



Flavia Cristina Sertori Paschoalino

***“APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA SUBSTÂNCIAS DE
ALTA RELEVÂNCIA AMBIENTAL OU
COMERCIAL”***

Campinas
2013



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Flavia Cristina Sertori Paschoalino

***“APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA SUBSTÂNCIAS DE ALTA
RELEVÂNCIA AMBIENTAL OU COMERCIAL”***

Orientadora: Profa. Dra. Elizabete Jordão

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título
de Doutora em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
FLAVIA CRISTINA SERTORI PASCHOALINO, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ELIZABETE JORDÃO



Profa. Dra. Elizabete Jordão - Orientador

**CAMPINAS
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva – CRB 8/5974

P262a Paschoalino, Flavia Cristina Sertori, 1982-
Aplicação de processos oxidativos avançados para substâncias de alta relevância ambiental ou comercial / Flavia Cristina Sertori Paschoalino. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Elizabete Jordão.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Glicerina. 3. Antibióticos. 4. Fluoroquinolonas. 5. TiO₂. I. Jordão, Elizabete, 1956-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Application of advanced oxidation processes for substances of high environmental relevance or commercial

Palavras-chave em inglês:

Heterogeneous photocatalysis

Glycerol

Antibiotics

Fluoroquinolones

TiO₂

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Elizabete Jordão [Orientador]

Ana Claudia Mendes de Seixas

José Carlos Curvelo Santana

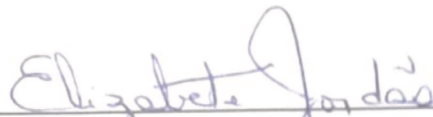
Flávia Camargo Alves Figueiredo

Elias Basile Tambourgi

Data de defesa: 25-07-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

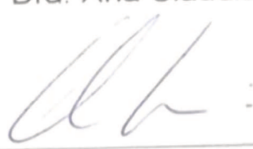
Tese de Doutorado defendida por Flavia Cristina Sertori Paschoalino, em 25 de julho de 2013 e aprovada pela banca constituída pelos doutores:



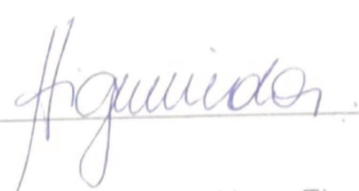
Profa. Dra. Elizabeth Jordão - Orientador



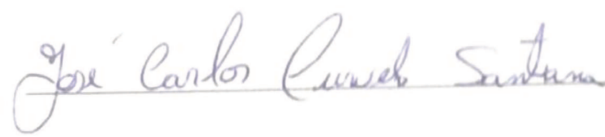
Profa. Dra. Ana Cláudia Seixas (titular)



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (titular)



Profa. Dra. Flávia Camargo Alves Figueiredo (titular)



Prof. Dr. José Carlos Curvelo Santana (titular)

DEDICATÓRIA

*À Deus, à minha filha Manuella, que
nasceu e cresceu com este trabalho, ao
meu marido Matheus, aos meus pais
Marineuza e Luiz, à minha irmã Bruna, à
minha família e aos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar nos momentos que mais precisei.

A profa. Elizabete Jordão, pela orientação, apoio e amizade.

Ao meu marido Matheus, pelo amor, dedicação, paciência e suporte, principalmente durante a escrita desta tese.

Aos meus pais e minha irmã, por sempre acreditarem na minha capacidade.

Aos colegas de laboratório do LDPC: Mara, Cristiane, Juliane, Raphael, Carolina e Daiana, pelo companheirismo e amizade.

Aos professores María Cruz M. Bondi e Guillermo M. Orellana da Universidad Complutense de Madrid (UCM) pela oportunidade de realizar parte desta pesquisa no exterior. Agradeço pela experiência adquirida, apoio financeiro e discussões nos experimentos utilizando o reator solar.

Ao professor Edson Tomaz pelo empréstimo do reator UV e pela experiência compartilhada.

A Faculdade de Engenharia Química, pela disponibilização de toda infraestrutura e equipamentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de doutorado concedidas.

RESUMO

Este estudo apresenta a aplicação de três diferentes sistemas fotocatalíticos: **(1)** reator vítreo com fonte de radiação UV-C (250 W) operando em modo batelada com recirculação, cujo objetivo foi avaliar o desempenho dos fotocatalisadores TiO_2 , ZnO , CuO ou Ga_2O_3 em suspensão na degradação de uma solução de fenol a 100 mg L^{-1} . Os resultados mostraram que quando empregado TiO_2 P25 foi possível mineralizar 80% do fenol em solução após 150 min, sendo necessários 300 min para obter o mesmo desempenho com ZnO . Os óxidos CuO e Ga_2O_3 não apresentaram degradação fotocatalítica significativa; **(2)** reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC) operando em modo contínuo ou batelada, com a finalidade de avaliar uma superfície suportada de TiO_2 P25 sobre um óxido misto sol-gel $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na degradação de antibióticos (levofloxacina, ciprofloxacina, enrofloxacina, trimetoprim) em concentrações comumente encontradas em amostras ambientais. Os compostos ciprofloxacina e enrofloxacina foram rapidamente degradados por fotólise direta enquanto que a levofloxacina e o trimetoprim apresentaram-se mais recalcitrantes, sendo possível atingir valores de degradação próximos a 80% para a levofloxacina e 40% para o trimetoprim; **(3)** reator construído em Ti com fonte de radiação UV-C (102 W) operando em modo batelada com recirculação, cujo objetivo foi avaliar o desempenho do fotocatalisador TiO_2 P25 em suspensão em conjunto com H_2O_2 na oxidação de uma solução de glicerol 100 mmol L^{-1} visando a obtenção de substâncias de alto valor agregado. Utilizou-se de um planejamento fatorial para avaliar a influência da concentração inicial do glicerol, do TiO_2 e do H_2O_2 . Alcançaram-se valores de degradação máxima do glicerol ao redor de 50%, sendo que o intermediário de degradação identificado de maior valor agregado foi a 1,3-dihidroxiacetona (DHA) com seletividade máxima de 15%.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Glicerol, Fenol, TiO_2 , ZnO , CuO , Ga_2O_3 , Antibióticos, Fluoroquinolonas.

ABSTRACT

This study presents the application of three different photocatalytic systems: **(1)** glass made reactor using an UV-C source (250 W) operating in batch mode through recirculation with the purpose to evaluate the performance of the photocatalysts TiO_2 , ZnO , CuO or Ga_2O_3 in suspension on the degradation of a phenol 100 mg L^{-1} aqueous solution. Results shown that when using TiO_2 P25 it was possible to mineralize 80% of phenol after 150 min reaction. When using ZnO it was necessary 300 min reaction to achieve the same performance. CuO and Ga_2O_3 did not present significant efficiency; **(2)** compound parabolic collector (CPC) solar reactor operating in batch or continuous mode with the purpose of evaluate a TiO_2 P25 surface supported onto a $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ layer on the degradation of antibiotics (levofloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin, trimetoprim) under common concentrations of environmental water samples. Ciprofloxacin and enrofloxacin were fastly degraded by direct photolysis process while levofloxacin and trimetoprim presented more recalcitrant. It was possible to reach 80% degradation for levofloxacin and 40% for trimetoprim; **(3)** titanium assembled reactor using an UV-C source (102 W) operating in batch mode under recirculation with the purpose of evaluate TiO_2 P25 aqueous suspension in conjunction with H_2O_2 on the generation of substances with high commercial value. It was used a factorial planning to evaluate the influence of glycerol, TiO_2 and H_2O_2 initial concentration. It was possible to obtain glycerol degradation of 50% and the main intermediate identified was 1,3-dihydroxyacetone (DHA) with a maximum selectivity of 15%.

Key-words: Heterogeneous photocatalysis, Glycerol, Phenol, TiO_2 , ZnO , CuO , Ga_2O_3 , Antibiotics, Fluoroquinolones.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DE FIGURAS	XXI
1. APRESENTAÇÃO	2
2. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	5
2.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	5
2.2. OBJETIVOS	6
2.2.1 Gerais.....	6
2.2.2 Específicos.....	6
3. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL E ANTIBIÓTICOS USANDO RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL OU NATURAL	10
3.1. INTRODUÇÃO	10
3.1.1 Fenol.....	10
3.1.2 Fármacos	11
3.1.2.1 Antibióticos.....	12
3.1.3 Processos Oxidativos Avançados	14
3.1.3.1 Fotocatálise Heterogênea	15
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.2.1 Reagentes e soluções	19
3.2.2 Síntese do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	21
3.2.3 Caracterização dos fotocatalisadores	21
3.2.4 Descrição do reator utilizado na degradação do fenol	22
3.2.5 Reator CPC.....	27
3.2.5.1 Preparo da superfície catalítica sobre o vidro	30
3.2.6 Ensaios fotocatalíticos.....	31
3.2.6.1 Ensaios fotocatalíticos para degradação de fenol	31
3.2.6.2 Ensaios fotocatalíticos para degradação de antibióticos	32
3.2.7 Procedimentos Analíticos	34
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.3.1 Caracterização dos Fotocatalisadores	36
3.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.3.1.2 Difratometria de raios-X (DRX)	39
3.3.2 Ensaios fotocatalíticos.....	44
3.3.2.1 Ensaios fotocatalíticos para degradação de fenol	44
3.3.2.2 Ensaios fotocatalíticos utilizando radiação solar	50
3.3.2.2.1 Ensaio preliminar com ácido salicílico (AS)	50
3.3.2.2.2 Ensaio em batelada com fluoroquinolonas.....	51
3.3.2.2.3 Ensaio em fluxo contínuo	54
3.4. CONCLUSÕES	56
4. CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DE GLICEROL EM COMPOSTOS DE ALTA RELEVÂNCIA COMERCIAL	60

4.1.	INTRODUÇÃO.....	60
4.2.	PARTE EXPERIMENTAL	63
4.2.1	<i>Reagentes e soluções</i>	63
4.2.2	<i>Ensaio fotoquímico</i>	63
4.2.3	<i>Procedimentos analíticos</i>	65
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.4.	CONCLUSÕES	70
5.	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	74
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AEMET	Agência Estatal de Meteorologia da Espanha
BC	Banda de condução de um semicondutor
BV	Banda de valência de um semicondutor
CIPRO	Ciprofloxacina
COT	Carbono orgânico total
CPC	Reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto
CuO	Óxido de Cobre (II)
ENRO	Enrofloxacin
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FH	Fotocatálise Heterogênea
FID	Detector por ionização em chama
Ga ₂ O ₃	Óxido de Gálio
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
LEVO	Levofloxacin
P25	TiO ₂ comercial (Degussa)
P25/TiO ₂ /SiO ₂	TiO ₂ P25 depositado sobre TiO ₂ /SiO ₂
POA	Processos oxidativos avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
TEOS	Tetraetilortossilicato
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TiO ₂ /SiO ₂	Óxido misto composto por TiO ₂ (titânia) e SiO ₂ (sílica)
UCM	Universidad Complutense de Madrid
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinco

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Medidas de intensidade da (a) radiação emitida pela lâmpada e da (b) radiação transmitida após 3 camadas de vidro Pyrex TM	25
Tabela 4.1 - Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3	61
Tabela 4.2 - Planejamento fatorial 2^3 utilizado.....	62
Tabela 4.3 - Planejamento fatorial 2^3 depois de 5 h de experimento.....	65
Tabela 4.4 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela 5.3...	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de descarte de fármacos no meio ambiente.	11
Figura 3.2 - Estrutura química da enrofloxacin.	13
Figura 3.3 - Estrutura química da ciprofloxacina.	13
Figura 3.4 - Estrutura química da levofloxacina.	13
Figura 3.5 - Estrutura química do trimetoprim.	14
Figura 3.6 - Estrutura das formas alotrópicas do TiO_2 : Anatase, rutilo e brookita.	16
Figura 3.7 - Esquema do fotoreator utilizado para degradação do fenol.	23
Figura 3.8 - Esquema do reator fotocatalítico. (a) lâmpada de vapor de mercúrio, (b) reator de vidro (290 mL), (c) camisa de vidro com água corrente, (d) reciclo, (e) bomba de recirculação, (f) duto de amostragem.	24
Figura 3.9 – Reator fotocatalítico empregado nos ensaios para degradação de fenol.	24
Figura 3.10 - Espectro de emissão na região visível da lâmpada de vapor de mercúrio.	25
Figura 3.11 - Espectro de transmissão na região de 300 a 400 nm de diversos materiais usados em fotoreatores.	26
Figura 3.12 - Vistas do reator CPC utilizado: (a) frontal e (b) lateral.	27
Figura 3.13 - Esquema do perfil das superfícies parabólicas espelhadas em forma de W e das diversas formas de captação da radiação incidente.	28
Figura 3.14 - (a) espectro de irradiância solar de referência e (b) espectro de transmissão do vidro externo empregado no reator CPC.	28
Figura 3.15 - Esquema da configuração dos tubos de vidro coaxiais localizados nos focos das superfícies parabólicas.	29
Figura 3.16 – Aspecto da superfície dos tubos após os processos de deposição da superfície $\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$	29
Figura 3.17 - (A) CPC, (B) bomba centrífuga, (C) reservatório, (D) superfícies refletoras de alumínio anodizado no formato de W, (E) radiação UV direcionada	

LISTA DE FIGURAS

para a superfície fotocatalítica, (F) tubo de vidro transparente DURAN usado no transporte da solução aquosa, (G) superfície fotocatalítica.	30
Figura 3.18 - Índice máximo diário de radiação UV para a cidade de Madri no ano de 2009 (linha preta) e média do índice entre os anos de 1995 e 2008 (linha azul).	33
Figura 3.19 - Cromatograma típico de HPLC para o fenol e seus intermediários de degradação (hidroquinona, benzoquinona e catecol).	35
Figura 3.20 - Cromatograma típico obtido para a separação das fluoroquinolonas levofloxacina (L), ciprofloxacina (C) e enrofloxacina (E).	36
Figura 3.21 – Micrografias do TiO_2 P-25: Com ampliações de (a) 2.000 x, (b) 5.000 x e (c) 10.000 x	36
Figura 3.22 – Micrografias do ZnO: Com ampliações de (a) 2.000 x, (b) 5.000 x e (c) 10.000 x	37
Figura 3.23 – Micrografias do CuO de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, onde predominam: (a,b) partículas cúbicas e esféricas (c,d) ampliadas em 10.000 x e 40.000 x, respectivamente.	38
Figura 3.24 – Micrografias do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, com ampliações de:	38
(a) 1.600 x, (b) 2.000 x, (c) 15.000 x e (d) 40.000 x.	38
Figura 3.25 - Micrografias obtidas por MEV do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, ampliadas em: (a) 40.000 x, (b) 60.000 x e (c) 80.000 x.	39
Figura 3.26 – Difratoograma de raios-X do ZnO.	40
Figura 3.27 – Difratoograma de raios-X do TiO_2 P-25.	40
Figura 3.28 - Difratoograma de raios-X do óxido de gálio sintetizado, evidenciando-se picos característicos da forma β (*).	41
Figura 3.29 - Difratoograma de raios-X do sólido utilizado. Picos em $32,6^\circ$; $35,6^\circ$ e $38,7^\circ$ referentes ao CuO e $36,4^\circ$ e $42,3^\circ$ referentes ao Cu_2O	41
Figura 3.30 – Comparação dos difratogramas de raios-X do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e do fotocatalisador TiO_2 P25.	43
Figura 3.31 - Resultados de mineralização dos processos fotocatalíticos e de fotólise.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.32 - Degradação por fotólise – Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.	46
Figura 3.33 - Degradação de fenol usando TiO_2 - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.	47
Figura 3.34 - Degradação de fenol usando ZnO - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.	48
Figura 3.35 - Degradação de fenol usando $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.	49
Figura 3.36 - Degradação de fenol usando CuO - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.	50
Figura 3.37 - Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L^{-1} (20 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) em um reator solar CPC operando em recirculação (2 L min^{-1}).	51
Figura 3.38 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L , 1 mg L^{-1}) durante o processo de fotólise de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).	52
Figura 3.39 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L , 1 mg L^{-1}) durante o processo de fotocatalise ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).	52
Figura 3.40 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacin (20 L, 1 mg L^{-1}) durante os processos de fotólise e fotocatalise ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).	53
Figura 3.41 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacin $1,0$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (20 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.42 - Concentração remanescente normalizada de levofloxacin 0,5 mg L ⁻¹ (30 L) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO ₂ /SiO ₂) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a 0,2 L min ⁻¹	55
Figura 3.43 - Concentração remanescente normalizada de trimetoprim 0,5 mg L ⁻¹ (30 L) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO ₂ /SiO ₂) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a 0,2 L min ⁻¹	55
Figura 4.1 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. (Mota <i>et al.</i> , 2009).....	60
Figura 4.2 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.	61
Figura 4.3 – Aparato experimental utilizado na conversão fotocatalítica do glicerol: (a) reator fotoquímico de titânio, (b) rotâmetro, (c) tanque de 20 L, (d) bomba de recirculação.....	64
Figura 4. 4 - Cromatograma típico obtido para a separação dos produtos de oxidação do glicerol.	66
Figura 4.5 – Concentrações das substâncias glicerol (GLY), ácido acético (HOAc), ácido fórmico (FA) e 1,3-dihidroxiacetona (DHA) de acordo com o tempo operacional. Condições dos testes descritas na Tabela 4.2.	67
Figura 4.6 – Variação da porcentagem de oxidação do glicerol para os diferentes fatores e níveis estudados.	69
Figura 4.7 – Variação da seletividade para a DHA para os diferentes fatores e níveis estudados.	69

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO

1. APRESENTAÇÃO

Esta tese de doutorado está escrita em seis capítulos que apresentarão a aplicação de diversos reatores fotoquímicos na degradação e conversão química de diferentes compostos de alta relevância ambiental e comercial.

Neste primeiro capítulo é exposto o formato desta tese, elucidando os principais aspectos e a importância de cada capítulo. No segundo capítulo têm-se uma introdução expondo os objetivos gerais e específicos, assim como as justificativas do trabalho.

O terceiro capítulo trata do uso de dois sistemas fotocatalíticos distintos, principalmente no que se refere à fonte de radiação empregada, sendo: (a) um reator em batelada com recirculação equipado com uma lâmpada de vapor de Hg emitindo UV-C e o outro (b) um coletor parabólico composto (CPC) projetado para trabalhar com radiação solar. O primeiro foi utilizado na avaliação de diferentes fotocatalisadores aplicados em suspensão na degradação da substância-modelo fenol, enquanto que no último testou-se uma superfície fotocatalisadora suportada nas paredes internas do reator visando a degradação de contaminantes emergentes da classe dos antibióticos (fluoroquinolonas e trimetoprim).

No quarto capítulo é apresentada uma vertente ainda pouco explorada da fotocatalise heterogênea, tratando da conversão química de uma substância, como o glicerol, visando a síntese de compostos com alto valor agregado e assim, desconectando-se do apelo ambiental da maioria dos trabalhos publicados.

O quinto capítulo é a conclusão geral do trabalho, contendo as reflexões principais sobre os resultados e discussões mais relevantes obtidos no decorrer do trabalho. O sexto capítulo traz todas as referências bibliográficas consultadas para o desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

2. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O crescimento descontrolado das grandes cidades vem acelerando o processo de lançamento de esgotos em rios, lagos e águas costeiras (Abelson, 1984). Desta forma, os órgãos e as leis ambientais têm sido cada vez mais rigorosos quando se trata de poluição de águas, impondo níveis de padrões de emissão mais restritivos e formas de disposição de maior custo (Mota, 2005).

Perante isso, ultimamente tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais. Estas tecnologias tendem a ser mais eficientes e menos onerosas, além de priorizarem a componente ambiental. Desta forma, 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, incluindo o reuso de subprodutos e evitando assim a produção de um efluente adicional a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais (Teixeira, 1997).

Havendo a necessidade de tratamento do resíduo industrial, existem vários processos, que vão desde os tradicionais, como adsorção em carvão ativado, “air-stripping”, tratamento biológico e incineração, até os mais inovadores, como os Processos Oxidativos Avançados (Teixeira, 1997).

Os POA são tecnologias baseadas na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com grande poder oxidante, através de diversos processos tais como UV/ H_2O_2 , ozonização, reação de Fenton e fotocatalise heterogênea (Ziulli e Jardim, 1998).

A fotocatalise heterogênea é um dos POA mais promissores no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental (Ziulli e Jardim, 1998). Este processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador,

geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 , ZnO ou CdS , cuja energia de fóton quando maior ou igual a energia do “*band-gap*” provoca uma transição eletrônica (excitação) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando lacunas (h^+) na BV (Kondo *et al.*, 2003). Estes elétrons e lacunas foto gerados podem se combinar com espécies adsorvidas no catalisador, tais como água e oxigênio, gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativos capazes de destruir uma grande gama de poluentes (Kondo & Jardim, 1991; Ohtani *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2001).

Apesar do crescente número de artigos científicos de estudos empregando os processos fotocatalíticos, ainda é rara a aplicação comercial destas tecnologias quando comparada com a ozonização ou a reação de Fenton. Neste contexto, os POA que utilizam processos fotoquímicos foram os selecionados para serem abordados neste trabalho visando a degradação de contaminantes e/ou conversão fotocatalítica de compostos de alta relevância ambiental e comercial.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1 Gerais

- Avaliar diferentes reatores fotoquímicos, sob diversas configurações e condições de operação, assim como diferentes fotocatalisadores na degradação de compostos de grande relevância ambiental.
- Avaliar a possibilidade de utilização de processos fotocatalíticos na conversão de glicerol em diferentes compostos com alto valor agregado.

2.2.2 Específicos

- Avaliar o desempenho de um reator fotoquímico confeccionado em PyrexTM operando em batelada com recirculação, equipado com uma lâmpada

de vapor de Hg (250 W) emitindo na região do UV-C, em conjunto com diferentes fotocatalisadores (TiO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , CuO) em suspensão na degradação de soluções aquosas do composto modelo fenol.

