHT, K., WOLD, A. Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films. *Mater. Res. Bull.*, v.27, p.1023-1030, 1992.
- GARRELS, R.M., MACKENZIE, F.T. e HUNT, C. *Chemical cycles and the global environment - assessing human influences*. 1. ed. William Kaufmann Inc., Califórnia, 206 p., 1975.
- GHORISHI, S.B., ALTWICKER, E.R. Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzenes, and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor : effect of bed material and post-combustion temperature. *Environ. Sci. Technol.*, v.29, n.5, p.1156-1162, 1995.
- GLATZMAIER, G.C., MILNE, T.A., TYNER, C., SPRUNG, J. Innovative solar technologies for treatment of concentrated organic wastes. *Sol. Energy Mater.*, v.24, p. 672-673, 1991.
- GRABNER, G., LI, G., QUINT, R.M., QUINT, R., GETOFF, N. Pulsed laser-induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO₂ sols. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.87, n.8, p.1097-1101, 1991.
- GULYAS, H. Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes. Whorkshop "Pollution prevention technologies for developing countries. Maio de 1992.
- GUPTA, B.P., ANDERSON, J.V. Solar detoxification of hazardous waste - an overview of the U.S. Department of Energy program. *Sol. Energy Mater.*, v.24, p.40-61, 1991.
- HALMANN, M., HUNT, A.J., SPATH, D. Photodegradation of dichloromethane, tetrachloroethylene and 1,2-dibromo-3-chloropropane in aqueous suspensions of TiO₂ with natural, concentrated and simulated sunlight. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v.26, p.1-16, 1992.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. (1990-1991), ed. 71, David. R. Lide.
- HAYASHI, J. Incinerando sólidos com qualidade - ver para crer. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, dezembro, 1993.
- HELLER, H.G., LANGAN, J.R. A new reusable chemical actinometer. *EPA newsletter*, outubro, 1981.
- HERRMANN, J.M., GUILLARD, C. e PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal. Today*, v.17, p.7-20, 1993.
- HIDAKA H., YAMADA, S., SUENAGA, S., KUBOTA, H., SERPONE, N., PELIZZETTI, E., GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.47, p.103-112, 1989.
- HIDAKA, H., ZHAO, J. Photodegradation of surfactants catalysed by a TiO₂ semiconductor. *Colloids Surf.*, v.67, p. 165-182, 1992.
- HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W. e BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, v.95, n.1, p.69-96, 1995.

- HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.*, v.13, p.361-377, 1993.
- ILEPERUMA, O.A., THAMINIMULLA, C.T.K., KIRIDENA, W.C.B. Photoreduction of N_2 to NH_3 and H_2O to H_2 on metal doped TiO_2 catalysts ($M = Ce, V$). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 28, p. 335-343, 1993.
- ISEDIA, K. Oxygen effect on photocatalytic reaction of ethanol over some titanium dioxide photocatalysts. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v.64,n.4, p.1160-1166, 1991.
- JARDIM, W.F. As indústrias químicas e a preservação ambiental. *Revista de Química industrial*, n.692, p.16-18, abr./jun., 1993.
- JARDIM, W.F., MORAES, S.G., TAKIYAMA, M.M.K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO_2 : toxicity of intermediates. *Water Res.*, v.31, n.7, p.1728-1732, 1997.
- KINKENNON, A.E., GREEN, D.B., HUTCHINSON, B. The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO_2 -mediated photodecomposition of basagran, diquat, and diuron. *Chemosphere*, v.31, n.7, p.3663-3671, 1995.
- KONDO, M.M., JARDIM, W.F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Res.*, v.25, n.7, p.823-827, 1991.
- KORMANN, C., BAHNEMANN, D.W., HOFFMANN, M.R. Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2 , ZnO, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.7, p.798-806, 1988.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v.93, n.2, p.671-698, 1993.
- LEPORE, G.P., PERSAUD, L., LANGFORD, C.H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modifies silica gel. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.98, p.103-111, 1996.
- LEWIS, N.M., BARKLEY, N.P., WILLIAMS, T. 1992 update of U.S.EPA's superfund innovative technology evaluation (SITE) emerging technology program. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, v.42, n.12, p.1644-1656, 1992.
- LIPEZYNSKA-KOCHANY, E., BOLTON, J.R. Flash photolysis/HPLC method for studying the sequence of photochemical reactions : applications to 4-chlorophenol in aerated aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.58, p.315-322, 1991.
- LOW, G.K.C., MATTHEWS, R.W. Flow-injection determination of organic contaminants in water using an ultraviolet-mediated titanium dioxide film reactor. *Anal. Chim. Acta*, v.231, p.13-20, 1990.