- Avaliar o desempenho de um reator fotoquímico tipo coletor parabólico composto (CPC) utilizando radiação solar, operando em batelada ou fluxo contínuo, em conjunto com uma superfície fotocatalisadora suportada ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) na degradação de antibióticos da classe das fluoroquinolonas (levofloxacina, enrofloxacin e ciprofloxacina) e trimetoprim.
- Avaliar o desempenho de um reator fotoquímico confeccionado em titânio operando em batelada com recirculação, equipado com uma lâmpada de vapor de Hg (102 W) emitindo na região do UV-C, em conjunto com TiO_2 P25 em suspensão na conversão de glicerol em substâncias de interesse comercial.

CAPÍTULO 3

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL E ANTIBIÓTICOS USANDO RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL OU NATURAL

3. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL E ANTIBIÓTICOS USANDO RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL OU NATURAL

3.1. INTRODUÇÃO

Vários processos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo seu lançamento em corpos d'água receptores. A partir da década de 80 houve uma evolução na concepção de estações de tratamento de despejos industriais, devido à constatação da presença de poluentes específicos e de seus efeitos nocivos nos sistemas de tratamento, na vida aquática e no Homem. Dentre os principais contaminantes descartados pela indústria petroquímica destacam-se os compostos fenólicos e o nitrogênio amoniacal.

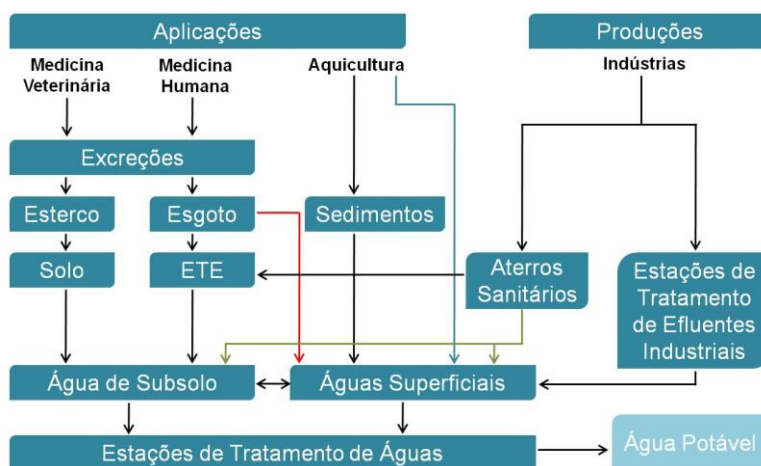
No que se refere aos efluentes domésticos, tratados em estações de tratamento de esgoto municipais, uma classe que vem sendo cada vez mais estudada são os compostos emergentes, como fármacos, hormônios, retardantes de chama, protetores solares, nanopartículas, dentre outras. Dentro deste contexto, neste capítulo será abordada a degradação fotocatalítica de fenóis e fármacos.

3.1.1 Fenol

Apesar do aumento do rigor dos órgãos ambientais, o fenol continua sendo um dos principais contaminantes para a vida aquática (Parida *et al.*, 2010). Estes compostos são altamente carcinogênicos e tóxicos para todas as formas de vida e podem ser detectados em altas concentrações em resíduos industriais de petroquímicas, refinarias de petróleo, fábricas de papel, unidades de craqueamento e fundição de ferro (Huang *et al.*, 2010).

3.1.2 Fármacos

De acordo com Bila & Dezotti (2003), pouco se conhece sobre as rotas dos fármacos no meio ambiente. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema sugerindo possíveis caminhos para os fármacos, quando estes são descartados no ambiente.



- 11 -

A rota de entrada de resíduos farmacêuticos no ambiente aquático pode ser dos esterco usados como fertilizantes ou ao uso do lodo digestivo provenientes das ETE na agricultura, sendo os compostos da classe dos antibióticos um dos mais encontrados atualmente nos corpos de água receptores (Bila & Dezotti, 2003).

Os antibióticos são usados para promover o crescimento de gados, aves e ainda como aditivos dos alimentos de peixes e porcos. Desta forma, podem contaminar o solo, águas de subsolo e superficiais (Bila & Dezotti, 2003).

O monitoramento destes fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando notório interesse pelo fato de muitas destas substâncias serem encontradas com grande frequência em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto e águas naturais. Mesmo a faixa de concentração encontrada destes fármacos, serem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , isso não exclui a possibilidade destes compostos causarem efeitos adversos na saúde, seja humana ou de outros organismos presentes na águas, como os peixes (Stumpf, 1999; Huber, 2005).

Os fármacos encontrados em corpos d'água são uma das classes dentre as diversas classificadas como contaminantes emergentes. Vários grupos de substâncias têm sido considerados contaminantes emergentes, como os antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas dentre outros (Richardson & Ternes, 2011).

3.1.2.1 Antibióticos

Alguns grupos de fármacos residuais merecem uma atenção especial, dentre eles estão os antibióticos e os estrogênios, sendo os antibióticos exaustivamente discutidos na literatura, por possuírem um alto potencial de desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente (Guardabassi *et al.*, 2002; Mckeon *et al.*, 1995; Jorgensen & Halling-Sorensen, 2000).

As fluoroquinolonas são antibióticos usados nas medicina humana e veterinária para o tratamento de uma variedade de infecções (Otero *et al.*, 2000). Dentre elas podemos destacar as 3 que serão usadas neste trabalho: enrofloxacin (ENRO), ciprofloxacina (CIPRO) e levofloxacina (LEVO).

A enrofloxacin é uma fluoroquinolona desenvolvida nos anos 80 para uso exclusivo em medicina veterinária (Otero *et al.*, 2000). Sua estrutura química é apresentada na Figura 3.2.

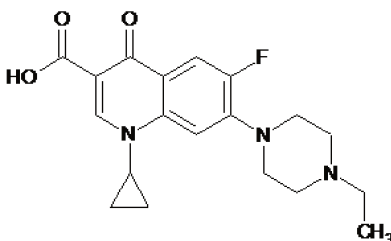


Figura 3.2- Estrutura química da enrofloxacin.

A ciprofloxacina pertence à segunda geração introduzida em 1987, e foi a quinolona mais prescrita na Europa em 2003. Entretanto, vem sendo substituída pela levofloxacina e a moxifloxacina, introduzidas em 1996 e 1999, respectivamente (Witte *et al.*, 2009). As estruturas químicas da ciprofloxacina e levofloxacina podem ser visualizadas nas Figuras 3.3 e 3.4 respectivamente.

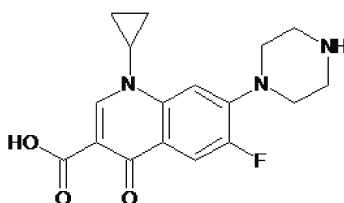


Figura 3.3 - Estrutura química da ciprofloxacina.

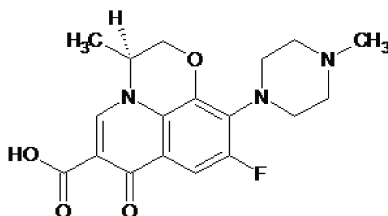


Figura 3.4 - Estrutura química da levofloxacina.

O aumento no uso das quinolonas levou ao aumento da resistência bacteriana. Isto pode ser devido ao descarte dos antibióticos no ambiente, uma vez que após a administração, as quinolonas são metabolizadas parcialmente e sua transformação no ambiente é lenta (Witte *et al.*, 2009).

O trimetoprim é usado principalmente em profilaxia e tratamento de infecções urinárias, bem como para a prevenção e tratamento de infecções respiratórias e gastro intestinal em gados, suínos e aves domésticas (Abellán *et al.*, 2009). É um dos antibióticos mais prescritos no Brasil (Locatelli *et al.*, 2001). Sua estrutura química é apresentada na Figura 3.5.

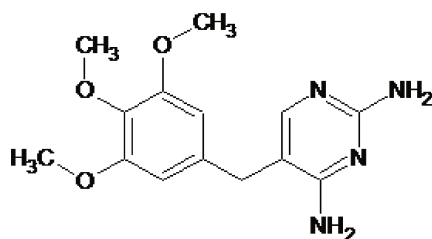


Figura 3.5 - Estrutura química do trimetoprim.

Como não existe uma perspectiva na redução do consumo de medicamentos, possíveis ações seriam a conscientização da população sobre o descarte de fármacos e o consumo apropriado, além do desenvolvimento de processos avançados de tratamento de efluentes, tais como o POA fotocatalise heterogênea.

3.1.3 Processos Oxidativos Avançados

Os POA são processos que geram radicais altamente reativos, principalmente hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais podem mineralizar completamente poluentes orgânicos se todas as condições químicas estiverem bem estabelecidas. Entre as tecnologias mais promissoras para a etapa final de tratamento de água estão a ozonização, processo Fenton e a fotocatalise heterogênea (FH).

3.1.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea está se tornando o futuro do tratamento de água, devido a adição de poucos produtos químicos, facilidade de implementação e ótimo custo benefício do processo industrial (Huang *et al.*, 2010; Gaya *et al.*, 2010). Esta técnica combina o uso da radiação com energia adequada para ativar o semicondutor resultando na geração de sítios oxidativos e redutivos na superfície do fotocatalisador (Sakthivel *et al.*, 2004).

O TiO_2 é o semicondutor fotocatalítico mais estudado devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotoestabilidade, (b) valor de *band-gap* (3,2 eV) adequado para utilização com radiação UV-A, assim como com radiação solar, (c) elevada estabilidade química, (d) é normalmente empregado à temperatura e pressão ambientes, (e) apresenta custo relativamente baixo e (f) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (Alberici & Jardim, 1997; Sakthivel *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2010).

O TiO_2 possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita (Figura 3.6). A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade, sendo a componente principal do TiO_2 P25 (Degussa), que é o material mais empregado em fotocatálise, constituído por 80% anatase e 20% rutilo, com partículas muito pequenas (30 nm) e área superficial elevada ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O rutilo é descrito como sendo menos fotoativo e a brookita é sua forma mais rara (Alberici, 1996; Zioli & Jardim, 1998; Candal *et al.*, 2001a; 2001b).

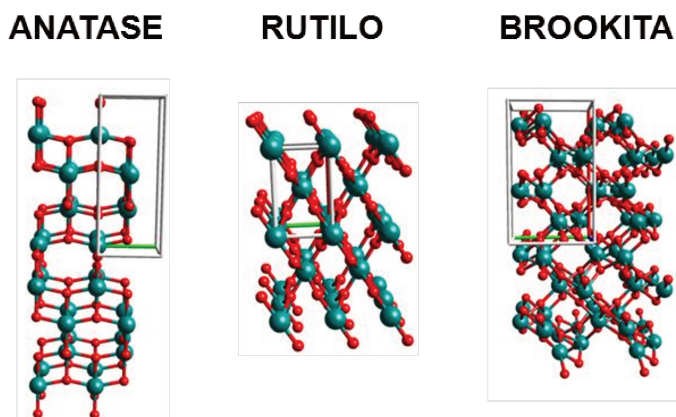


Figura 3.6 - Estrutura das formas alotrópicas do TiO_2 : Anatase, rutilo e brookita.

Fonte: Burnett, M. N.; Johnson, C. K., 1996.

A forma anatase tem sido usada com sucesso para tratamento fotocatalítico de contaminantes devido sua rápida transferência eletrônica quando exposta a radiação UV. Como uma alternativa ao TiO_2 , o ZnO tem sido reportado como um efetivo fotocatalisador, devido sua ampla energia de *band-gap* (3,37 eV) e alta energia de excitação (60 meV) (Rodríguez *et al.*, 2010).

Alguns estudos afirmam que o fotocatalisador ZnO é melhor que o TiO_2 , especialmente em estudos com compostos clorados (Shukla *et al.*, 2010). O óxido de zinco também foi citado como mais eficiente que o dióxido de titânio na degradação fotocatalítica em luz visível de alguns compostos orgânicos em soluções aquosas, (Krishnakumar & Swaminathan, 2010; Chen *et al.*, 2010; Elmolla & Chaudhuri, 2010) mas certamente não é estável como o dióxido de titânio (Gaya *et al.*, 2010). Outros óxidos foram testados em menores proporções, como CuO e Ga_2O_3 . Óxido de cobre (II) tem baixo custo e toxicidade, além da alta disponibilidade. Este óxido é um dos poucos com a energia de *band-gap* próxima ao comprimento de onda da luz visível, como citado por Batista *et al.*, (2010) na degradação do azul de metileno.

O óxido de gálio pode ser encontrado em diversas configurações polimórficas, e a forma termodinamicamente mais estável é a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Este material tem um *band-gap* (4,8 eV) maior que o TiO_2 , fazendo com que os

elétrons foto-gerados na banda de condução tenham uma maior capacidade redutora. O β -Ga₂O₃ apresenta baixa toxicidade segundo a “Worksafe Australia” e alguns autores citam que ele aparenta ser seletivo na degradação fotocatalítica de compostos aromáticos, como benzeno (Hou *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2010; Zhao & Zhang, 2009).

Os sistemas fotocatalíticos podem utilizar o catalisador em suspensão ou suportado (Farreras *et al.*, 2001). Quando o fotocatalisador está em suspensão no reator, maiores taxas de degradação são conseguidas devido a alta área de contato, porém a vazão deve ser alta para evitar que o catalisador se deposite (Subramanian & Kannan, 2010). Com o objetivo de eliminar os problemas de filtração na utilização do catalisador em suspensão, um grande número de estudos tem sido desenvolvido para imobilizar os fotocatalisadores em suportes rígidos e, de preferência, inertes (Guillard *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2006) empregando diferentes técnicas de imobilização (Akyol & Bayramoglu, 2010; Velasco *et al.*, 2010; Paschoalino *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2006).

Outra vantagem de se suportar o fotocatalisador é não permitir a aglomeração e crescimento das partículas em suspensão, uma vez que estas apresentam maior área superficial, e consequentemente maior atividade fotocatalítica, quando se encontram em dimensões nanométricas e não aglomeradas (Murray *et al.*, 2000; Maroneze, 2008).

O processo mais utilizado para preparo de semicondutores fotocatalisadores é o processo sol-gel, no qual normalmente são realizadas reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de metais de transição. Atualmente os alcóxidos mais comumente utilizados na síntese de novos materiais são os de Si, Al, Zn e Ti, embora seja possível a síntese de alcóxidos dos mais diversos elementos (Airoldi & Farias, 2000). As rotas sintéticas de óxidos metálicos via sol-gel constituem um método de custo não muito alto, sendo os materiais gerados pela hidrólise catalisada por ácidos ou bases, seguida da subsequente condensação dos precursores, gerando suspensões de partículas com dimensões nanométricas (Fu *et al.*, 1995; Brownson *et al.*, 2005).

Os vidros são os principais substratos nos quais o TiO_2 é geralmente depositado em grande parte dos estudos fotocatalíticos. Quando a deposição ocorre de forma direta, sem qualquer material de interface entre TiO_2 e o vidro, pode ocorrer contaminação do TiO_2 pela lixiviação de íons Na^+ alterando a atividade fotocatalítica, em função de fatores como: os íons Na^+ (a) elevam a temperatura necessária para formação de anatase e aumentam o tamanho de partícula, (b) catalisam a recristalização da anatase para rutilo, (c) perturbam a cristalinidade do TiO_2 dificultando a formação de anatase, (d) criam centros de recombinação de pares elétron/lacuna, (e) podem produzir titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$) ou fase brookita, e finalmente (f) absorvem CO_2 do ar formando carbonatos, causando um aumento na concentração de carbono do material (Stangar *et al.*, 2006).

Os suportes para fotocatalise heterogênea mais estudados são baseados no SiO_2 , tanto na forma de vidros de diferentes tipos como em forma de fibras de vidro, sílica fundida ou quartzo (Desu, 1992; Mikula *et al.*, 1995; Lepore *et al.*, 1996; Pozzo *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2004). A grande utilização destes substratos se deve principalmente ao baixo custo, à elevada estabilidade química, à alta área superficial específica e à transparência à luz, sendo o vidro de borosilicato também transparente à radiação ultravioleta (UV), consistindo assim em um bom suporte para fotocatalise. Como suporte, também já foram utilizados outros materiais, tais como: metais e ligas metálicas (aço inox, alumínio, titânio), cerâmicos (azulejos), zeólitas, carvão ativado, concreto e polímeros (Ha & Anderson, 1996; Yeber *et al.*, 1998; Lu *et al.*, 1999; Santos & Kondo, 2006; Paschoalino *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2009).

Neste contexto, os objetivos almejados no desenvolvimento deste capítulo foram:

(a) comparar a eficiência dos fotocatalisadores TiO_2 P25, ZnO , CuO e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, empregados em suspensão, na degradação do fenol utilizando radiação UV artificial e;

(b) avaliar a eficiência do processo fotocatalítico utilizando o TiO_2 P25 suportado sobre um óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado via sol-gel, na degradação dos antibióticos (fluoroquinolonas) levofloxacin, ciprofloxacina, enrofloxacin e trimetoprim em um reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC).

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico. As soluções aquosas de fenol empregadas nos ensaios fotocatalíticos foram preparadas com água destilada. As soluções dos compostos-modelo emergentes (levofloxacin, ciprofloxacina, enrofloxacin e trimetoprim) foram preparadas utilizando-se água mineral, de modo a simular as condições de uma água superficial natural. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica. Os balões volumétricos e as pipetas de transferência foram calibrados e aferidos (erro < 0,3%).

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos foram utilizados os seguintes materiais e soluções:

- **Solução de fenol:** soluções aquosas de fenol (Aldrich) a 100 mg L^{-1} preparadas com água destilada.
- **Solução A utilizada na síntese sol-gel:** Dissolução de 2,8 mL de ácido perclórico 70% da marca Sigma-Aldrich em 1 L de água deionizada e 1 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) da marca Sigma-Aldrich.
- **Solução B utilizada na síntese sol-gel:** Dissolução de 1,1 mL de isopropóxido de titânio (IV) da marca Fluka em 23 mL de 2-propanol da marca Scharlau.
- **Solução de etanol/água:** Adição de 50 mL de álcool anidro da marca Chemco com 50 mL de água deionizada.

- **Solução de ácido salicílico (AS):** Solução aquosa de ácido salicílico da marca Sigma-Aldrich na concentração de 16 mg L^{-1} .
- **Solução de ciprofloxacina (CIPRO):** Solução aquosa de ciprofloxacina da marca Fluka na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ dissolvida em água mineral da marca Viva Aqua Service - Madri, com o auxílio de um aparelho de ultrassom da marca Branson 2210.
- **Soluções de levofloxacina (LEVO):** Soluções aquosas de levofloxacina da marca Fluka nas concentrações de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ dissolvidas em água mineral da marca Viva Aqua Service - Madri, com o auxílio de um aparelho de ultrassom da marca Branson 2210.
- **Solução de enrofloxacina (ENRO):** Solução aquosa de enrofloxacina da marca Fluka na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ dissolvida em água mineral da marca Viva Aqua Service - Madri, com o auxílio de um aparelho de ultrassom da marca Branson 2210.
- **Solução de trimetoprim:** Solução aquosa de trimetoprim da marca Fluka na concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ dissolvida em água mineral da marca Viva Aqua Service - Madri, com o auxílio de um aparelho de ultrassom da marca Branson 2210.
- **TiO₂ P25 (Degussa):** 0,3 g de fotocatalisador utilizado nos experimentos fotocatalíticos resultando em uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.
- **ZnO (Sigma-Aldrich):** 0,3 g de fotocatalisador utilizado nos experimentos fotocatalíticos resultando em uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.
- **CuO (amostra fornecida pelo LQA-IQ-UNICAMP):** 0,3 g de fotocatalisador utilizado nos experimentos fotocatalíticos resultando em uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.
- **β -Ga₂O₃ (amostra fornecida pelo LQA-IQ-UNICAMP):** 0,3 g de fotocatalisador utilizado nos experimentos fotocatalíticos resultando em uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

3.2.2 Síntese do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Obteve-se a síntese do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ adaptando-se o procedimento de síntese sol-gel de TiO_2 descrito por Nogueira (1995), a qual consiste na adição lenta da solução B na solução A, em banho de gelo. Adicionou-se 1,0 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) à solução A, em banho de gelo, para que houvesse geração concomitante da sílica com o TiO_2 .

A mistura das soluções A e B permaneceu sob agitação por 3 dias, após a agitação, a suspensão foi transferida para bandeja de vidro e levada a estufa (Heraeus) a uma variação de temperatura de 60 a 75°C por 2 dias. O sólido obtido foi transferido a um cadinho de porcelana e levado a mufla (Energon) a uma temperatura de 800 °C por 5:30 horas, com uma rampa de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

3.2.3 Caracterização dos fotocatalisadores

Amostras selecionadas dos fotocatalisadores foram caracterizadas usando as seguintes técnicas:

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** As imagens foram obtidas utilizando-se elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio Leo 440i operando a 20 kV. A amostra em pó foi fixada em fita condutora dupla-face de carbono e recoberta com uma camada condutora de ouro ou carbono com o auxílio de um metalizador.
- **Difratometria de raios-X (DRX):** Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Philips utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 0,154$ nm) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

3.2.4 Descrição do reator utilizado na degradação do fenol

O sistema utilizado para os experimentos de degradação fotocatalítica do fenol foi fornecido pelo LDPC-FEQ-UNICAMP e consistia de um reator em batelada por recirculação composto por 3 elementos principais:

(i) **Fotoreator:** recipiente confeccionado em vidro PyrexTM com formato cilíndrico, centro cavo, formado por três camadas concêntricas de 3,5 mm isolando duas câmaras, uma com volume de 290 mL destinada à passagem da solução-teste e outra destinada a um fluxo de água corrente, permitindo assim troca de calor entre os fluídos e a manutenção da temperatura do sistema em 30 °C. No ânulo central do reator acoplou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Osram) com seu invólucro exterior removido. A parte externa do reator foi revestida com papel alumínio para impedir a saída de radiação do sistema, permitindo assim, um aproveitamento maior dos fótons emitidos (Figura 3.7).

O diâmetro interno da câmara onde a solução-teste era recirculada era de 0,7 cm, garantindo turbulência adequada à suspensão, assim como não permitindo a sedimentação dos sólidos durante o processo.

Para a troca de calor, utilizou-se um fluxo contracorrente, onde o fluxo da solução-teste era ascendente e o fluxo de água corrente descendente, permitindo a estabilização da temperatura do sistema em $30 \pm 1^\circ\text{C}$, evitando grandes perdas de fenol por volatilização com o aquecimento da lâmpada. Vale ressaltar que o sistema não pode ser fechado para permitir a entrada de O_2 , fundamental na geração dos radicais hidroxila, e também permitir a liberação do CO_2 gerado nas reações de oxidação.

(ii) **Bomba de 60 Hz:** para promover a recirculação contínua da solução-teste por todo o sistema, além de proporcionar a turbulência adequada para manter os catalisadores em suspensão.

(iii) **Reciclo:** recipiente vítreo cilíndrico de volume total 550 mL, por onde a solução-teste atravessava durante o processo de recirculação com a finalidade de criar regimes iluminados e não-iluminados durante o processo.

As Figura 3.7, 3.8 e 3.9 ilustram a configuração do reator e dos demais componentes utilizados em parte deste estudo visando a degradação do fenol.

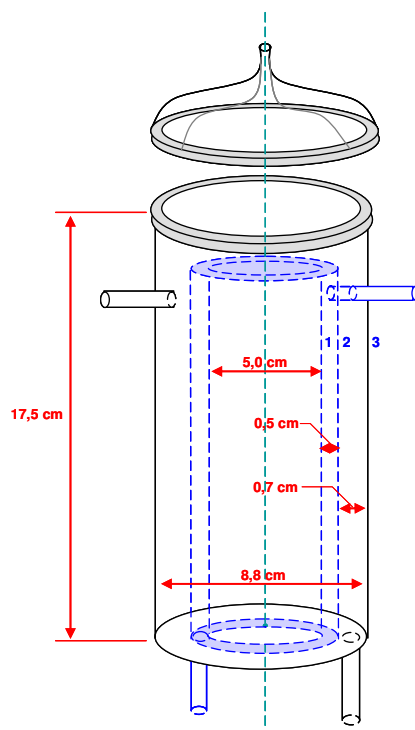


Figura 3.7 - Esquema do fotoreator utilizado para degradação do fenol.

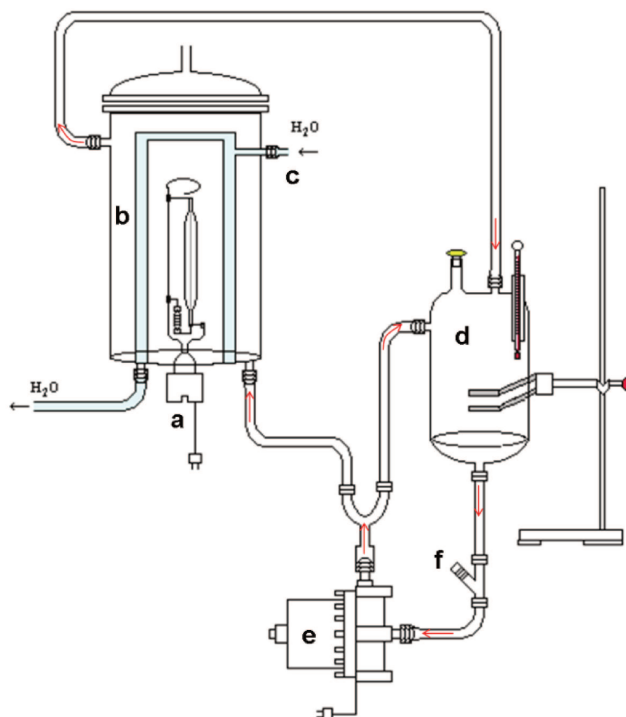


Figura 3.8 - Esquema do reator fotocatalítico. (a) lâmpada de vapor de mercúrio, (b) reator de vidro (290 mL), (c) camisa de vidro com água corrente, (d) reciclo, (e) bomba de recirculação, (f) duto de amostragem.



Figura 3.9 – Reator fotocatalítico empregado nos ensaios para degradação de fenol.

A radiação emitida pela lâmpada empregada no reator era do tipo policromática, diferente da maioria dos trabalhos apresentados na literatura que utilizam radiação monocromática, com o uso de lâmpadas germicidas ($\lambda \sim 254$ nm) e lâmpadas de luz negra ($\lambda \sim 365$ nm). O espectro fornecido pelo fabricante pode ser visualizado na Figura 3.10 (Osram, 2009).

Apesar deste espectro mostrar a emissão somente na região visível do espectro eletromagnético, vários trabalhos relatam que esta lâmpada emite desde os 200 nm (Catanho, 2006), tornando-a apta a ser usada nos ensaios fotocatalíticos com os fotocatalisadores empregados neste trabalho, pois de acordo com seus valores de “*band-gap*”, estes são ativados por radiações com comprimentos de onda (λ) variando de 250 a 390 nm.

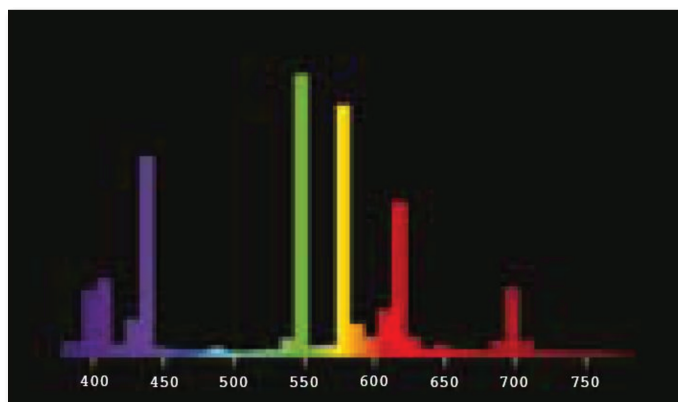


Figura 3.10 - Espectro de emissão na região visível da lâmpada de vapor de mercúrio.

Fonte: Osram. Disponível em: <<http://www.osram.com.br>>.

O reator em questão era confeccionado em vidro PyrexTM, devido sua baixa absorção à partir dos 360 nm como ilustrado na Figura 3.11.

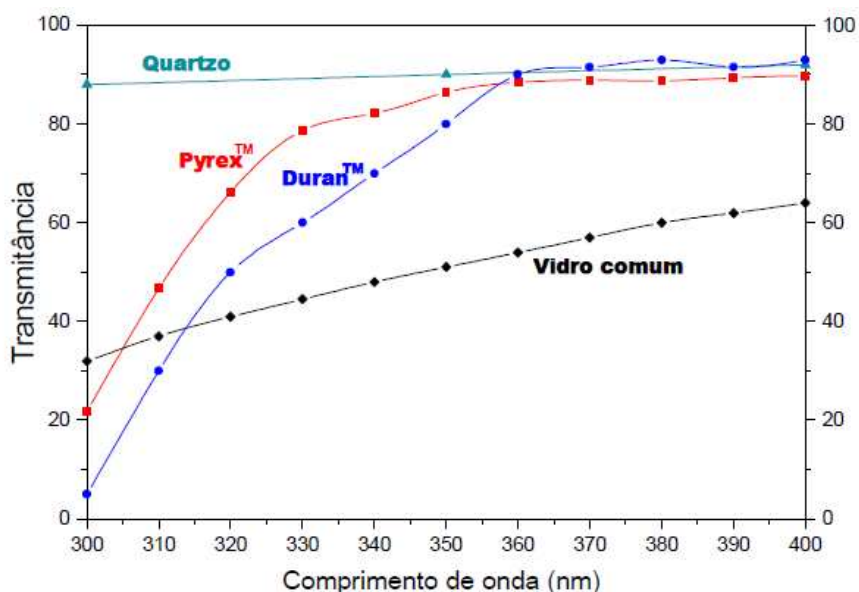


Figura 3.11 - Espectro de transmissão na região de 300 a 400 nm de diversos materiais usados em fotoreatores.

Fonte: Gálvez *et al.*, 2001.

De acordo com o espectro da Figura 3.11, radiações com maior energia ($\lambda < 300$ nm) são absorvidas por este tipo de vidro, inibindo uma possível degradação de compostos orgânicos por fotólise direta, normalmente observada em comprimentos de onda inferiores a 250 nm, tornando o Pyrex™ adequado para os ensaios fotocatalíticos.

Foi possível comprovar isto ao medir a diminuição da intensidade da radiação emitida pela lâmpada após atravessar as três camadas de vidro do reator, proporcionando intensidades entre 15,5 a 17 mW cm^{-2} na faixa de λ de interesse e filtrando a maior parte das radiações mais energéticas, como citado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Medidas de intensidade da (a) radiação emitida pela lâmpada e da (b) radiação transmitida após três camadas de vidro Pyrex™.

Comprimento de onda (nm)	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	
	(a) emitida pela lâmpada	(b) transmitida pelo Pyrex™
254	30,01	0,03
312	26,06	8,50
365	17,11	15,50

Caso fosse necessário utilizar lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W para fotólise direta, deveria-se utilizar recipientes de quartzo para que se obtivesse um maior aproveitamento das radiações mais energéticas.

3.2.5 Reator CPC

O reator CPC era constituído por cinco tubos de vidro cilíndricos (DURAN) paralelos (1,5 m de comprimento por 5 cm de diâmetro interno) localizados nos focos de superfícies refletoras de alumínio anodizado no formato de W (involuta) com área coletora total de 1 m², que redirecionavam a radiação solar difusa ou direta para o mesmo, como pode ser mostrado nas Figuras 3.12 e 3.13.

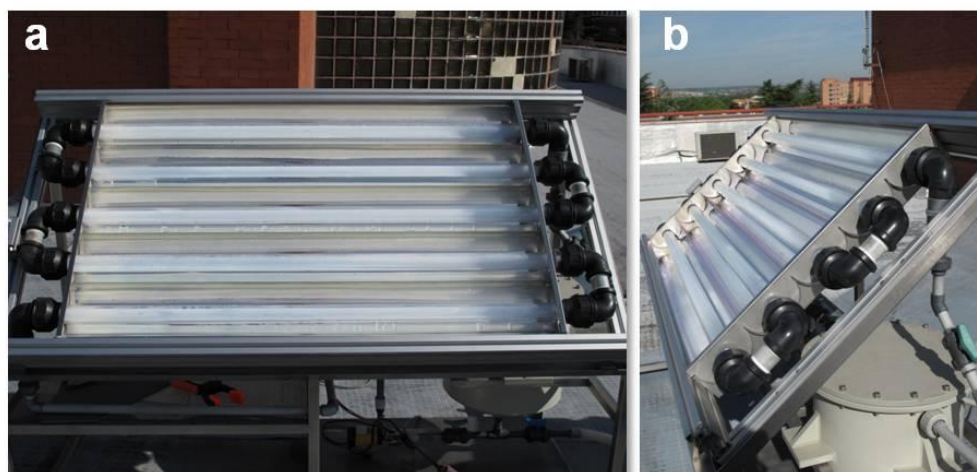


Figura 3.12 - Vistas do reator CPC utilizado: (a) frontal e (b) lateral.

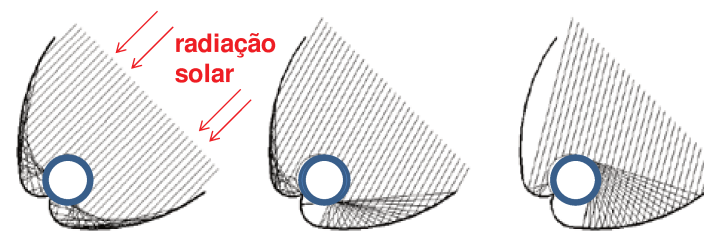


Figura 3.13 - Esquema do perfil das superfícies parabólicas espelhadas em forma de W e das diversas formas de captação da radiação incidente.

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, 2006.

As soluções-modelo passavam por tubos de vidro transparentes à radiação UV solar com comprimento de onda superior a 350 nm (Figura 3.14a), como se pode observar no espectro de transmissão da Figura 3.14b.

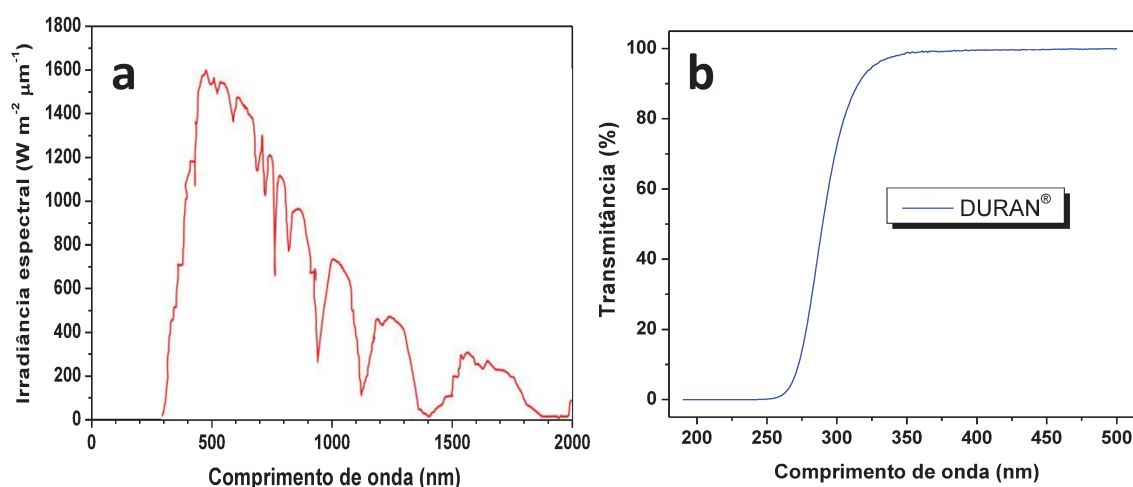


Figura 3.14 - (a) espectro de irradiância solar de referência e (b) espectro de transmissão do vidro externo empregado no reator CPC.

No interior de cada tubo continha um tubo cilíndrico vítreo (1,5 m x 3,2 cm), como ilustrado na Figura 3.15, onde os catalisadores foram depositados seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.2, aplicando-se 1 L de suspensão e fazendo um *dip-coating* manual, logo após realizou-se a secagem com um secador, resultando em uma área irradiada de aproximadamente 0,71 m² e 7,5 L de volume útil (Figura 3.16).

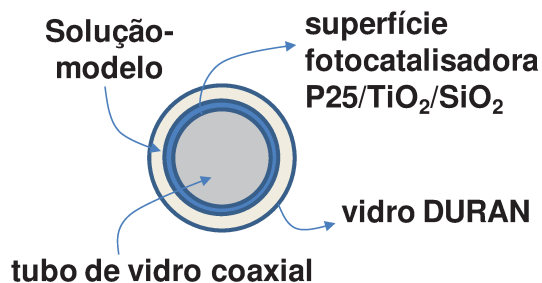


Figura 3.15 - Esquema da configuração dos tubos de vidro coaxiais localizados nos focos das superfícies parabólicas.



Figura 3.16 – Aspecto da superfície dos tubos após os processos de deposição da superfície P25/TiO₂/SiO₂.

As conexões dos tubos paralelos eram de policloreto de vinila (PVC) e estes eram inclinados em 40° alinhados na direção leste-oeste, para que houvesse um maior aproveitamento da radiação solar. As soluções-modelo eram adicionadas em um reservatório de polipropileno com capacidade de 35 L (ROCA I ROCA), e bombeadas por uma bomba centrífuga de 12 W (NH-10PX-H, PAN WORLD). As retiradas das alíquotas eram feitas por meio de um septo

de borracha, com o auxílio de uma seringa de vidro e agulha. Os componentes principais do reator CPC são ilustrados na Figura 3.17.

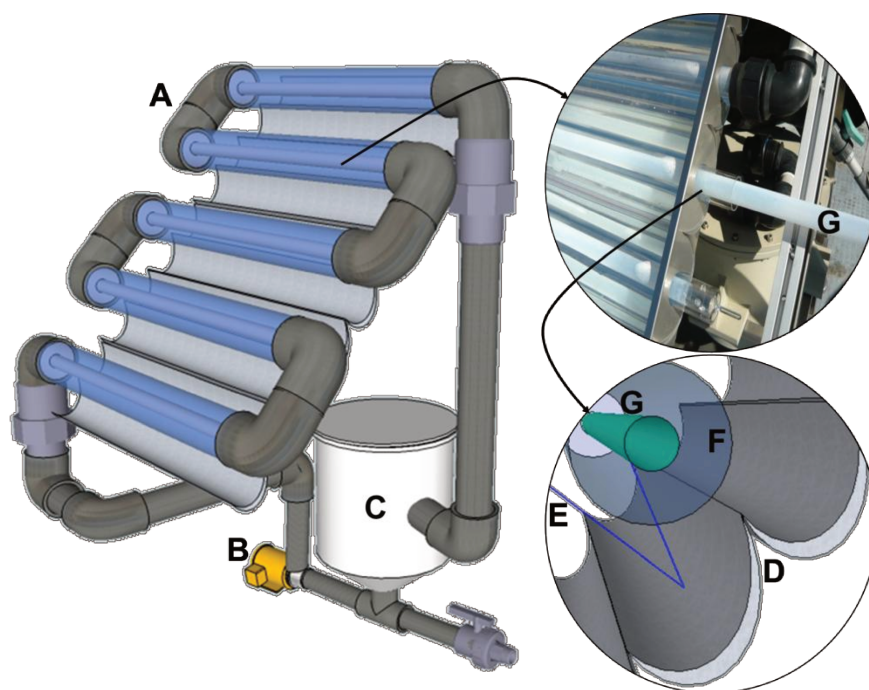


Figura 3.17 - (A) CPC, (B) bomba centrífuga, (C) reservatório, (D) superfícies refletoras de alumínio anodizado no formato de W, (E) radiação UV direcionada para a superfície fotocatalítica, (F) tubo de vidro transparente DURAN usado no transporte da solução aquosa, (G) superfície fotocatalítica.

O monitoramento da temperatura durante o processo fotocatalítico era feito através das sondas (477 TESTO) que foram acopladas internamente, na entrada e saída de solução do reator.

3.2.5.1 Preparo da superfície catalítica sobre o vidro

O $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado foi utilizado como suporte do fotocatalisador TiO_2 P25 (Degussa) em tubos de vidro. Para a deposição do suporte, realizou-se uma suspensão do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em uma solução etanol/água 50% (v/v) até uma concentração de 7 mg L^{-1} e depositou-se essa suspensão no

tubo de vidro através de um processo de secagem com o auxílio de um soprador térmico (Ufesa 1600 W), repetindo-se este procedimento por 3 vezes.

A próxima etapa foi a fixação do fotocatalisador P25 sobre o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Para isso, preparou-se uma suspensão na concentração de 10 mg L^{-1} de P25 em etanol/água 50% (v/v), e depositou-se sobre o suporte. Foi promovida uma secagem para remoção do solvente, utilizando-se um soprador térmico (Ufesa), já que estes tubos de vidro eram maiores que o espaço útil da estufa.

3.2.6 Ensaios fotocatalíticos

3.2.6.1 Ensaios fotocatalíticos para degradação de fenol

Antes de cada experimento, adicionava-se 600 mL da suspensão dos catalisadores TiO_2 , ZnO , CuO ou $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, a uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, ligava-se a bomba e permitia-se um tempo de 10 minutos até que a suspensão se tornasse homogênea e o regime de turbulência estabilizasse a uma vazão de recirculação de 80 L h^{-1} , verificada com um rotâmetro. Permitia-se a circulação de água corrente pela camisa de troca térmica externa ao reator e acionava-se a lâmpada, deixando-a em funcionamento por 10 minutos para permitir a estabilização de sua emissão. Após este tempo, 1,2 mL de uma solução estoque de fenol (50 g L^{-1}) era adicionada, proporcionando uma concentração de fenol de 100 mg L^{-1} . Nestas condições o volume útil iluminado do reator era de 290 mL, sendo estipulada a duração de cada experimento em 135 minutos após a adição do fenol.

Os ensaios foram realizados na forma de ciclos, onde a solução passava continuamente pelo reator, sendo retiradas alíquotas de 3 mL para análises, em intervalos de tempo de 30 minutos, as quais foram filtradas em filtros de PTFE (politetrafluoretileno) com poros de $0,45 \mu\text{m}$ para eliminar o catalisador.

A potência da radiação UV da lâmpada utilizada foi medida utilizando-se um radiômetro Cole-Parmer Instruments Company, nos comprimentos de onda de 254 nm (modelo 9811-56), 312 nm (modelo 9811-54) e 356 nm (modelo 9811-50). As medidas foram realizadas após 15 minutos do acionamento da lâmpada, medindo-se a intensidade da radiação emitida e também da radiação transmitida após atravessar as 3 paredes vítreas do reator de 3,5 mm de diâmetro cada, mais 0,5 cm de passagem da água. O fluxo radiante integral da luz incidente foi medido com um medidor de potência (Newport 1830-C USA).

Durante os experimentos, três processos diferentes foram avaliados, sendo 2 deles usados como controles ao experimento fotocatalítico. A descrição de cada um dos processos e suas condições são explicadas a seguir:

Fotólise - que consistia no tratamento da solução-teste sem o emprego de catalisador, porém com a lâmpada acionada.

Fotocatálise - que consistia no tratamento da solução-teste empregando-se o catalisador e com a lâmpada acionada.