- LU, M-C., ROAM, G-D., CHEN, J-N., HUANG, C.P. Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO_2 . *Chem. Eng. Commun.*, v.139, p.1-13, 1995.
- MACHEJ, T., HABER, J., TUREK, A.M., WACHS, I.E. Monolayer $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts prepared by different methods. *Appl. Catal.*, v.70, p.115-128, 1991.
- MANILAL, V.B., HARIDAS, A., ALEXANDER, R., SURENDER, G.D. Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater : toxicity of photodegradation products. *Water Res.*, v.26, n.8, p.1035-1038, 1992.
- MARCH, M., MARTIN, A., SALTIEL, C. Performance modeling of nonconcentrating solar detoxification systems. *Sol. Energy*, v.54, n.3, p. 143-151, 1995.
- MATSUMOTO, M.R., JENSEN, J.N., MCGINLEY, P., REED, B.E. Physicochemical processes. *Water Environ. Res.*, v.66, n.4, p.309-324, 1994.
- MATTHEWS R.W. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO_2 as a stationary phase. *Sol. Energy*, v.38, p. 405-413, 1987a.
- MATTHEWS, R W. Photooxidation of organic impurities im water using thin films of titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, n.12, v.91, p.3328-3333, 1987b.
- MATTHEWS, R. W., ABDULLAH, M., LOW, G.K.-C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal. Chim. Acta*, v.233, p. 171-179, 1990a.
- MATTHEWS R.W. Purification of water with near-UV illuminated-suspensions of titanium dioxide. *Water Res.*, v.24, n.5, p.653-660, 1990b.
- MATTHEWS R.W. Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds in "Photochemical conversion and storage of solar energy", Pelizzetti E. e Schiavello M. (eds.); Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 427-449, 1991a.
- MATTHEWS, R.W., McEVOY, S.R. Destruction of phenol in water with sun, sand, and photocatalysis. *Sol. Energy*, v.49, n.6, p.507-513, 1992a.
- MATTHEWS, R.W., McEVOY, S.R. A comparision of 254 nm and 350 nm excitation of TiO_2 in simple photocatalytic reactors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.66, p.355-366, 1992b.
- MATTHEWS, R.W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, v.80, p.457-471, 1984.
- MATTHEWS R.W. Photooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts. TiO_2 on sand. *Water Res.*, v.25, p. 1169-1176, 1991b.
- MIDOUX, N., ROIZARD, C., ANDRE, J-C. Industrial photochemistry XVII : Macroscopic transport effects on the performance of photochemical reactors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.58, p.71-97, 1991.

- MIHAYLOV, B.V., HENDRIX, J.L., NELSON, J.H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.72, p.173-177, 1993.
- MILLER, R.M., SINGER, G.M., ROSEN, J.D., BARTHA, R. Sequential degradation of chlorophenols by photolytic and microbial treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.10, p.1215-1219, 1988.
- MILLS, A., DAVIES, R.H., WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, p. 417-425, 1993.
- MO, S-D., CHING, W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev.*, v.51, n.19, p.13023-13032, 1995.
- MOYERS, B., WU, J.S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation. *Water Res.*, v.19, n.3, p.309-314, 1985.
- MUSZKAT, L., BIR, L., FEIGELSON, L. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.87, p.85-88, 1995.
- NILSSON, K. Padrões de emissão para incineradores de resíduos. *Bio*, p.13-15, jan/fev, 1993.
- NOGUEIRA, R.F.P. *Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar*. Tese de Doutorado. Campinas: Instituto de Química - UNICAMP, 1995.
- OHTANI, B., ZHANG, S., HANDA, J., KAJIWARA, H., NISHIMOTO, S., KAGIYA, T. Photocatalytic activity of titanium (IV) oxide prepared from titanium (IV) tetra-2-propoxide : reaction in aqueous silver salt solutions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.64, p.223-230, 1992.
- OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y. TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v.58, p.2015-2022, 1985.
- OLLIS, D.F., PELIZZETTI, E., SERPONE, N. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in "*Photocatalysis: Fundamentals and Applications*". Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York, pp 604-637, 1989.
- O'NEILL, P. *Environmental Chemistry*. 1. ed. Londres : George Allen & Unwin Ltd, 232 p., 1985.
- OPPELT, E. T. Hazardous waste destruction - thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.4, p.312-318, 1986.
- PALMISANO, L., AUGUGLIARO, V., CAMPOSTRINI, R., SCHIAVELLO, M. A proposal for the quantitative assessment of heterogeneous photocatalytic processes. *J. Catal.*, v.143, p. 149-154, 1993.