Adsorção - que consistia no tratamento da solução-teste empregando-se o catalisador, com a lâmpada desligada.

3.2.6.2 Ensaios fotocatalíticos para degradação de antibióticos

Os experimentos foram realizados no terraço do edifício do Departamento de Química da Universidad Complutense de Madrid (UCM) na Espanha (40° N) utilizando-se um reator solar CPC (AoSol, Portugal) no período do verão europeu de 2009 em 2 etapas: no mês de julho, onde a intensidade UV é extrema, e no mês de setembro, em que a intensidade UV varia de alta a moderada, como se pode observar na Figura 3.18, apresentando o Índice Máximo Diário de Radiação UV no ano de 2009 para o local onde os experimentos foram realizados (AEMET, 2009).

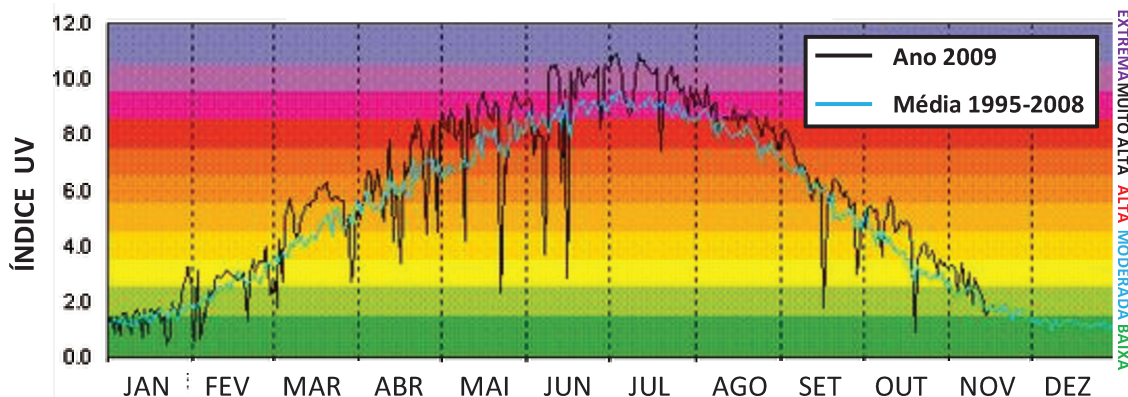


Figura 3.18 - Índice máximo diário de radiação UV para a cidade de Madrid no ano de 2009 (linha preta) e média do índice entre os anos de 1995 e 2008 (linha azul).

Os ensaios foram repetidos, porém não puderam ser considerados como replicatas devido à indisponibilidade de dois ou mais reatores e das diferentes condições de irradiação para cada experimento.

As medidas de intensidade da radiação foram medidas pela Agência Estatal de Meteorologia da Espanha (AEMET) por meio de um radiômetro localizado no prédio vizinho ao local onde estava instalado o reator CPC, na Univerdidad Complutense de Madrid (UCM).

Foram realizados 3 tipos de experimentos utilizando o reator CPC:

- Degradação de 20 L de Ácido Salicílico na concentração de 16 mg L^{-1} , com o reator operando com recirculação de 2 L min^{-1} ;
- Degradação de 20 L dos antibióticos ciprofloxacina, levofloxacina e enrofloxacina nas concentrações de 0,1 e 1 mg L^{-1} em recirculação de 2 L min^{-1} ;
- Degradação de 30 L dos antibióticos levofloxacina e trimetoprim na concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ com o reator operando em modo contínuo com vazão de $0,2 \text{ L min}^{-1}$.

Para cada experimento, cobria-se o reator com uma lona preta com a bomba operando por 30 minutos, para a estabilização do sistema.

Assim como nos experimentos como fenol, três processos diferentes foram avaliados:

Fotólise - experimentos-controle sem a superfície fotocatalítica, com radiação solar.

Fotocatálise - experimentos-controle com a superfície fotocatalítica e radiação solar.

Adsorção - experimentos-controle com a superfície fotocatalítica no escuro, utilizando-se uma lona preta para cobrir o reator.

3.2.7 Procedimentos Analíticos

A concentração do fenol e de seus intermediários de degradação principais (hidroquinona, benzoquinona e catecol) foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) usando equipamento Shimadzu (SCL 10AVP) com uma coluna C18 e um detector de arranjo de diodos (DAD, SPD-M10VP). A fase móvel utilizada consistia de uma mistura metanol-água em um gradiente de eluição de 40 a 100% durante 10 minutos. O volume injetado da amostra era de 20 µL. A Figura 3.19 mostra um cromatograma típico para os analitos separados. As medidas de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas antes e depois dos experimentos usando um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-V CPN.

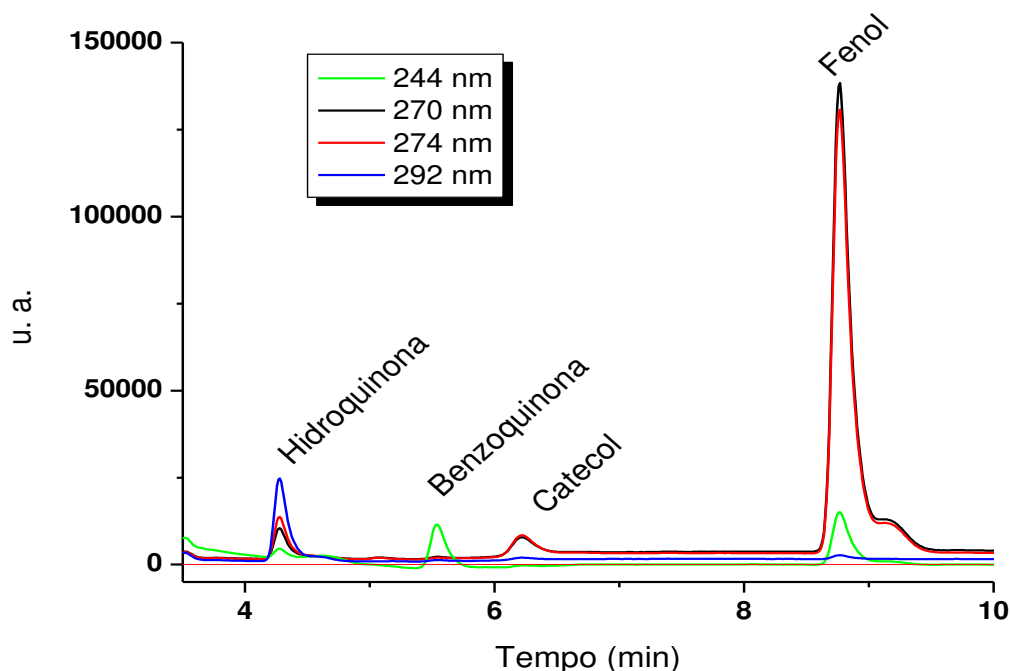


Figura 3.19 - Cromatograma típico de HPLC para o fenol e seus intermediários de degradação (hidroquinona, benzoquinona e catecol).

As alíquotas dos ensaios com antibióticos eram coletadas em tempos pré-determinados, filtradas (0,2 μm) e analisadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC, Agilent 1100) acoplado a detectores de arranjo de diodos (DAD) e fluorescência (FLD), com eluição isocrática a 0,5 mL min^{-1} com fase móvel acetonitrila:água 26:74 acidificada em 0,5% (v/v) com ácido trifluoroacético e um gradiente de vazão de 0,5 a 1,0 mL min^{-1} .

Utilizou-se uma coluna C18 de 25 cm, sendo as fluoroquinolonas detectadas usando o detector FLD configurado com $\lambda_{\text{excitação}} = 208 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emissão}} = 440 \text{ nm}$ (ENRO e CIPRO) ou 515 nm (LEVO). Para a detecção do trimetoprim usou-se um detector DAD monitorando-se o comprimento de onda de 230 nm.

Na Figura 3.20 é apresentado um cromatograma típico de separação das fluoroquinolonas. No experimento preliminar usando ácido salicílico os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vis (VARIAN CARY 3Bio).

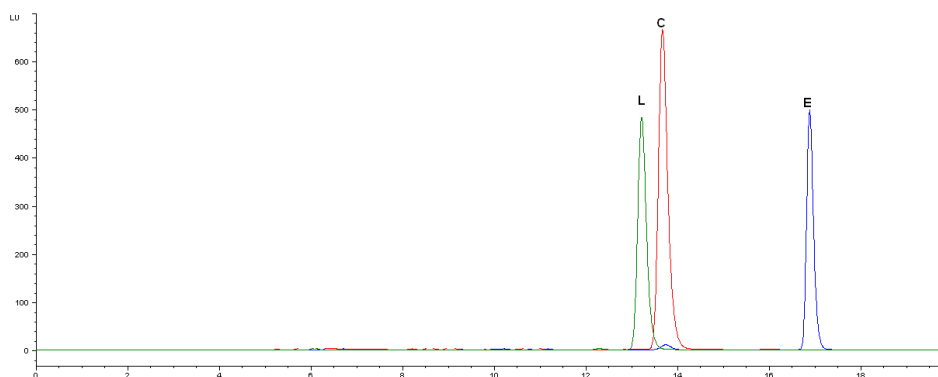


Figura 3.20 - Cromatograma típico obtido para a separação das fluoroquinolonas levofloxacina (L), ciprofloxacina (C) e enrofloxacina (E).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização dos Fotocatalisadores

3.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas usando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura Leo 440i operando a 20 kV. A amostra em pó foi fixada em fita condutora dupla-face de carbono e recoberta com uma camada condutora e ouro ou carbono com o auxílio de um metalizador.

As micrografias do TiO_2 e o ZnO são apresentadas nas Figuras 3.21 e 3.22 respectivamente.

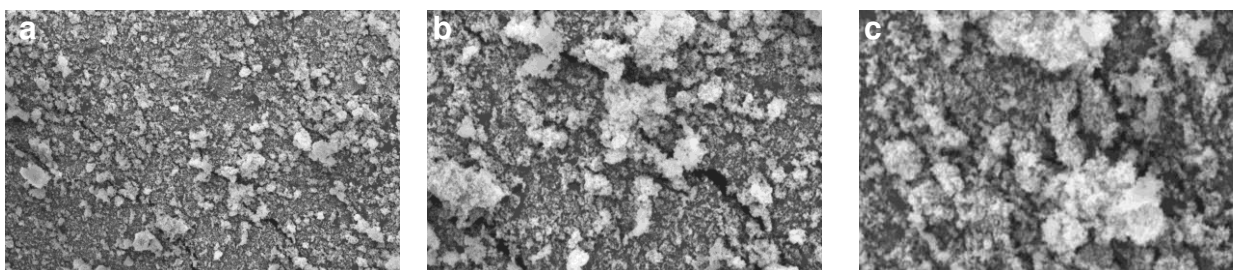


Figura 3.21 – Micrografias do TiO_2 P-25: Com ampliações de (a) 2.000 x, (b) 5.000 x e (c) 10.000 x

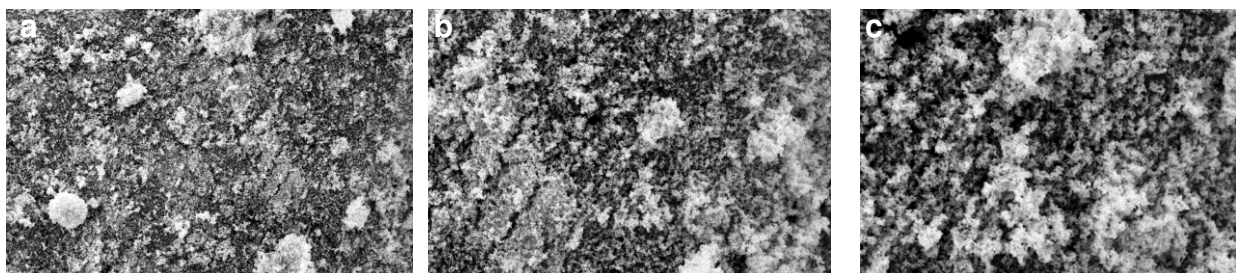


Figura 3.22 – Micrografias do ZnO: Com ampliações de (a) 2.000 x, (b) 5.000 x e (c) 10.000 x

Apesar de ambos catalisadores apresentarem partículas primárias de dimensões nanométricas, estes se apresentaram aglomerados em grandes partículas variando em média de 5 a 15 μm . Embora não tenha sido realizadas medidas de área superficial e volume de poros, aparentemente as partículas aglomeradas de ZnO apresentaram porosidade superior ao TiO_2 .

A Figura 3.23 apresenta a micrografia do sólido sintetizado de CuO , mostrando que são formados por esferas e cubos com diâmetros variando de 1 a 2 μm . Os cubos apresentaram faces praticamente lisas, já as esferas possuíam alta rugosidade, o que possivelmente foi um fator importante para o aumento da área superficial do CuO .

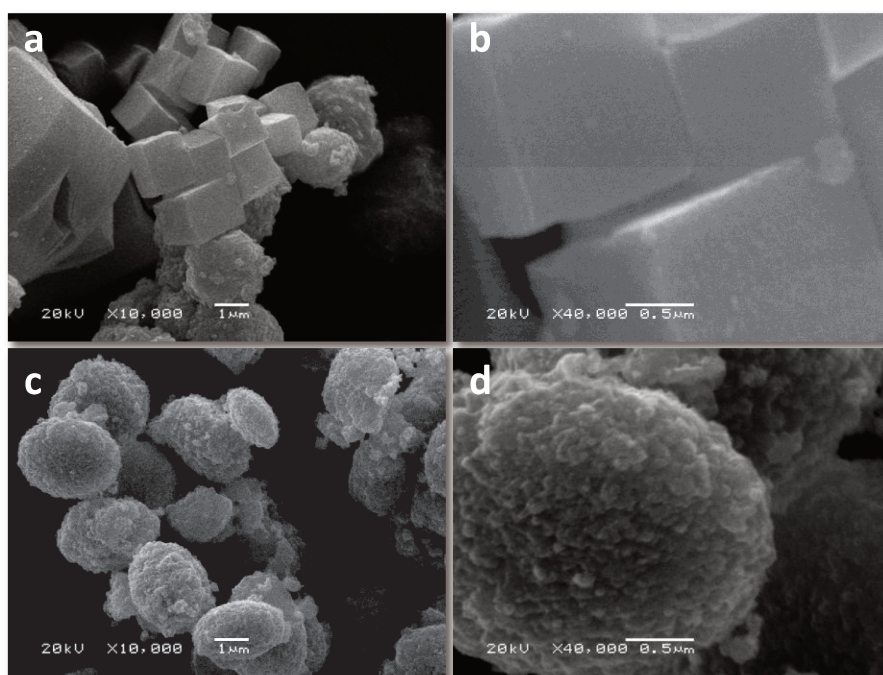


Figura 3.23 – Micrografias do CuO de $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, onde predominam: (a,b) partículas cúbicas e esféricas (c,d) ampliadas em 10.000 x e 40.000 x, respectivamente.

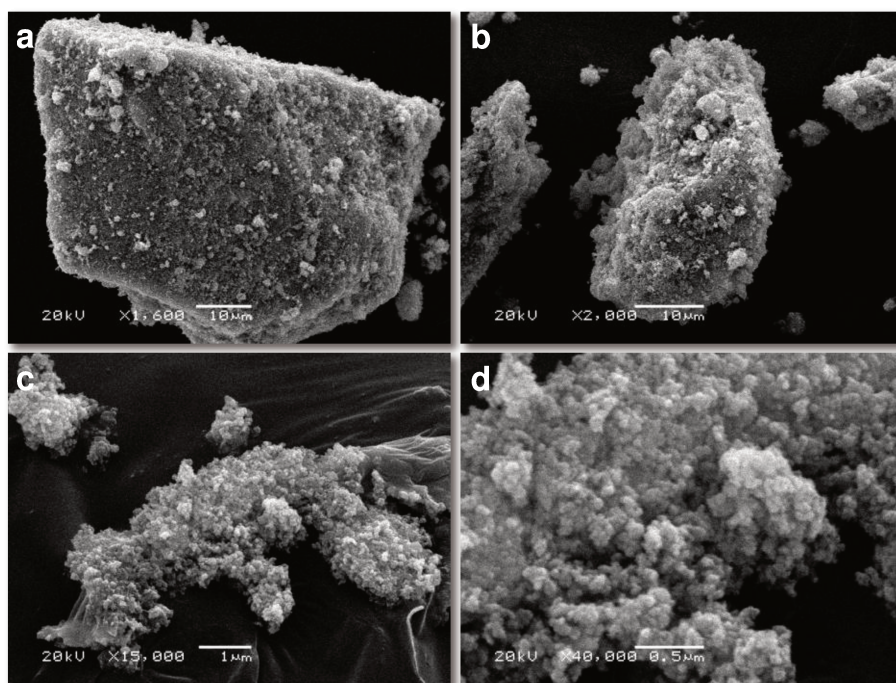


Figura 3.24 – Micrografias do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, com ampliações de: (a) 1.600 x, (b) 2.000 x, (c) 15.000 x e (d) 40.000 x.

A micrografia do Ga_2O_3 é ilustrada na Figura 3.24 e pode-se observar que a maior parte do material é constituída na forma nanogranular com grãos esféricos aglomerados, aparentando alta porosidade.

A síntese empregada no catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gerou grandes partículas de 5 a 30 μm e proporcionou uma superfície de aspecto muito poroso, como pode ser observado nas Figura 3.25.

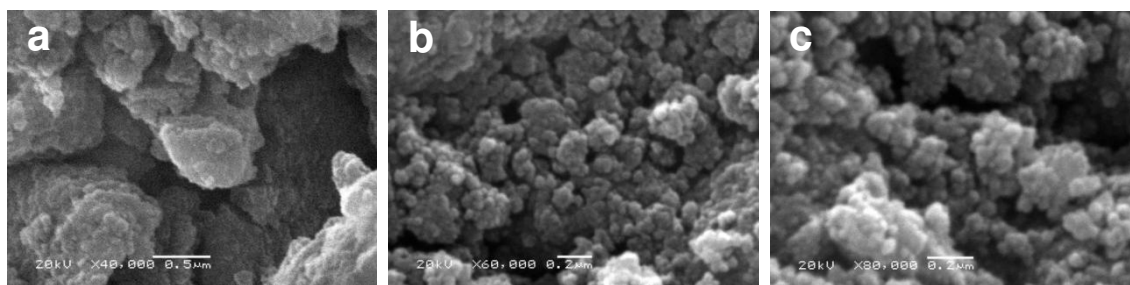


Figura 3.25 - Micrografias obtidas por MEV do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, ampliadas em: (a) 40.000 x, (b) 60.000 x e (c) 80.000 x.

3.3.1.2 Difratometria de raios-X (DRX)

As Figuras 3.26 a 3.27 apresentam os difratogramas de raios-X dos catalisadores utilizados na degradação do fenol:

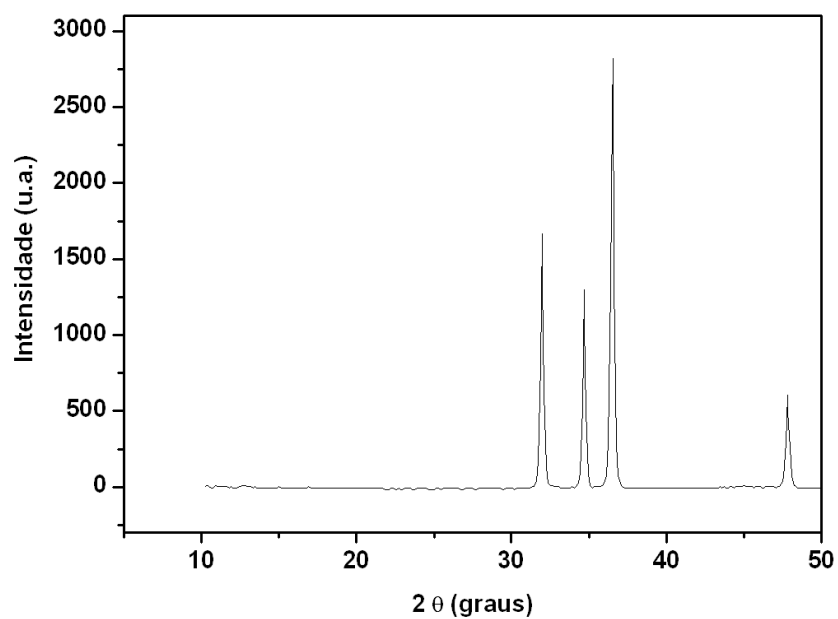


Figura 3.26 – Difratoograma de raios-X do ZnO.

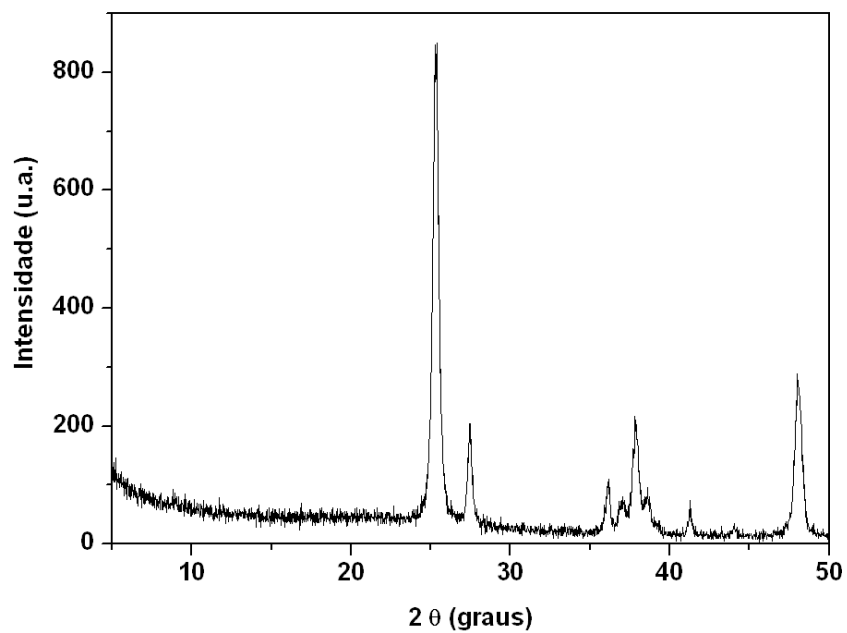


Figura 3.27 – Difratoograma de raios-X do TiO₂ P-25.

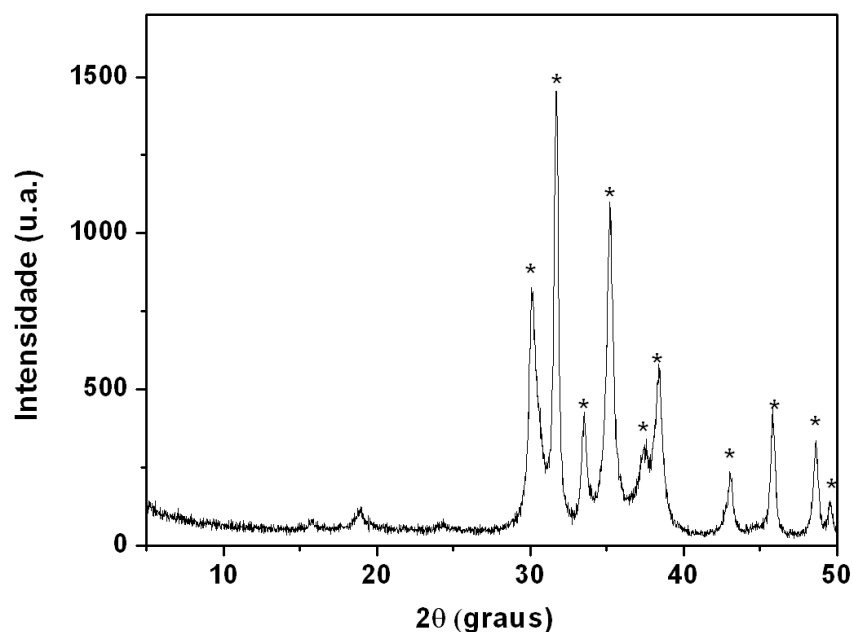


Figura 3.28 - Difratoograma de raios-X do óxido de gálio sintetizado, evidenciando-se picos característicos da forma β (*).

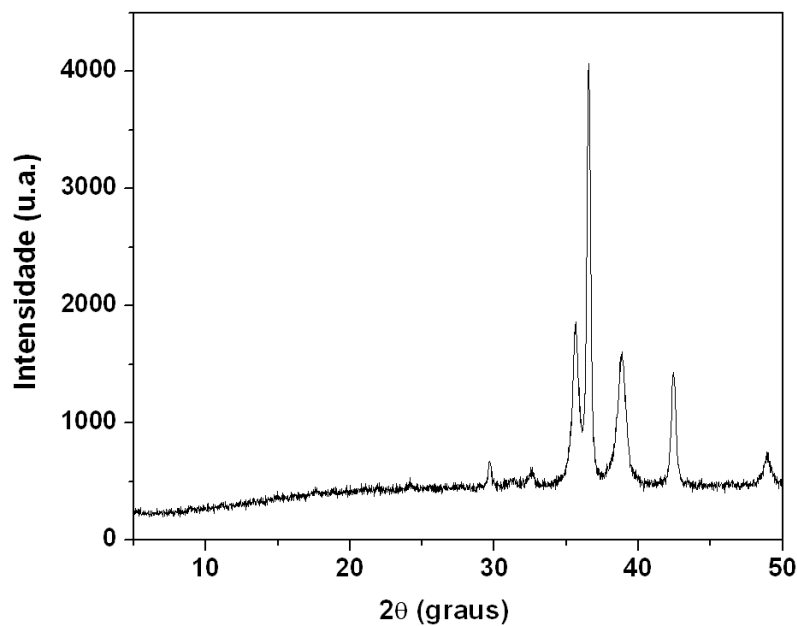


Figura 3.29 - Difratoograma de raios-X do sólido utilizado. Picos em 32,6°; 35,6° e 38,7° referentes ao CuO e 36,4° e 42,3° referentes ao Cu₂O.

O tamanho médio das partículas (L) em nm foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde k é uma constante de valor 0,9, λ é o comprimento de onda dos raios-X (1,5418 Å para a radiação $K\alpha$ do Cu), β é a largura do pico mais intenso e θ é o ângulo de Bragg deste pico em graus (Sinha *et al.*, 2006; Mohammadi *et al.*, 2007a; Mohammadi *et al.*, 2007b).

Para o catalisador TiO_2 obteve-se o tamanho médio de partícula de 30,8 nm. De acordo com a literatura, considerou-se o pico de maior intensidade em $2\theta = 25^\circ$ como sendo relativo a forma anatase e $2\theta = 27^\circ$ como sendo relativo ao rutilo, para identificar a forma cristalográfica em que se encontrava o TiO_2 (Hosseini *et al.*, 2007).

Utilizando-se os picos do difratograma, calculou-se a porcentagem de anatase (f) como 82% (fase mais fotoativa do TiO_2), utilizando a intensidade dos picos característicos de anatase (I_A) e rutilo (I_R), segundo a equação 2 (Keshmiri, 2004; Spurr, 1957).

$$f = \frac{1}{\left(1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (3.2)$$

Para o catalisador ZnO obteve-se um tamanho médio de partícula de 59,8 nm.

O tamanho médio de partícula para o óxido de gálio foi de 68 nm. Com os dados do difratograma, pôde-se concluir que o composto sintetizado apresentava-se cristalino e na forma β , devido a ocorrência dos principais ângulos de difração relatados na literatura (Hou *et al.*, 2006; Mohammadi *et al.*, 2007b).

O valor do tamanho médio de partícula para o CuO foi estimado em

13 a 15 nm. De acordo com o difratograma, o CuO encontrava-se misto com relação aos tipos de óxido de cobre, tenorita (CuO) e cuprita (Cu₂O), devido a difrações características de ambas as fases presentes (Ramirez-Ortiz *et al.*, 2001; Oral *et al.*, 2004).

Na Figura 3.30 são apresentados os difratogramas de raios-X para os sólidos utilizados nos experimentos solares.

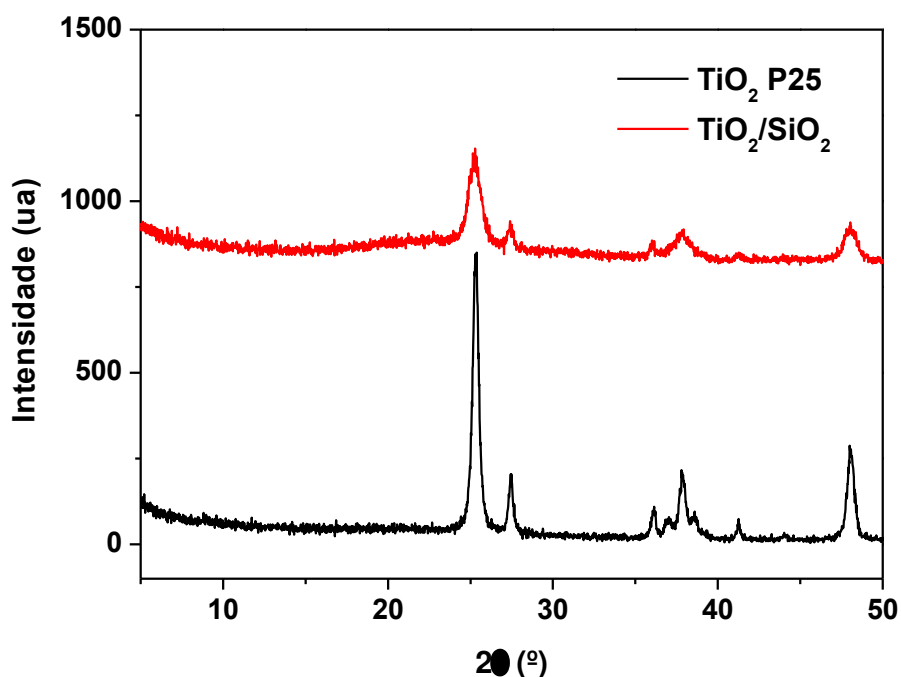


Figura 3.30 – Comparação dos difratograma de raios-X do óxido misto TiO₂/SiO₂ e do fotocatalisador TiO₂ P25.

Observa-se no difratograma do oxido misto somente as difrações referentes ao TiO₂, mostrando que a sílica se mantém amorfa no sólido sintetizado. A percentagem de anatase foi estimada em 49% com um tamanho de cristalito de 27 nm.

3.3.2 Ensaios fotocatalíticos

3.3.2.1 Ensaios fotocatalíticos para degradação de fenol

O reator foi operado em batelada, aberto a atmosfera e sob agitação, para evitar a deposição do catalisador e proporcionar absorção de oxigênio necessário para geração de radicais hidroxila (Subramanian, 2010). Apesar da importância do pH nos processos fotocatalíticos, não foram feitas alterações no pH visando não interferir nas interações entre as espécies produzidas e os fotocatalisadores (Parida, 2010).

A concentração de fenol (100 mg L^{-1}) utilizada neste trabalho pode ser considerada alta quando comparada com outros trabalhos na literatura, principalmente considerando o pequeno porte e tipo de reator desenvolvido, sobretudo em se tratando do fenol, um composto considerado recalcitrante, ou seja, difícil de ser degradado.

A formação dos intermediários de degradação pôde ser observada nos ensaios de fotólise e fotocátalise, após 30 minutos do acionamento da lâmpada, visualmente notada pela mudança de coloração da solução-teste de incolor para amarelo-escuro. Esta coloração desaparecia nos experimentos de fotocátalise, evidenciando a degradação de tais intermediários a provavelmente CO_2 e H_2O .

Apesar do uso de uma fonte de radiação com o espectro variando do UV para região visível, somente os fotocatalisadores que são ativados principalmente por radiação UV-A (TiO_2 e ZnO) foram capazes de produzir resultados significantes na mineralização do fenol (Paschoalino *et al.*, 2012). Experimentos de controle usando os fotocatalisadores sem radiação UV (escuro) mostraram valores de adsorção variando de 0,8 a 3,2%.

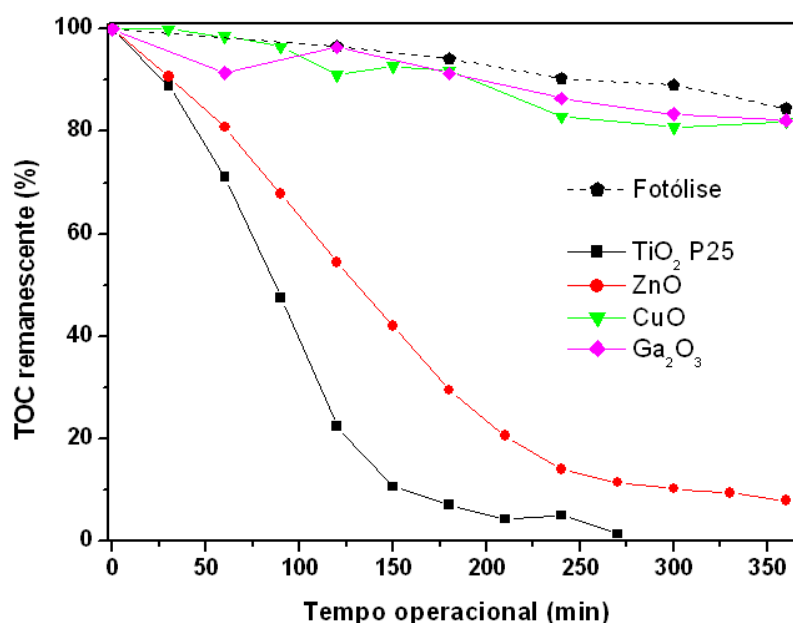


Figura 3.31 - Resultados de mineralização dos processos fotocatalíticos e de fotólise.

Analisando a Figura 3.31 com as Figuras 3.32, 3.33, 3.34, 3.35 e 3.36 simultaneamente, é possível relacionar mineralização com degradação do fenol, e inferir informações sobre os diferentes mecanismos de reação.

Os gráficos de fotólise (Figuras 3.31 e 3.32) indicam 15% de remoção de carbono orgânico total (TOC) e 20% de degradação, respectivamente. Considerando a volatilidade do fenol e o fato do reator ser aberto, é adequado considerar este valor como uma combinação entre fotólise e volatilização. O indicativo da ocorrência parcial do processo de fotólise do fenol é o maior valor de degradação frente a percentagem de mineralização, além da detecção da hidroquinona como intermediário em nível traço (1 a 2,5 mg L⁻¹) (Paschoalino *et al.*, 2012).

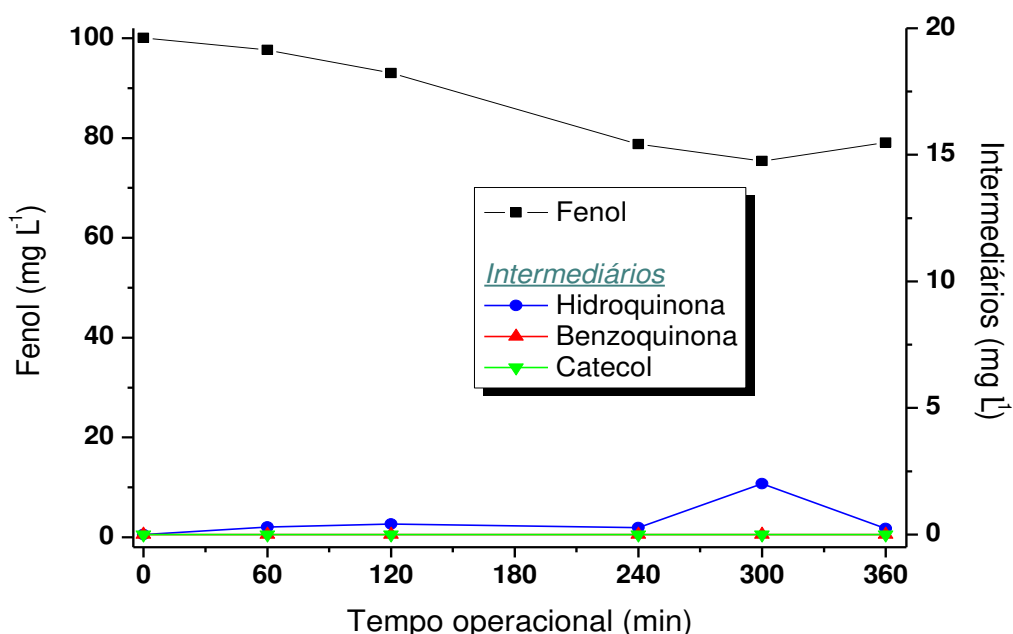


Figura 3.32 - Degradação por fotólise – Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.

Com o fotocatalisador TiO_2 obteve-se uma mineralização de fenol maior que 95% após 200 minutos de reação, em uma taxa média de degradação de $0,68 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Figuras 3.32 e 3.33). Durante a primeira hora de reação, depois de atingir 30% de mineralização e 60% de degradação pôde-se observar os picos dos intermediários da reação (catecol 2 mg L^{-1} ; benzoquinona 4 mg L^{-1} ; hidroquinona 14 mg L^{-1}). O perfil dos intermediários para o TiO_2 é único, pois todos são formados simultaneamente, sugerindo que a geração dos radicais é diferente quando comparado a outros catalisadores.

Os intermediários monitorados neste estudo mostraram-se serem os principais compostos formados a partir da degradação de fenol, já que o balanço de massa entre a mineralização, degradação e geração de intermediários gerados são bastante exatos (Paschoalino *et al.*, 2012). Estes resultados são similares a outros estudos usando diferentes reatores, como descreve Velasco *et al.*, (2010) que identificou benzoquinona e hidroquinona como intermediários predominantes para o fotocatalisador TiO_2 P25,

principalmente durante a primeira hora de irradiação (Subramanian & Kannan, 2010).

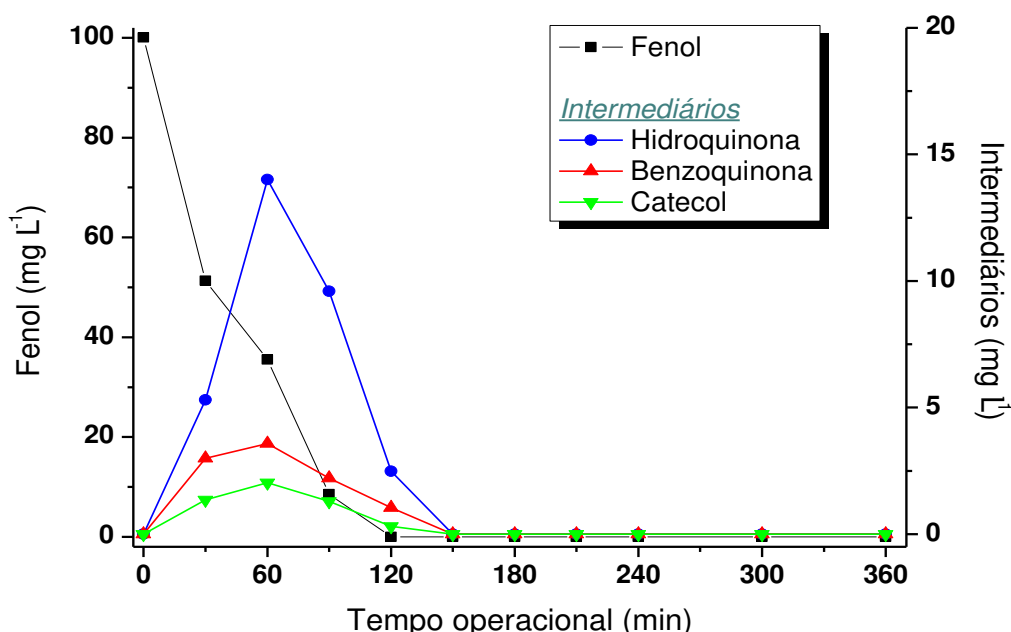


Figura 3.33 - Degradação de fenol usando TiO_2 - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.

Os resultados da degradação com o fotocatalisador ZnO foram similares ao TiO_2 , porém a mineralização foi menos eficiente ($0,41 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Este fato reflete no perfil de formação dos intermediários, sendo o catecol ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$) o primeiro a ser observado após 30 minutos, seguido da hidroquinona (2 mg L^{-1}) em 120 minutos e benzoquinona ($0,9 \text{ mg L}^{-1}$) em 180 minutos (Paschoalino *et al.*, 2012).

Considerando o balanço de massa é possível inferir que outros intermediários podem estar presentes além das substâncias consideradas aqui. Ácidos orgânicos como o ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico e ácido succínico são substâncias já relatadas em outros trabalhos usando diferentes processos antes da formação do CO_2 (Huang *et al.*, 2010). O ZnO é considerado um promissor fotocatalisador como alternativa ao TiO_2 , mostrando uma oxidação efetiva do fenol mesmo sob baixa potência de radiação UV (Shukla *et al.*, 2010).

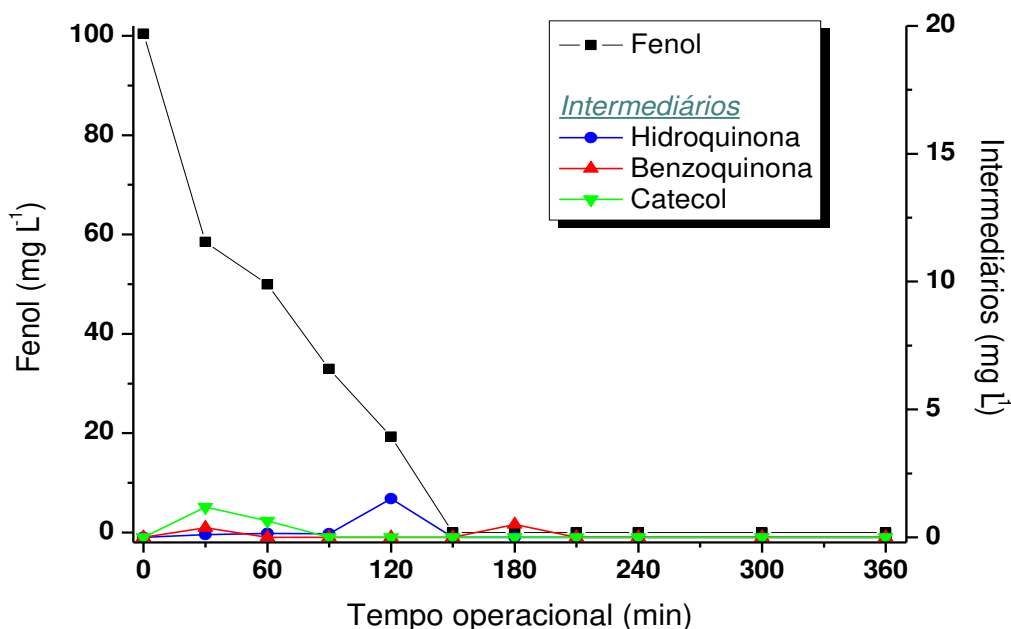


Figura 3.34 - Degradação de fenol usando ZnO - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.