- PAPP, J., SOLED, S., DWIGHT, K., WOLD, A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO_2 , WO_3/TiO_2 , and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalysts. *Chem. Mater.*, v.6, n.4, p.496-500, 1994.
- PELIZZETTI, E., BARBENI, M., PRAMAURO, E., SERPONE, N., BORGARELLO, E., JAMIESON, M.A., HIDAKA, H. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalysed by semiconductor particulate materials. *Chim. Ind.*, v.67, n.11, p.623-625, 1985.
- PRAMAURO, E., PREVOT, A.B., AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L. Photocatalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines. *Analyst*, v.120, p.237-242, 1995.
- PRUDEN, A.L., OLLIS, D.F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.*, v.82, p.404-417, 1983.
- RUOUCCO, J.JR., AIBA, C.J., HOKAMA, P.C., PIRES, J.M., MENDES, C.A., Identificação de poluentes orgânicos. *Ambiente*, v.3, n. 1, p. 147-149, 1987.
- SABATE, J., ANDERSON, M.A., KIKKAWA, H., XU, Q., CERVERA-MARCH, S., HILL, C.G.JR. Nature and properties of pure and Nb-doped TiO_2 ceramic membranes affecting the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid as a model of halogenated organic compounds. *J. Catal.*, v.134, p.36-46, 1992.
- SCHWITZGEBEL, J., EKERD, T.J.G., GERISCHER, H., HELLER, A. Role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO_2 -photocatalyzed air oxidation reactions. *J. Phys. Chem.*, v.99, p. 5633-5638, 1995.
- SCLAFANI, A., PALMISANO, L., Phenol photo-oxidation over aqueous dispersions of oxygenated titanium dioxide mediated by the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system. *Gazz. Chim. Ital.*, v.120, p.599-601, 1990.
- SCLAFANI, A., PALMISANO, L., DAVÌ, E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO_2 dispersions : the influence of Fe^{+3} , Fe^{+2} and Ag^{+} on the reaction rate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.56, p.113-123, 1991.
- SCLAFANI, A., PALMISANO, L., SCHIAVELLO, M. Influence of the preparation methods of TiO_2 on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *J. Phys. Chem.*, v.94, n.2, p.829-832, 1990.
- SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v.38, p. 369-379, 1995.
- SPELTEL, G.E.JR., LU, C-J., TURAKHIA, M., ZHU, X-J. Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, n.1, p.68-74, 1989.
- SUNDSTROM, D.W., WEIR, B.A., KLEI, H.E. Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Environ. Prog.*, v.8, n.1, p.6-11, 1989.

- SURI, R.P.S., LIU, J., HAND, D.W., CRITTENDEN, J.C., PERRAM, D.L., MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.*, v.65, n.5, p.665-673, 1993.
- TAKEDA, N., TORIMOTO, T., SAMPATH, S., KUWABATA, S. YONEYAMA, H. Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde. *J. Phys. Chem.*, v.99, n.24, p.9986-9991, 1995.
- TAKIYAMA, M.M.K. *Surface Modification and Immobilization of the photocatalyst TiO₂*. Tese de Doutorado. Delaware : Faculty of the University of Delaware, 1996.
- TANAKA, K., HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. *Sol. Energy*, v.52, n.5, p.447-450, 1994.
- TANG, W.Z., AN, H. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*, v.31, n.9, p.4157-4170, 1995a.
- TANG, W.Z., AN, H. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. *Chemosphere*, v.31, n.9, p.4171-4183, 1995b.
- TRILLAS, M., PUJOL, M., DOMÈNECH, X. Phenol photodegradation over titanium dioxide. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.55, p. 85-90, 1992.
- TSENG, J., HUANG, C.P. Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. in "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management : Chapter 2". ACS SYMPOSIUM SERIES 422, 1990.
- TSENG, J., HUANG, C. P.(1991) Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation. *Water Sci. Technol.*, v. 23, p. 377-387.
- TUNESI, S., ANDERSON, M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes. *J. Phys. Chem.*, v.95, n.8, p.3399-3405, 1991.
- URANO, K., YAMAMOTO, E., TONEGAWA, M., FUJIE, K. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.*, v.25, p.1459-1464, 1991.
- VOHRA, M.S., DAVIS, A.P. Photocatalytic oxidation : the process and its practical applications. *Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland, 1993.
- WEI, C., LIN, W.Y., ZAINAL, Z., WILLIAMS, N.E., ZHU, K., KRIZIC, A.P., SMITH, R.L., RAJESHWAR, K. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media : toward a solar-assisted water disinfection system. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, n.5, p.934-938, 1994.
- WEI, T-Y., WAN, C-C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, n.6, p.1293-1300, 1991.

- WEI, T.Y., WANG, Y.Y. e WAN, C.C. Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.55, p. 115-126, 1990.
- WOLD, A. Photocatalytic properties of TiO₂. *Chem. Mater.*, v.5, n.3, p.280-283, 1993.
- WONG, J.C.S., LINSEBIGLER, A., LU, G., FAN, J., YATES, J.T.Jr. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110) Single crystal and powdered TiO₂ surfaces. *J. Phys. Chem.*, v.99, p.335-344, 1995.
- WOODS, S.,L., FERGUSON, J.F., BENJAMIN, M.M. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, n.1, p.62-68, 1989.
- YAMAZAKI-NISHIDA, S., NAGANO, K.J., PHILLIPS, L.A., CERVERA-MARCH, S., ANDERSON, M.A. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.70. p.95-99, 1993.
- YOSHINO, H.,URANO, K. Mutagenicity of exhaust gas from incineration plants of municipal waste. *Sci. Total Environ.*, v.162, p.23-30, 1995.
- YUE, P.L. Modelling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation. *Chem. Eng. Sci.*, v.48, n.1, p.1-11, 1993.