De acordo com os valores de *band-gap* o óxido de gálio deveria ser fotoativado por radiação UV-C enquanto que o óxido de cobre (II) seria ativado por radiação visível, mas apesar da fonte de radiação utilizada emitir intensamente nestas regiões seu desempenho foi similar aos comportamentos de mineralização para o processo de fotólise. O baixo desempenho do Ga_2O_3 pode ser devido a absorção de parte da radiação UV-C pelo vidro de 30 a 10 mW cm^{-2} , mesmo com o uso de vidro PyrexTM. De acordo com Zhang *et al.*, (2010) o óxido de gálio apresenta uma baixa atividade catalítica, sendo necessário 8 horas de irradiação usando uma lâmpada de 300 W para obter uma degradação similar a outros compostos. Paschoalino e colaboradores (2012) revelaram que amostras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ preparadas com etileno glicol apresentam melhor atividade fotocatalítica e isto pode ser devido a sua alta área superficial, grupos hidroxila abundantes, e alto valor de *band-gap* neste caso.

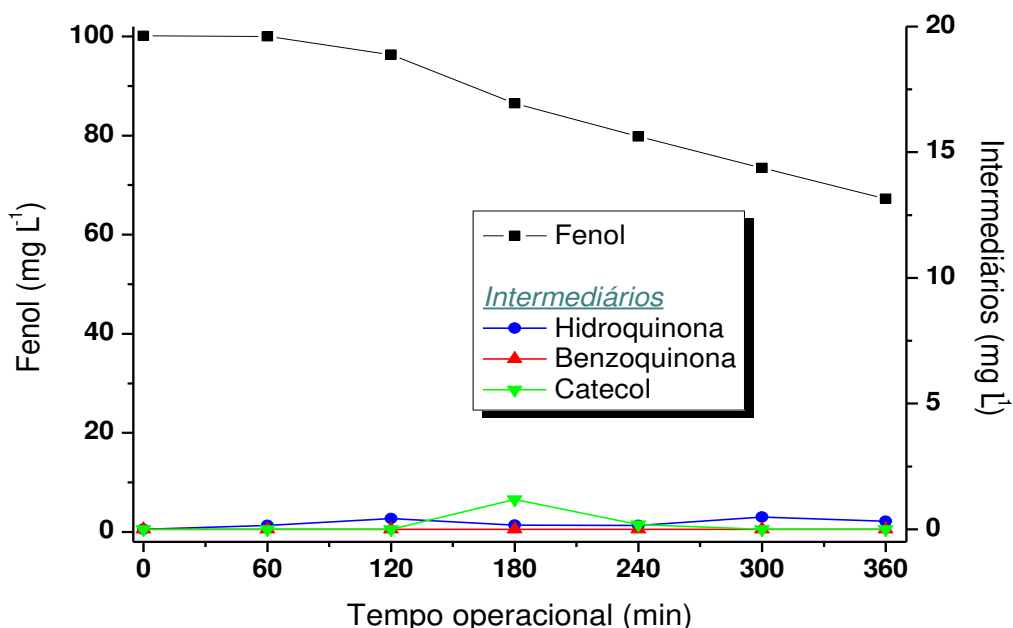


Figura 3.35 - Degradação de fenol usando $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.

Nas Figuras 3.35 e 3.36 pode-se observar a diferença dos mecanismos de degradação entre os fotocatalisadores CuO e Ga_2O_3 . A área superficial e a microestrutura são alguns fatores que podem influenciar o desempenho da reação. O CuO é reconhecido como ativo quando sua área superficial é maior que $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bem diferente quando comparado com o CuO testado ($0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Karunakaran e colaboradores (2010) testaram TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , ZnO , ZnS , CdO e Nb_2O_5 na degradação de fenol com radiação UV-A e observaram que o uso de dois semicondutores combinados em suspensão podem aumentar a atividade fotocatalítica.

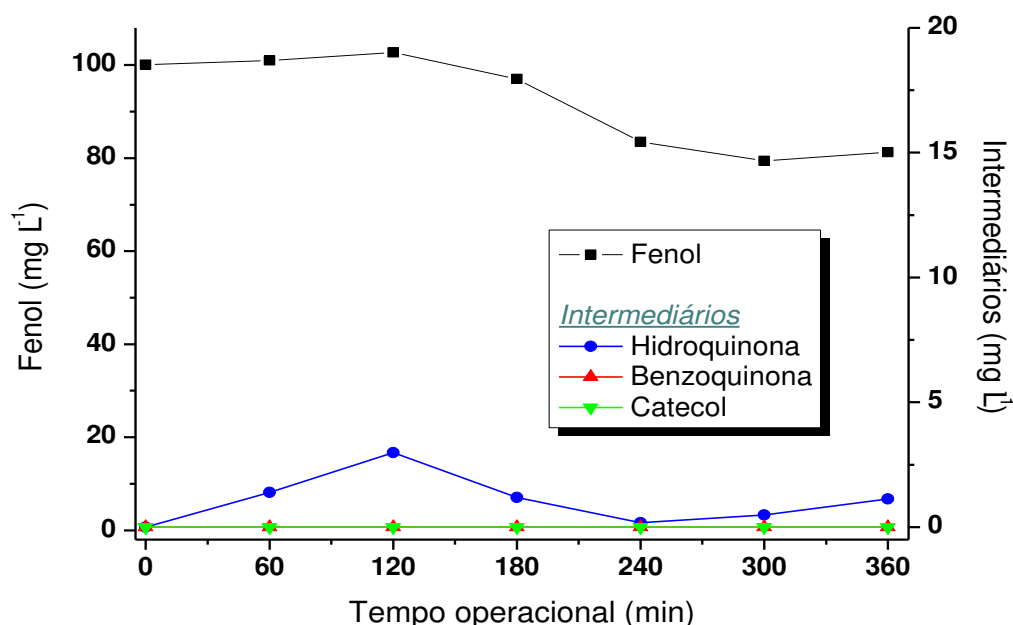


Figura 3.36 - Degradação de fenol usando CuO - Concentração remanescente de fenol e intermediários de degradação (benzoquinona, hidroquinona, catecol) de acordo com o tempo.

3.3.2.2 Ensaios fotocatalíticos utilizando radiação solar

3.3.2.2.1 Ensaio preliminar com ácido salicílico (AS)

Realizou-se um ensaio preliminar com o reator operando em batelada, para testar o sistema e avaliar a atividade fotocatalítica, empregando uma solução AS (16 mg L^{-1}). Observando-se a Figura 3.37, pode-se notar que ocorreu degradação do composto durante o experimento de 300 minutos de irradiação.

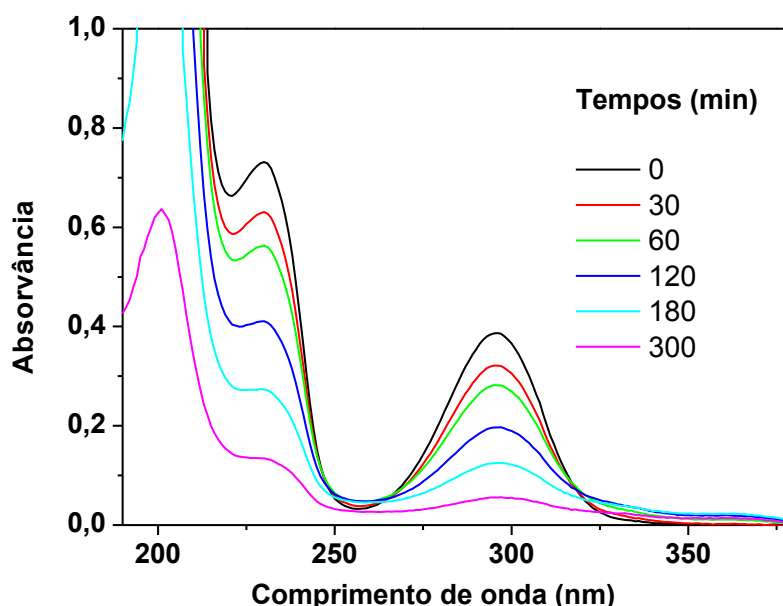


Figura 3.37 - Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L^{-1} (20 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) em um reator solar CPC operando em recirculação (2 L min^{-1}).

3.3.2.2.2 Ensaio em batelada com fluoroquinolonas

Realizou-se um experimento com as três fluoroquinolonas durante um tempo de reação de 5 horas, de modo a observar qual composto seria mais persistente. Este experimento mostrou que a ciprofloxacina e a enrofloxacin são altamente fotolábeis, enquanto a levofloxacina mostrou-se ser o composto mais recalcitrante (Figuras 3.38 e 3.39). Desta forma, os demais experimentos foram direcionados para a degradação do composto mais persistente, a levofloxacina.

A superfície desenvolvida mostrou atividade fotocatalítica na degradação da levofloxacina, como pode ser observado na Figura 3.39, no qual para o processo de fotocatalise utilizou-se somente 1100 J m^{-2} de UV para degradá-la totalmente, enquanto o processo de fotólise precisou-se de cerca de 2300 J m^{-2} .

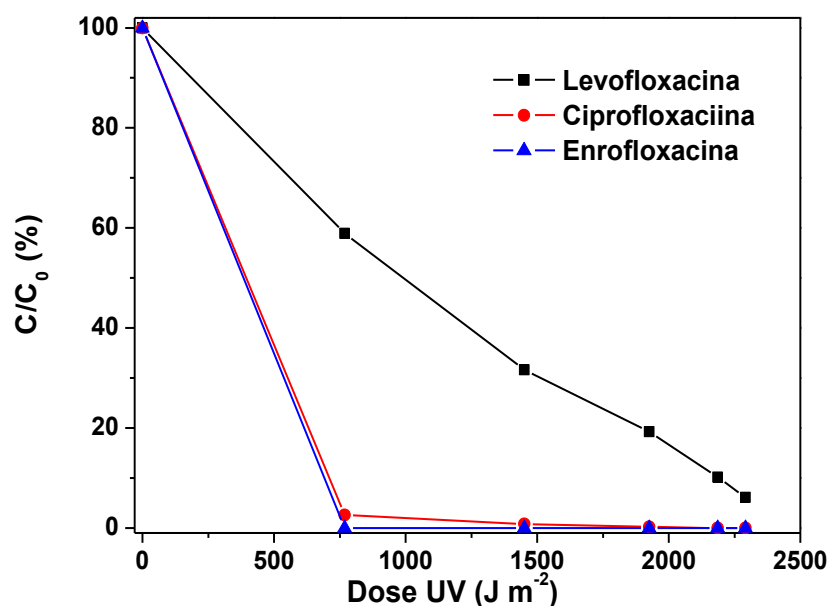


Figura 3.38 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L, 1mg L⁻¹) durante o processo de fotólise de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).

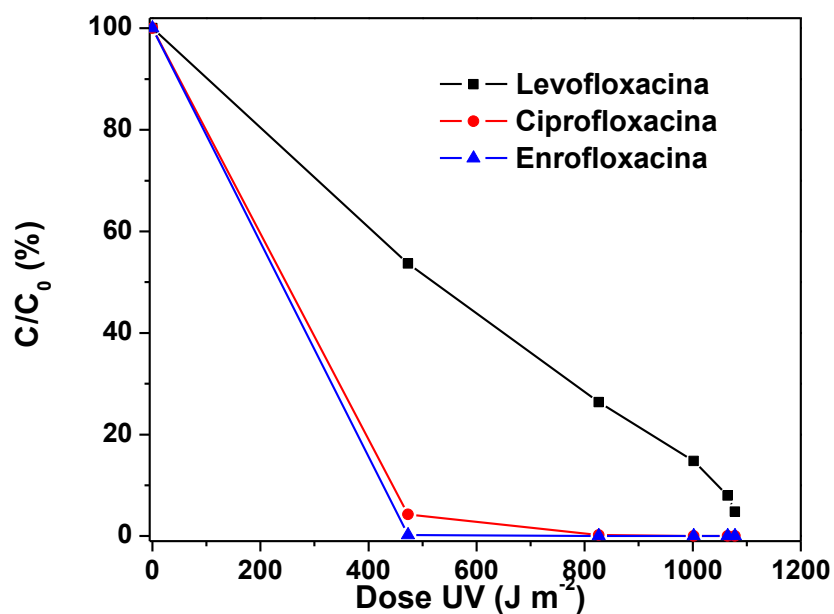


Figura 3.39 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L, 1mg L⁻¹) durante o processo de fotocatalise (P25/TiO₂/SiO₂) de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).

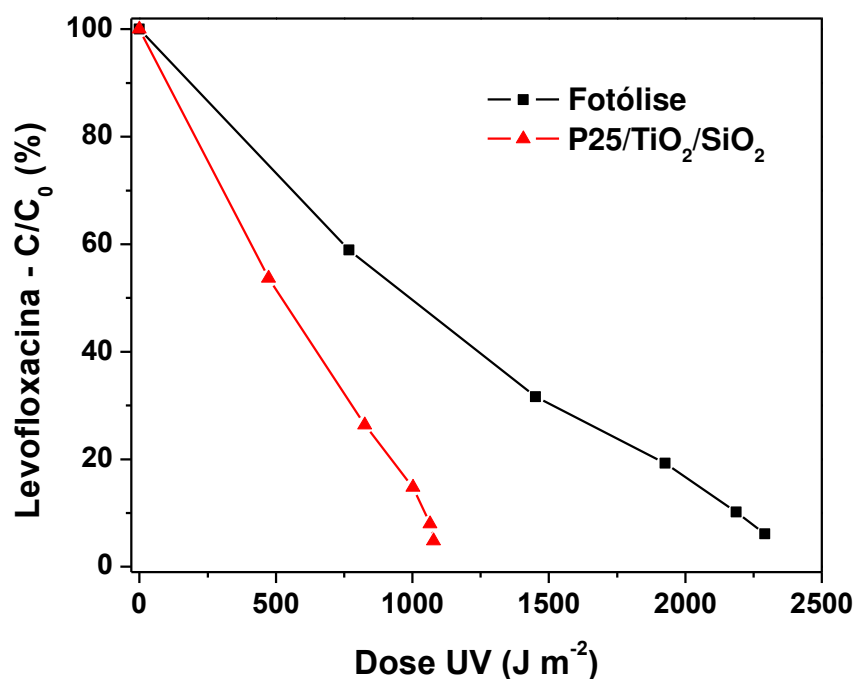


Figura 3.40 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacina (20 L, 1 mg L⁻¹) durante os processos de fotólise e fotocatalise (P25/TiO₂/SiO₂) no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).

Na Figura 3.41 é possível observar a degradação de levofloxacina em duas concentrações (0,01 e 1,0 mg L⁻¹) e concluir que a solução contendo a menor concentração é degradada com aproximadamente metade da dose de radiação necessária para a degradação da solução de maior concentração. Tais dados são importantes para auxiliar na otimização do tempo de irradiação necessário de acordo com o composto a ser degradado e sua concentração.

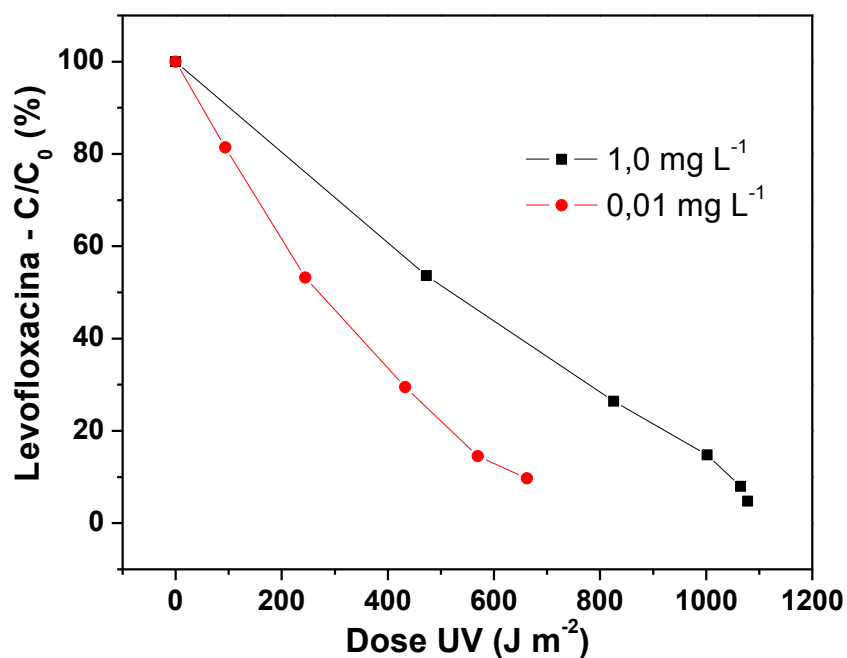


Figura 3.41 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacina $1,0$ e $0,01 mg L^{-1}$ ($20 L$) durante o processo fotocatalítico ($P25/TiO_2/SiO_2$) no reator CPC operando em batelada ($2 L min^{-1}$).

3.3.2.2.3 Ensaio em fluxo contínuo

No ensaio em fluxo contínuo, foi possível avaliar o reuso da superfície desenvolvida, e concluiu-se que não houve a desativação do catalisador. Após o tempo de residência do reator, de aproximadamente 30 minutos ser alcançado, houve uma tendência de estabilização da concentração remanescente depois de alcançar o regime de equilíbrio, como mostrado nas Figuras 3.42 e 3.43.

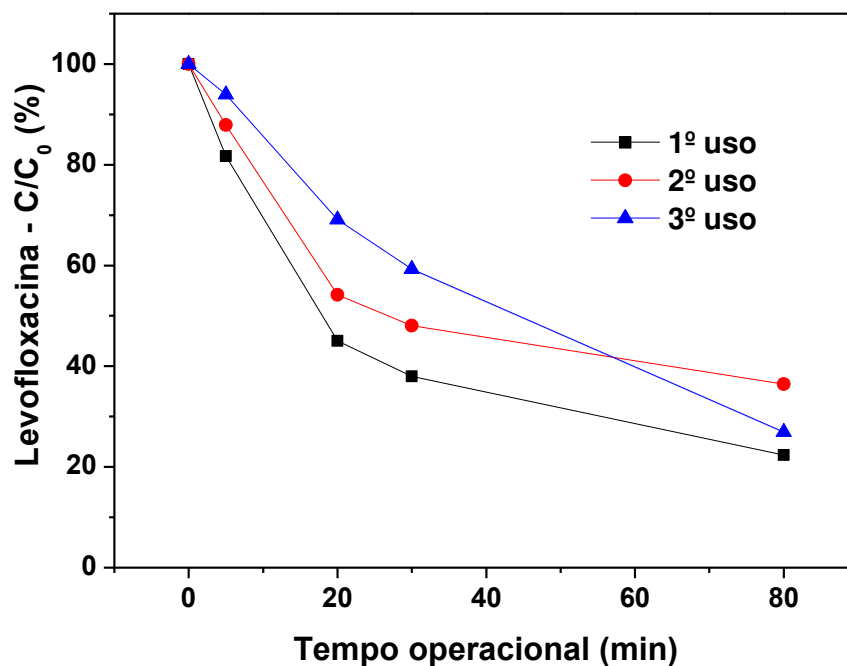


Figura 3.42 - Concentração remanescente normalizada de levofloxacina $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (30 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a $0,2 \text{ L min}^{-1}$.

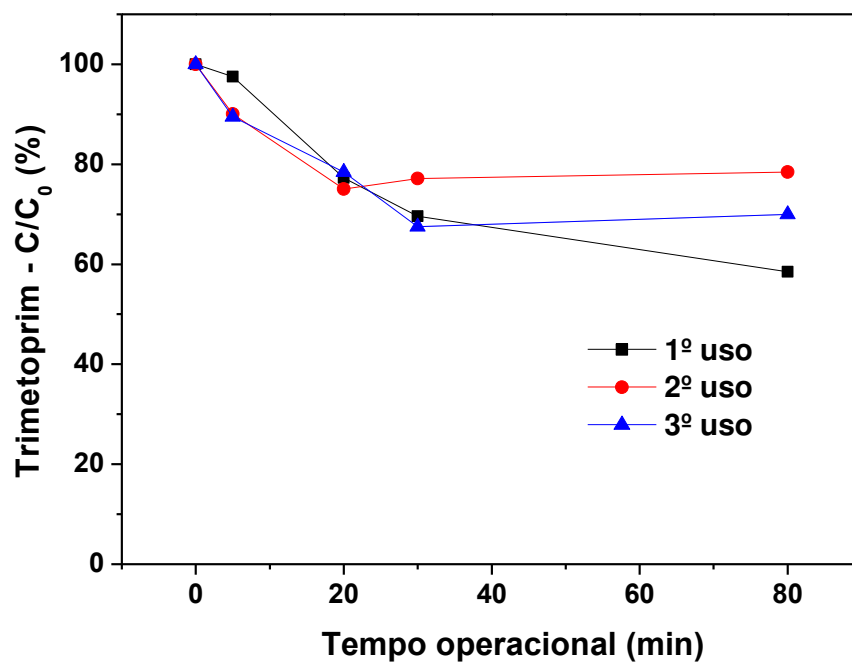


Figura 3.43 - Concentração remanescente normalizada de trimetoprim $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (30 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a $0,2 \text{ L min}^{-1}$.

Analisando-se as duas Figuras anteriores, verifica-se que o trimetoprim alcança entre 20 a 40% de degradação, enquanto a levofloxacin apresenta uma degradação de 80%, mostrando que o trimetoprim é mais recalcitrante que a levofloxacin.

Levando-se em conta que as concentrações dos experimentos foram próximas às encontradas em águas naturais e em estações de tratamento de esgoto (Nikolaou *et al.*, 2007), e que foram realizados em passagem única, conclui-se que este sistema seja eficiente, já que a remoção por fotólise foi de apenas 10% e o processo de adsorção não foi expressivo.

3.4. CONCLUSÕES

O processo descrito neste trabalho mostrou-se eficiente no tratamento de águas contaminadas com fenol. Os resultados mostraram que quando o reator é operado com TiO_2 é possível mineralizar 80% de uma solução contendo 100 mg L^{-1} de fenol usando o sistema desenvolvido durante 150 min, sendo este o mais eficiente frente aos outros óxidos, seguido do ZnO , que mineralizou o mesmo percentual somente após 300 min.

Os óxidos CuO e Ga_2O_3 não apresentaram degradação fotocatalítica significativa, obtendo-se valores de mineralização ao redor de 20% após 360 min, performance esta muito similar ao da fotólise direta.

É importante ressaltar que foi possível inferir sobre a ocorrência de diferentes mecanismos de degradação para cada sólido empregado mesmo sob velocidades de reação similares pela observação dos diferentes perfis de geração e consumo dos intermediários no decorrer do tempo.

Os experimentos usando o reator solar CPC mostraram que é possível utilizar esta técnica para degradar antibióticos em concentrações similares as encontradas nos corpos de água ou efluentes domésticos pós-tratamento convencional. A levofloxacin e o trimetoprim apresentaram-se como os antibióticos mais recalcitrantes, sendo possível atingir valores de degradação

próximos a 80% para a levofloxacin e 40% para o trimetoprim, enquanto que a ciprofloxacina e a enrofloxacin foram totalmente degradadas por fotólise direta. A superfície fotocatalítica testada P25/TiO₂SiO₂ apresentou-se muito resistente aos reusos.

Provavelmente, o uso de processos fotoquímicos utilizando radiação solar em conjunto com processos de tratamento tradicionais, como tratamentos biológicos, possam ser uma solução de baixo custo para o polimento final de efluentes tratados convencionalmente.

É importante mencionar que planejar um tratamento considerando somente o uso de radiação solar seria altamente arriscado em função dos períodos de baixa incidência desta fonte de radiação como durante a noite ou o inverno. Por isso um processo híbrido usando radiação solar quando disponível e lâmpadas nos momentos sem radiação solar poderia ser uma opção de tratamento com economia energética.

CAPÍTULO 4

CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DE GLICEROL EM COMPOSTOS DE ALTA RELEVÂNCIA COMERCIAL

4. CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DE GLICEROL EM COMPOSTOS DE ALTA RELEVÂNCIA COMERCIAL

4.1. INTRODUÇÃO

A partir da década de 90, houve um aumento da conscientização pelos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis. Desta forma, elevou-se a demanda por biocombustíveis, entre eles o biodiesel, gerando também um aumento da produção de glicerol como subproduto (Augugliaro *et al.*, 2010).

A Figura 4.1 apresenta a principal rota de obtenção do biodiesel que é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (Mota *et al.*, 2009).

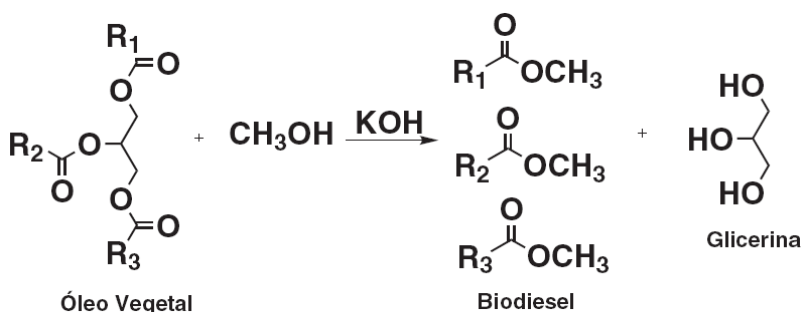


Figura 4.1 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. (Mota *et al.*, 2009)

Na presença de um catalisador básico e metanol ou etanol, este óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que compõem o biodiesel, liberando uma molécula de glicerol. (Mota *et al.*, 2009)

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. (Mota *et al.*, 2009)

O glicerol é utilizado em cremes dentais, produtos farmacêuticos, cosméticos, sabões, adoçante em bolos, agente umectante em tabaco e apenas pequenas quantidades de glicerol são usadas para sintetizar outras moléculas úteis como, por exemplo, poliésteres e ésteres. (Augugliaro *et al.*, 2010). Na Figura 4.2, é possível observar a distribuição percentual de aplicações mais usadas do glicerol (Mota *et al.*, 2009).

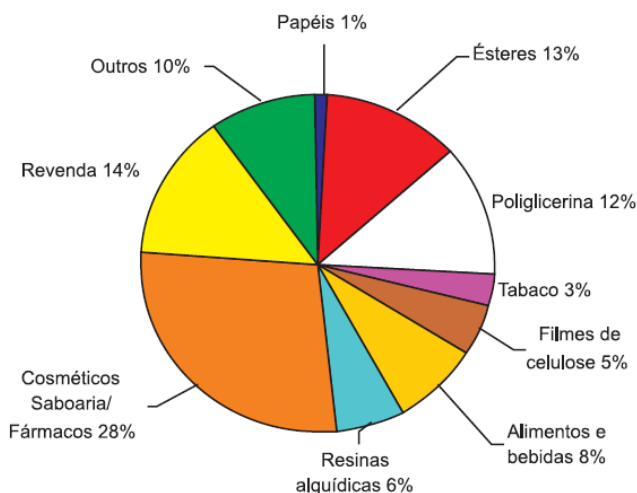


Figura 4.2 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.
Fonte: MOTA *et al.*, 2009.

Para cada tonelada de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 100 quilos de glicerol puro (Hu *et al.*, 2011). Com a Lei 11.097/05 que estabelece um percentual obrigatório de 6% de adição de biodiesel ao diesel a partir do ano de 2013 (BRASIL – MME, 2012), a estimativa de produção de glicerol será de 250 mil toneladas por ano, superando o consumo anual de aproximadamente 40 mil toneladas (Mota *et al.*, 2009). Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas para conversão de glicerol em produtos com valor agregado (Daskalaki & Kondarides, 2009).

Inúmeros produtos com alto valor agregado podem ser obtidos a partir da oxidação parcial do glicerol, como: 1,3-dihidroxiacetona (DHA), gliceraldeído (GAD), ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidroxipiruvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido acético, ácido fórmico e todos

eles são considerados produtos químicos para aplicações altamente especializadas (Augugliaro *et al.*, 2010).

Dentre as substâncias citadas, pode-se destacar a DHA como sendo uma das mais estudadas nos últimos anos. A DHA é formada quando o grupo hidroxil secundário do glicerol é oxidado seletivamente. Ele é usado na indústria cosmética como substância de tingimento, como intermediário químico em sínteses orgânicas e como suplemento nutricional (Hu *et al.*, 2011). Além de sua principal utilização em produtos cosméticos, a DHA tem também outras aplicações, por exemplo, como monômero em biomateriais poliméricos (Augugliaro *et al.*, 2010). O método mais tradicional de produção de DHA envolve a fermentação do glicerol com *Gluconobacter oxydans* (Bauer & Hekmat, 2006).

Apesar do avanço das inúmeras técnicas desenvolvidas nos últimos anos do uso do glicerol como matéria-prima, ainda é necessário, na maioria dos processos, o uso de condições cuidadosamente controladas, como por exemplo, nas fermentações, assim como o emprego de insumos custosos como os catalisadores a base de ouro e platina, ou ainda o alto gasto energético ou de investimento inicial de alguns processos industriais, que acabam por minimizar ou tornar pouco competitivos tais processos quando comparados com as tecnologias mais tradicionais (Pagliaro & Rossi, 2008).

Dado este contexto, o objetivo deste trabalho foi a conversão de glicerol em produtos de valor agregado, como a DHA, a partir de sua oxidação parcial, usando para isso aparato experimental simples consistido basicamente por um reator fotoquímico trabalhando em condições ambiente de temperatura e pressão, na presença de H_2O_2 e/ou TiO_2 P25.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico. As soluções aquosas empregadas nos ensaios fotocatalíticos foram preparadas com água destilada.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos foram preparadas as seguintes soluções:

- **Solução de glicerol:** soluções aquosas de glicerol (Synth) a 100 mmol L⁻¹ e 200 mmol L⁻¹ preparadas com água destilada.

4.2.2 Ensaios fotoquímicos

Os experimentos usando POA foram realizados utilizando-se um reator fotoquímico construído em titânio pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e cedido para a realização deste estudo. O reator consistia basicamente de uma câmara de Ti com dimensões de 6,5 cm de diâmetro interno por 85 cm de comprimento, lâmpada de vapor de Hg de 102 W (Trojan Technologies LPHO) englobada por um invólucro de quartzo (5,4 x 100 cm) posicionada no ânulo central, tanque de 20 L, bomba de recirculação e rotâmetro, como ilustrado na Figura 4.3.

Em todos os experimentos, 4 L de uma solução 100 ou 200 mmol L⁻¹ de glicerol foi usada como solução-teste sob vazão de recirculação de 3 L min⁻¹. Os POA UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea usando TiO₂ P25 foram avaliados segundo um planejamento fatorial 2³. O objetivo deste planejamento experimental foi investigar a influência das variáveis **(1)** concentração de peróxido, **(2)** concentração de TiO₂ P25 e **(3)** concentração inicial de glicerol, assim como a existência de sinergia entre elas. As respostas avaliadas foram a

porcentagem de conversão do glicerol e a seletividade na formação do principal intermediário identificado que foi a DHA. O planejamento experimental e as condições estudadas são mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.2. Experimentos controle de fotólise e adsorção também foram realizados. O pH foi monitorado em todos os ensaios.

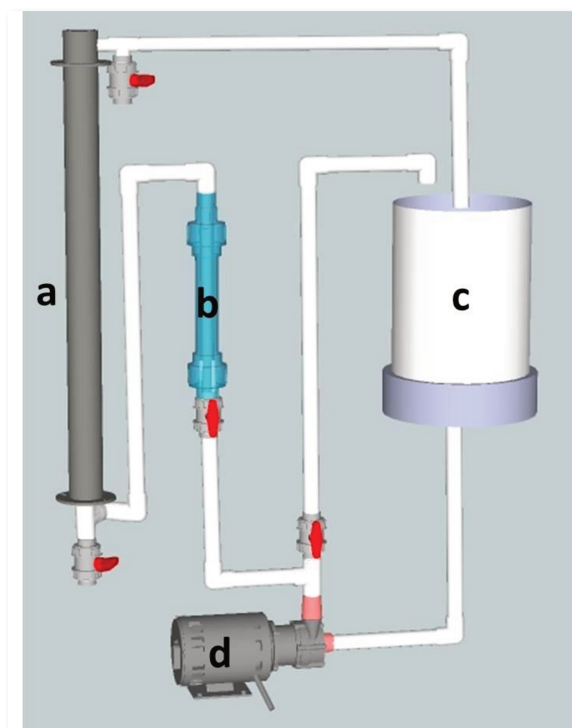


Figura 4.3 – Aparato experimental utilizado na conversão fotocatalítica do glicerol: (a) reator fotoquímico de titânio, (b) rotâmetro, (c) tanque de 20 L, (d) bomba de recirculação.

Tabela 4.1 – Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .

Código	Fatores	Níveis	
		(-)	(+)
H₂O₂ (1)	Concentração de H ₂ O ₂	100 mmol L ⁻¹	200 mmol L ⁻¹
TiO₂ (2)	Concentração de TiO ₂ P25	250 mg L ⁻¹	500 mg L ⁻¹
GLY (3)	Concentração inicial de glicerol	100 mmol L ⁻¹	200 mmol L ⁻¹

Tabela 4.2 – Planejamento fatorial 2^3 utilizado.

Experimento	Níveis dos fatores		
	H ₂ O ₂	TiO ₂	GLY
1	+	+	+
2	-	-	+
3	+	-	+
4	-	+	+
5	+	-	-
6	-	+	-
7	+	+	-
8	-	-	-

Os experimentos foram realizados pelo período de 5 horas, sendo que a cada hora uma alíquota da solução recirculante era coletada e analisada.

4.2.3 Procedimentos analíticos

As alíquotas foram diluídas em água destilada e em seguida 1 µL das amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás (Agilent 7890) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 5975C) operando por ionização por impacto de elétrons, e equipado com analisador de massa/carga quadrupolar e detector de elétrons multiplicadora. Utilizou-se modo de injeção *split* na razão de 30:1 mantendo-se o injetor a uma temperatura de 250 °C e 28,9 psi de pressão.

Foi utilizada uma coluna cromatográfica de polietileno glicol (SGE BP-20: 30 m x 250 µm x 0,25 µm) como fase estacionária e He a uma vazão de 3 mL min⁻¹ como gás de arraste. A corrida cromatográfica era baseada em um gradiente de temperatura de 100 °C até 220 °C a 40 °C min⁻¹, mantendo-se a temperatura final por mais 3 min.

As temperaturas empregadas no espectrômetro de massas foram: interface a 200 °C, fonte de íons a 230 °C e quadrupolo a 150 °C. Em todas as

análises utilizou-se o espectrômetro no modo *scan* de 30 a 350 m/z. Um cromatograma típico obtido para a separação dos produtos de oxidação do glicerol é mostrado na Figura 4.4.

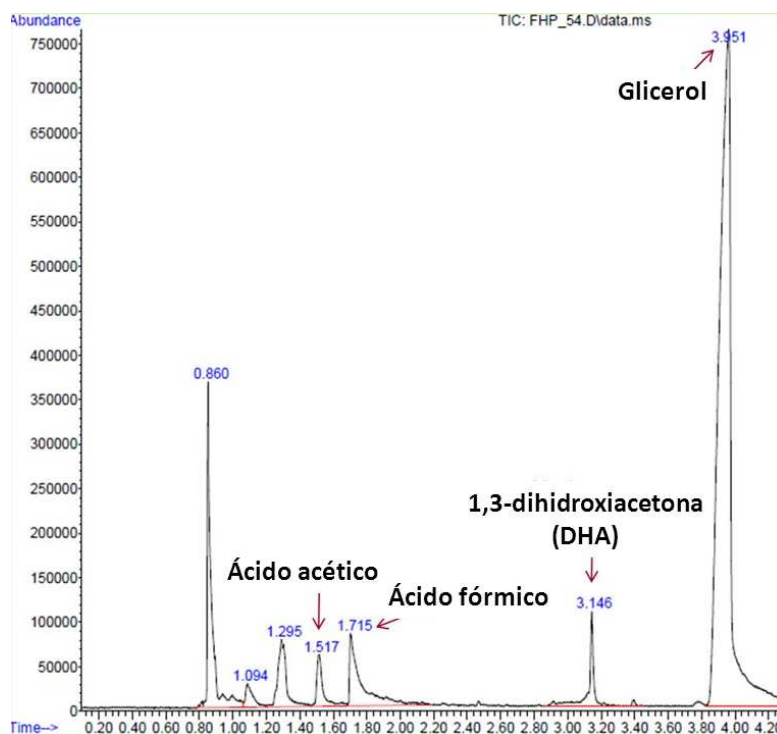


Figura 4. 4 - Cromatograma típico obtido para a separação dos produtos de oxidação do glicerol.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização dos oito ensaios previstos no planejamento fatorial 2^3 verificou-se a presença do glicerol (GLY) remanescente em todas as alíquotas, assim como a formação de alguns intermediários de degradação, dentre os quais se pôde identificar, através dos espectros de massa, a 1,3-dihidroxiacetona (DHA), o ácido fórmico (FA) e o ácido acético (HOAc). As concentrações de cada um destes componentes foram determinadas a cada hora para todos os testes e os resultados são mostrados na Figura 4.5.

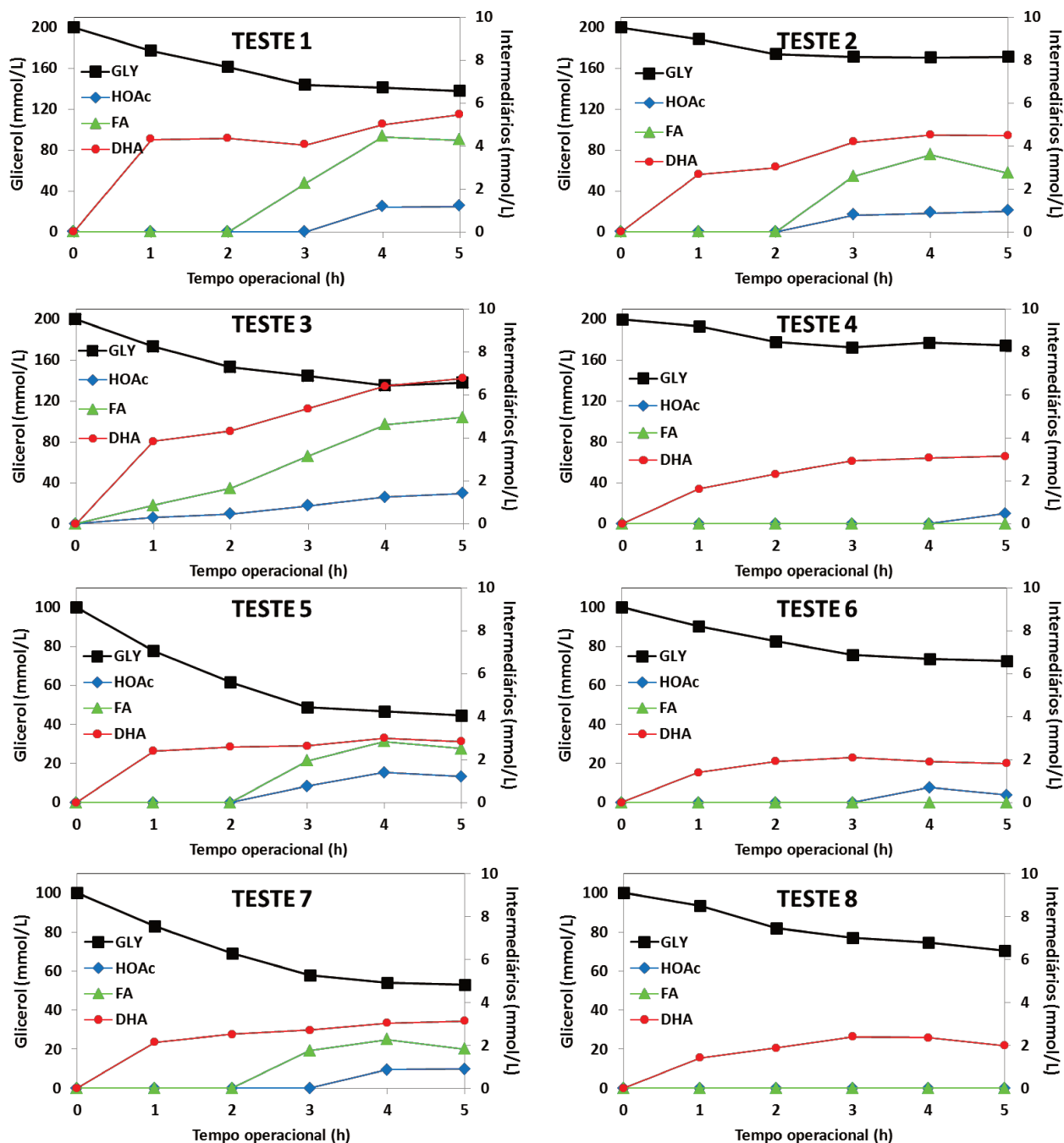


Figura 4.5 – Concentrações das substâncias glicerol (GLY), ácido acético (HOAc), ácido fórmico (FA) e 1,3-dihidroxiacetona (DHA) de acordo com o tempo operacional. Condições dos testes descritas na Tabela 4.2.

Como se pode observar nos gráficos o perfil de geração dos

intermediários não é intermitente, ou seja, ao ser formado o intermediário tende a sofrer pouca ou nenhuma degradação mantendo sua concentração praticamente constante até o final do experimento. Considerando esta avaliação, os resultados do planejamento fatorial realizado são apresentados na Tabela 4.3 considerando o valor final da concentração do glicerol e de cada intermediário após 5 horas de experimento.

Tabela 4.3 – Planejamento fatorial 2^3 depois de 5 h de experimento.

Testes	Níveis dos fatores			GLY oxidado (%)	Seletividade para os produtos conhecidos (%)		
	H ₂ O ₂	TiO ₂	GLY		HOAc	FA	DHA
1	+	+	+	25,0	1,9	6,8	8,7
2	-	-	+	13,2	3,4	9,4	15,5
3	+	-	+	27,6	2,3	7,9	10,8
4	-	+	+	11,2	1,8	0	12,2
5	+	-	-	51,8	2,2	4,5	5,1
6	-	+	-	21,6	1,3	0	6,6
7	+	+	-	43,1	1,9	3,9	6,6
8	-	-	-	24,7	0	0	6,7

Os efeitos de cada fator foram calculados para as respostas referentes à porcentagem de GLY oxidado e a seletividade na formação de DHA e os valores estão apresentados na Tabela 4.4.

Ao se analisar todos os dados apresentados simultaneamente é nítida a pequena contribuição do TiO₂ tanto na conversão global do glicerol como na seletividade do DHA. Esta informação pode ser facilmente observada comparando-se os gráficos dos testes 1 e 3, 2 e 4, 5 e 7, 6 e 8 da Figura 4.5, os quais diferem em cada par somente na concentração de TiO₂ empregada, sem notar-se mudança significativa no perfil de oxidação do glicerol. Na Tabela 4.4 isto é confirmado, pois este é o efeito (2) menos significativo independentemente da resposta avaliada. Tal fato pode ser melhor avaliado graficamente nas Figuras 4.6 e 4.7.

Tabela 4.4 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela 4.3.

Fatores	GLY oxidado (%)	Seletividade DHA (%)
Média	27,3	9,0
1	19,2	-2,5
2	-4,1	-1,0
3	-16,0	5,6
12	-1,6	0,7
13	-5,1	-1,7
23	1,8	-1,7
123	1,2	-0,1

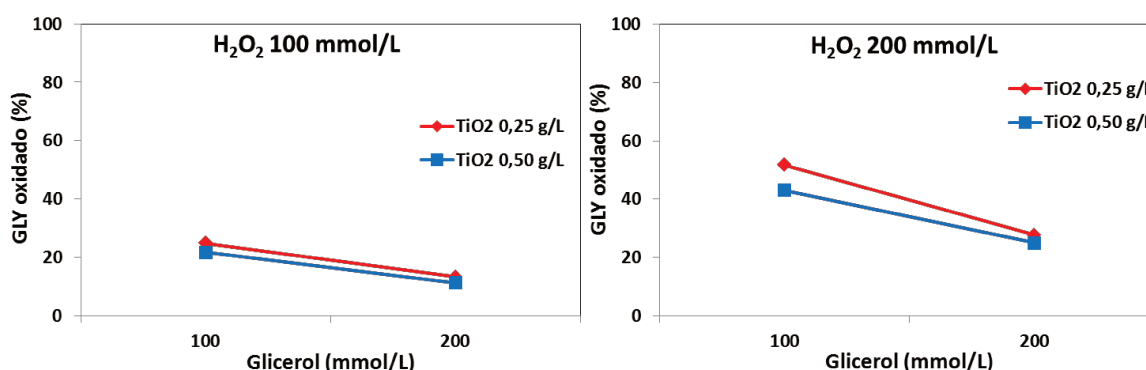


Figura 4.6 – Variação da porcentagem de oxidação do glicerol para os diferentes fatores e níveis estudados.

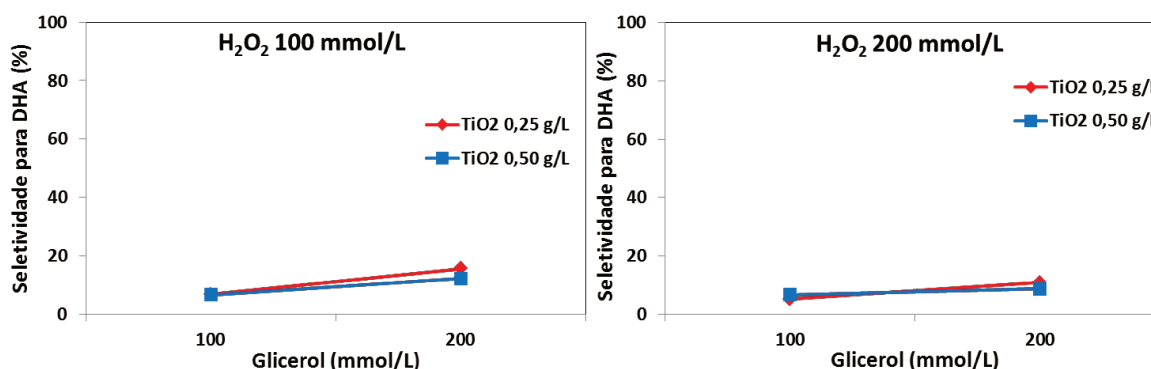


Figura 4.7 – Variação da seletividade para a DHA para os diferentes fatores e níveis estudados.

A concentração de peróxido (1) foi o efeito mais significativo na

oxidação do glicerol de modo que um aumento na concentração de H_2O_2 de 100 mmol L^{-1} para 200 mmol L^{-1} foi responsável por um aumento de aproximadamente 20% na porcentagem de oxidação do glicerol. Já para a seletividade na formação de DHA este mesmo aumento na concentração do H_2O_2 representa um decréscimo de 2,5% na seletividade.

Quanto à influência da concentração inicial do glicerol (3) observou-se que um aumento de 100 mmol L^{-1} para 200 mmol L^{-1} diminuiu em aproximadamente 16% a oxidação deste composto. Na seletividade do DHA este foi o fator mais significativo, responsável pelo aumento de 5,6% na seletividade.

Não se observou efeitos de sinergia significativos independentemente da resposta avaliada, com exceção do efeito (13) entre concentração de H_2O_2 e concentração inicial de glicerol, o qual causou uma diminuição na oxidação do glicerol em 5,1% quando aumentada as concentrações iniciais de H_2O_2 e glicerol de 100 mmol L^{-1} para 200 mmol L^{-1} .

Deste modo, futuros estudos de otimização poderiam ser realizados aumentando-se a relação peróxido:glicerol se o objetivo for degradação do glicerol para descarte ou diminuindo esta relação se o intuito for a produção do intermediário DHA.

4.4. CONCLUSÕES

O estudo apresentado neste capítulo mostra que é possível utilizar a fotocatalise heterogênea não somente para a degradação de contaminantes, mas também na geração de outros compostos de interesse através da oxidação parcial de compostos como o glicerol.

O TiO_2 apresentou pouca influência nas reações independentemente da resposta avaliada, oxidação do glicerol ou seletividade na formação da DHA, o que demonstrou que o POA principal envolvido nas reações com o glicerol é o UV/ H_2O_2 .

A concentração de peróxido empregada foi o fator mais significativo para a oxidação do glicerol, enquanto que a concentração inicial de glicerol foi o fator mais importante no aumento da seletividade para a formação da DHA. Tais informações demonstram que quando se usa POA objetivando a formação de uma substância de alto valor agregado, a relação matéria-prima:oxidante deve ser otimizada de modo que a geração de radicais hidroxila seja suficiente para oxidar parcialmente a molécula inicial sem degradar o intermediário de interesse até moléculas menores, ou até a completa mineralização a CO₂ e água.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

5. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho apresentou de forma bastante direta a avaliação de três diferentes sistemas fotocatalíticos, variando-se as dimensões, fontes de radiação, tipo de fotocatalisador, modo de aplicação do fotocatalisador, substância teste inicial e finalidade do processo fotocatalítico.

O capítulo 3 tratou do uso da fotocatalise com a finalidade de degradação de contaminantes ambientais. Na degradação de fenol usando um reator em batelada com recirculação o processo desenvolvido mostrou-se eficiente no tratamento de águas contaminadas com fenol, quando empregados o catalisador universal TiO_2 P25 apresentando-se o ZnO como uma alternativa também viável. Neste estudo foi possível também verificar a ocorrência de diferentes mecanismos de degradação para cada sólido empregado pela observação dos diferentes perfis de geração e consumo dos intermediários durante o experimento.

Os experimentos usando o reator solar CPC mostraram que é possível utilizar esta técnica para degradar antibióticos em concentrações similares as encontradas nos corpos de água ou efluentes domésticos pós-tratamento convencional. Uso da radiação solar é considerado uma tendência e vem merecendo atenção especial de diversos grupos de pesquisa. Aliado a fotocatalise heterogênea com fotocatalisador suportado, este processo pode ser efetivamente implementado em maiores escalas, uma vez que dispensa o uso de reagentes auxiliares, manutenção e consumo energético de lâmpadas.

O planejamento fatorial realizado no capítulo 4 mostrou que dependendo da finalidade da oxidação fotocatalítica de uma substância, degradação visando descontaminação ou geração de compostos de alto valor agregado, pode-se trabalhar com os mesmos insumos e equipamentos, porém sob condições diferentes favorecendo um ou outro processo, o que atesta a versatilidade desta técnica. Deste modo, futuros estudos de otimização poderiam ser realizados aumentando-se a relação peróxido:glicerol se o objetivo for degradação do

glicerol para descarte ou diminuindo esta relação se o intuito for a produção do intermediário DHA.

Todos os resultados aqui apresentados podem auxiliar como orientação inicial para futuros testes em escala piloto, fornecendo informações básicas que podem economizar tempo e recursos financeiros no planejamento de sistemas em maior escala.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLÁN, M. N., GIMÉNEZ, J., ESPULGAS, S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catalysis Today*, v.144, p.131-136, 2009.

ABELSON, P. H. Groundwater contamination. *Science*, 224:1, 1984.

AEMET, Agência Estatal de Meteorologia da Espanha. [www.http://www.aemet.es/es/eltiempo/observacion/radiacionuv/estaciones/graf?ri=/web/eltiempo/observacion/radiacionuv/graficos/uvi/madrid_uvi](http://www.aemet.es/es/eltiempo/observacion/radiacionuv/estaciones/graf?ri=/web/eltiempo/observacion/radiacionuv/graficos/uvi/madrid_uvi), Acessado em 18/11/2009.

AIROLDI, C., FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Quim. Nova*, v.27, p.84-88, 2000.

AKYOL, A., BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic performance of ZnO coated tubular reactor, *J. Hazard. Mater.*, v.180, p.466-473, 2010,.

ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Doutorado)

ALBERICI, R. M., JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal., B*, v.14, p.55-68, 1997.

AUGUGLIARO, V., HAMED EL NAZER, H. A., LODDO, V., MELE, A., PALMISANO, G., PALMISANO, L., YURDAKAL, S. Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions. *Catalysis Today*, v.151, p.21-28, 2010.

BAPTISTUCCI, CINTIA BARDAUIL. Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012. 113p. Dissertação (Mestrado).

BATISTA, A. P. L., CARVALHO, H. W. P., LUZ, G. H. P., MARTINS, P. F. Q., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L. C. A. Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue. *Environ. Chem. Lett.*, v.8, p.63-67, 2010.

BAUER, R. HEKMAT, D. Development of a transient segregated mathematical model of the semicontinuous microbial production process of dihydroxyacetone. *Biotechnol. Prog.*, v.22, p.278-284, 2006.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v.26, n.4, p.523-530, 2003.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Testes e Ensaios com Motores e Veículos. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/rede_brasileira_tecnologia/testes_ensaios_com_motores_e_veiculos.htm>. Acesso em: 12 fev. 2013.

BROWNSON, J. R. S.; LEE, T. J.; ANDERSON, M. A. Surface re-esterification and photo sintering of titania xerogel thin films. *Chem. Mater.*, v.17, p.3025-3030, 2005.

BURNETT, M. N., JOHNSON, C. K. ORTEP III: Oak ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, *Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895*, 1996.

CANDAL, R. J., RODRÍGUEZ, J., COLÓN, G. GELOVER, S. SANTOS, E. V. Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis, Em Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogênea, Blesa, M., Ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 7, 2001b.

CANDAL, R. J., BILMES, S. A., BLESÁ, M. A. Semicondutores com actividad fotocatalítica, Em Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogênea, Blesa, M., Ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 4, 2001a.

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, v.29, n.5, p.983-989, 2006.

CHEN, L. C., HUANG, C. M., HSIAO, M. C., TSAI, F. R. Mixture design optimization of the composition of S, C, SnO₂-codoped TiO₂ for degradation of phenol under visible light, *Chem. Eng. J.*, v.165, p.482-489, 2010.

DASKALAKI, V. M., KONARIDES, D. I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*, v.144, p.75-80, 2009.

DESU, S. B. Ultra-thin TiO₂ films by a novel method. *Mater. Sci. Eng., B*, v.13, p.299-303, 1992.

DUARTE, E. T. F., XAVIER, T. P., SOUZA, D. R., MIRANDA, J.A., MACHADO, A. E. H., JUNG, C., OLIVEIRA, L., SATTTLER, C. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC ("Compound Parabolic Concentrator"). *Monatshefte für Chemie*, v.137, p.647-655, 2006.

ELMOLLA, E. S., CHAUDHURI, M. Effect of Fenton operating consitions on the performance of the combined Fenton-SBR process for antiniotic wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.* V.173, p.445-449, 2010.

FARRERAS, J. G., CURCÓ, D. Modelos cinéticos y de radiación em sistemas fotocatalíticos, En Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, Blesa, M., Ed.; *Red CYTED VIII-G*, cap. 9, 2001.

FU, X., ZELTNER, W. A., ANDERSON, M. A. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. *Appl. Catal., B.*, v.6, p.209-224, 1995.

GÁLVEZ, J. B. *et al.*, Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 11, 2001.

GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H., HUSSEIN, M. Z., ZAINAL, Z. Photocatalytic removal of 2,4,6-trichlorophenol from water exploiting commercial ZnO powder, *Desalization*, V.263, p.176-182, 2010.

GUARDABASSI, L., WONG, D. M. A. L., DALSGAARD, A. *Water Res.*, v.36, p.1955, 2002.

GUILLARD, C., BEAUGIRAUD, B., DUTRIZ, C., HERRMANN, J., JAFFREZIC, H., JAFFREZIC-REAULT, N., LACROIC, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods. *Appl. Catal., B*, v.39, p.331-342, 2002.

HA, H. Y.; ANDERSON, M. A. Photocatalytic degradation of formic acid in metal-supported titania. *J. Environ. Eng.*, v.122, p.217-221, 1996.

HOSSEINI, S. N., BORGHEI, S. M., VOSSOUGH, M., TAGHAVINIA, N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.74, p.53-62, 2007.

HOU, Y., WANG, X., WU, L., DING, Z., FU, X. Efficient decomposition of benzene over a β -Ga₂O₃ photocatalyst under ambient conditions. *Environ. Sci. Technol.*, v.40, p.5799-5803, 2006.

HU, W., LOWRY, B., VARMA, A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt-Bi/C catalyst. *Appl. Catalysis B: Environ.*, v.106, p.123-132, 2011.

HUANG, Y. H., HUANG, Y. J. TSAI, H. C., CHEN, H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process, *J. Taiwan*

Inst. Chem. Eng., v.41, p.699-704, 2010.

HUBER, M. M., GOBEL, A., JOSS, A., HERMANN, N., LOFFLER, D., MCARDELL, C. S., RIED, A., SIEGRIST, H., TERNES, T. A., GUNTER, U. V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science & Technology*, v.39, n.11, p.4290-4299, 2005.

IVES, K. J. Man's control of water quality. In: "Chemical control of the human environment" - *International Symposium*, p.389-401, Johannesburg, 1969.

JORGENSEN, S. E., HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. *Chemosphere*, v.7, n.7, p.691-699, 2000.

KARUNAKARAN, C., DHANALAKSMI, R., GOMATHISANKAR, P., MANIKANDAN, G. Enhanced Phenol-Photodegradation by Particulate Semiconductor Mixtures: Interparticle Electron-Jump. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, n.1-3, p.799-806, 2010.

KESHMIRI, M., MOHSENI, M., TROCZYNSKI, T. Development of a novel TiO₂ sol-gel derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. *Appl. Catal. B*, v.53, p.209-219, 2004.

KIM, J., GONZALEZ-MARTIN, A., MCKENZIE, S., KUCERA, S. Development of photocatalytic systems for commercial applications, Abstracts - The Sixth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, p. 94, Niagara Falls, Ontário, Canadá, 2001.

KONDO, M. M., JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Res.*, v.25, p.823-827, 1991.

KONDO, M. M., ORLANDA, J. F. F., FERREIRA, M. G. A. B., GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Quím. Nova*, v.26, p.133-135, 2003.

KRISHNAKUMAR, B., SWAMINATHAN, M. Solar photocatalytic degradation of Acid Black 1 with ZnO, *Indian J. Chem.*, v.49a, p.1035-1040, 2010.

LEPORE, G. P., PERSAUD, L., LANGFORD, C. H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel. *J. Photochem. Photobiol., A*, v.98, p.103-111, 1996.

LI, G., WU, J., ZHANG, X., GE, J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with TiO₂ modified β -PbO₂ electrodes. *Wat. Res.*, v.40, p.213-220, 2006.

LOCATELLI, M. A. F., SODRÉ, F. F., JARDIM, W. F. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Arch. Environ Contam Toxicol*, v.60, p.385-393, 2001.

LU, M.; CHEN, J.; CHANG, K. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. *Chemosphere*, v.3, p.617-627, 1999.

MARONEZE, CAMILA MARCHETTI. SiO₂/TiO₂/Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese (Doutorado)

MCKEON, D. M., CALABRESE, J. P., BISSONNETTE, G. K. *Water Res.* v.29, p.1902, 1995.

MIKULA, M., BREZOVÁ, V., CEPPAN, M., PACH, L., KARPINSKY, L. Comparison of photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ and P25 TiO₂ particles supported on commercial fibreglass fabric. *J. Mater. Sci. Letters*, v.14, p.615-616, 1995.

MOHAMMADI, M. R., FRAY, D. J. Semiconductor TiO₂-Ga₂O₃ thin film gas sensors derived from particulate sol-gel route. *Acta Mater.*, v.55, p.4455-4466, 2007a.

MOHAMMADI, M. R., GHORBANI, M., CORDERO-CABRERA, M. C., FRAY, D. J. Preparation and characterization of nanostructural TiO₂-Ga₂O₃ binary oxides with high surface area derived from particulate sol-gel route. *J. Mater. Sci.*, v.42, p.4976-4986, 2007b.

MOTA, ANDRÉ LUÍS NOVAIS. *Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo*. Natal: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005. 99p. Dissertação (Mestrado).

MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., CONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quím. Nova*, v.32, n.3, p.639-648, 2009.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* v.30, p.545-610, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO_2 e luz solar. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995. Tese (Doutorado).

OHTANI, B., ZHANG, S., NISHIMOTO, S., KAGIYA, T. Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium (IV) oxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.88, p.1049-1053, 1992.

OLIVEIRA, H. G., NERY, D. C., LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO_2 electrodes, *Appl. Catal. B Environ*, v.93, p.205-211, 2010.

OSRAM. Disponível em: <<http://www.osram.com.br>>. Acesso em: 15 jun. 2009.

OTERO, J. L., MESTORINO, N., ERRECALDE, J. O. Enrofloxacin: Una Fluoroquinolona de Uso Exclusivo en Veterinaria. Parte I: Química, Mecanismo de Acción, Actividad Antimicrobiana y Resistencia Bacteriana. *Analecta Veterinaria*, v.21, n1, p.31-41, 2000.

PAGLIARO, M., ROSSI, M. The Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material. Cambridge: RSC Publishing, 2008, 59p.

PARIDA, K. M., PRADHAN, A. C. Fe/meso- Al_2O_3 : An efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive-degradation of phenol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.49, p.8310-8318, 2010.

PASCHOALINO, F. C. S., PASCHOALINO, M. P., JORDÃO, E., JARDIM, W. F. Evaluation of TiO_2 , ZnO , CuO and Ga_2O_3 on the Photocatalytic Degradation of Phenol Using an Annular-Flow Photocatalytic Reactor. *Open Journal of Physical Chemistry*, v.2, n.3, p.135-140, 2012.

PASCHOALINO, M. P., KIWI, J., JARDIM, W. F. Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO_2 , *Appl. Catal. B. Environ.*, v.68, p.68-73, 2006.

POZZO, R. L., BALTANÁS, M. A., CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catal. Today*, v.39, p.219-231, 1997.

RICHARDSON, D. D., TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.*, v.83, p.4614, 2001.

RODRÍGUEZ, J., PARAGUAY-DELGADO, F., LÓPEZ, A., ALARCÓN, J., ESTRADA, W. Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for

photocatalytic disinfection of contaminated water, *Thin Solid Films*, v.519, p.729-735, 2010.

SAKTHIVEL, S., SHANKAR, M. V., PALANICHAMY, M., ARABINDOO, B., BAHNEMANN, D. W., MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Res.*, v.38, p.3001-3008, 2004.

SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TiO₂ em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol. *Quim. Nova*, v.29, p.251-255, 2006.

SHUKLA, P., FATIMAH, I., WANG, S., ANG, H. M., TADÉ, M. O. Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidize phenolic contaminants in wastewater, *Catal. Today*, v.157, p.410-414, 2010.

SILVA, V. P.; PASCHOALINO, M. P.; GONÇALVES, M. C.; FELISBERTI, M. I.; JARDIM, W. F.; YOSHIDA, I. V. P. Silicone rubbers filled with TiO₂: characterization and photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.*, v.113, p.395-400, 2009.

SINHA, G., GANGULI, D., CHAUDHURI, S. Crystallization and optical properties of finite sized β -Ga₂O₃ in sol-gel derived Ga₂O₃:SiO₂ nanocomposites. *J. Phys.: Condens. Matter*, v.18, p.11167-11176, 2006.

SPURR, R. A., MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Anal. Chem.*, v.29, p.760-762, 1957.

STANGAR, U. L.; CERNIGOJ, U.; TREBSE, P.; MAVER, K.; GROSS, S. Photocatalytic TiO₂ coatings: Effect of substrate and template. *Monatshefte für Chemie*, v.137, p.647-655, 2006.

STUMPF, M., TERNES, T. A., WILKEN, R., RODRIGUES, S. V., BAUMANN, W., *Sci.Total Environ.* v.225, n.135, 1999.

SUBRAMANIAN, M., KANNAN, A. Photocatalytic Degradation of Phenol in a Rotating Annular Reactor, *Chemical Engineering Science*, v.65, n.9, p.2727-2740, 2010.

TEIXEIRA, CLÁUDIA P. A. B. *Destrução de compostos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea*. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 88p. Dissertação (Mestrado).

TERNES, T. A. *Water Res.* v.32, n.3245, 1998.

TERNES, T. A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R.-D., SERVOS, M., *Sci. Total Environ.* v.225, n.81, 1999.

TRUNG, T.; HA, C. One-component solution system to prepare nanometric anatase TiO₂. *Matter. Sci. Eng., C*, v.24, p.19-22, 2004.

VELASCO, L. F., TSYNTSARSKI, B., PETROVA, B., BUDINOVA, T., PETROV, N. Carbon Foams as Catalyst Supports for Phenol Photodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, v.184, n.1-3, p.843-848, 2010.

WANG, C.; GROENZIN, H.; SCHULZ, M. J. Surface characterization of nanoscale TiO₂ film by sum frequency generation using methanol as a molecular probe. *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.265-272, 2004.

WITTE, B. D., LANGENHOVE, H. V., HEMELSOET, K., DEMEESTERE, K., WISPELAERE, P. D., SPEYBROECK, V. V., DEWULF, J. Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation. *Chemosphere*, v.76, p.683-698, 2009.

YEGER, M. C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. TiO₂ and ZnO thin film formation on glass. *AWT98 – Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Milano, v.907, 1998.

ZHANG, H., CHEN, Y., FU, L., MA, J. Synthesis, Thermal Stability, and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline Gallium Nitride via the Reaction of Ga₂O₃ and NH₄Cl at low temperature, *J. Alloys Compd.*, v 499, p.269-272, 2010.

ZHAO, B., ZHANG, P. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with β -Ga₂O₃ wide bandgap photocatalyst, *Catal. Commun.*, v.10, p.1184-1187, 2009.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-325, 1998.