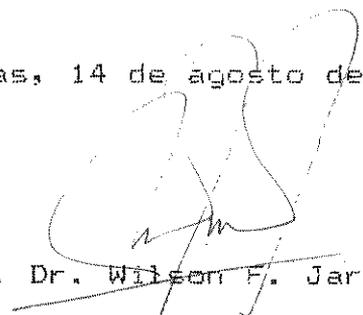


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Márcia Matiko Kondo Takiyama e aprovado pela comissão julgadora".

Campinas, 14 de agosto de 1990.


Prof. Dr. Wilson F. Jardim

FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
POR CATÁLISE HETEROGÊNEA

TESE DE MESTRADO

Márcia Matiko Kondo Takiyama

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Agosto

1990

Dedico esta à pessoa que tenho
o maior carinho, o Pim.

AGRADECIMENTOS

A minha avó, por ter cuidado de mim.

A minha irmã, Emika e seu marido Valdemar, e aos meus tios Takuo e Yaeko, por terem me acolhido em suas casas.

Ao Tuti por me orientar e por ser ele meu maior incentivador.

Aos meus amigos de laboratório Marco, Tuca, Jarbas, Ivo e a Luca pelo carinho e apoio.

Aos professores Marco Aurélio De Paoli, Fernando Galembeck, Nivaldo Baccan e Nelson Duran por terem cedido equipamentos para o desenvolvimento da tese.

A FAPESP (proc. 86/1375-9), ao CNPq e à UNICAMP pelo suporte financeiro.

A Iara pela reprodução e encadernação da tese.

A Dena, Célio, Lori, Volnei, Paulo, Adriana, Beth, Vera, Márcia e a outros amigos que por ventura me esqueci...

RESUMO

FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR CATÁLISE HETEROGÊNEA

Autora: Márcia Matiko Kondo Takiyama

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

A fotodegradação do clorofórmio (CHCl_3) e de outros compostos orgânicos em presença do catalisador TiO_2 e irradiação UV foi monitorada em laboratório e em condições naturais (luz solar).

A atividade catalítica do óxido de titânio (anatase) na oxidação de compostos orgânicos foi melhorada através da incorporação de 1% (p/p) de prata em sua superfície. Utilizando-se uma suspensão 0,1% (p/v) deste como catalisador combinada com 200 mg.l^{-1} de clorofórmio, verificou-se que 44% do composto originalmente presente haviam sido fotodegradados sob condições artificiais. Quando a fotodegradação foi realizada em presença do óxido puro, somente 35% do clorofórmio em solução foram degradados. Observou-se também um decréscimo na eficiência quântica do processo com a reutilização do catalisador. Este fenômeno ocorreu em menor escala no caso do TiO_2 incorporado com prata. A fotodegradação deste composto em sistemas aquáticos naturais também foi estudada.

Na fotodegradação da uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), utilizando-se uma suspensão contendo o semicondutor puro e 100 mg.l^{-1} do composto orgânico, a degradação foi de 12% após 12 minutos. Empregando-se o óxido incorporado com prata este valor atingiu 83%.

ABSTRACT

PHOTODEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY HETEROGENIC CATALYSIS

Author: Márcia Matiko Kondo Takiyama

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

The degradation of chloroform (CHCl_3) and other organic compounds using UV irradiation and TiO_2 as a catalyst was investigated in laboratory and under natural conditions (solar light).

It has been shown that the catalytic activity of the TiO_2 can be increased by loading silver, in a proportion of 1% (w/w), onto the oxide surface. In a solution containing 200 mg.l^{-1} of chloroform, the photodegradation achieved using the Ag-loaded oxide was 44% comparing to the 35% obtained using the pure (unloaded) oxide. Upon reuse, a decrease in the quantum efficiency was observed in both oxides, but to a lesser extent to the Ag-loaded TiO_2 . The photodegradation of this compound was investigated yet in natural aquatic systems.

In the photodegradation of urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), using a suspension containing the pure semiconductor and 100 mg.l^{-1} of the organic compound, the degradation achieved 12% after 12 min, while in the utilization of the Ag-loaded TiO_2 this value increased to 83%.

ÍNDICE:

CAPÍTULO I: Introdução.....	1
I.1 - A água potável.....	2
I.2 - Conceitos de fotoquímica.....	9
I.3 - Semicondutores catalisadores.....	14
I.4 - Metas do presente trabalho.....	21
CAPÍTULO II: Parte Experimental.....	22
II.1 - Reagentes e soluções.....	23
II.1.a - Soluções aquosas dos compostos submetidos à irradiação.....	23
II.1.b - Catalisadores heterogêneos (semicondutores).....	24
II.1.c - Tampões de pH.....	24
II.1.d - Solução estoque.....	25
II.1.e - Outros reagentes.....	25
II.1.f - Incorporação de prata ao TiO ₂	26
II.1.g - Amostras de águas naturais.....	26
II.2 - Fotodegradação sob condições de laboratório.....	28
II.3 - Fotodegradação sob condições naturais.....	29
II.4 - Condições experimentais.....	32
II.5 - Métodos.....	33
II.5.a - Potenciometria.....	33
II.5.b - Método FIA-condutométrico para determinação do CO ₂	34
II.6 - Equipamentos e acessórios.....	36

CAPÍTULO III: Resultados e Discussão.....	37
III.1 - A otimização de alguns parâmetros na fotodegradação..	38
III.1.a - Atividade catalítica das formas alotrópicas anatase e rutilo.....	38
III.1.b - Estudo comparativo na eficiência de fotode- gradação entre as fontes de UV natural e artificial.....	40
III.1.c - Incorporação de prata ao TiO ₂	42
III.1.d - Variação na concentração do clorofórmio (CHCl ₃)..	45
III.1.e - Variação na concentração do óxido.....	46
III.1.f - Controle do pH.....	47
III.1.g - Monitoramento simultâneo dos produtos da fotodegradação do CHCl ₃	48
III.1.h - Reutilização do catalisador.....	52
III.2 - Degradação do clorofórmio em amostras de águas naturais.....	55
III.3 - Fotodegradação do clorofórmio em uma superfície contendo o catalisador suportado (reator de fluxo laminar).....	60
III.4 - Fotodegradação de outros compostos orgânicos.....	62
III.4.a - Fotodegradação do tetracloreto de carbono (CCl ₄) e do diclorometano (CH ₂ Cl ₂).....	62
III.4.b - Fotodegradação da uréia ((NH ₂) ₂ CO).....	64
III.4.c - Tentativa de fotodegradação do ácido 2,4-diclo- rofenoxiacético (2,4-D) e do pentaclorofenol (PCP).....	66
III.5 - Velocidade de reação.....	68

CAPÍTULO IV: Conclusão.....71

CAPÍTULO V: Referências.....76

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - A água potável:

A massa total de água contida na hidrosfera é de aproximadamente 17×10^{23} g, distribuídos entre os oceanos, as águas de hidratação da litosfera, as geleiras, os lagos, os rios e a atmosfera. O ciclo da água está esquematicamente apresentado na figura 1 (Garrels et alii, 1975).

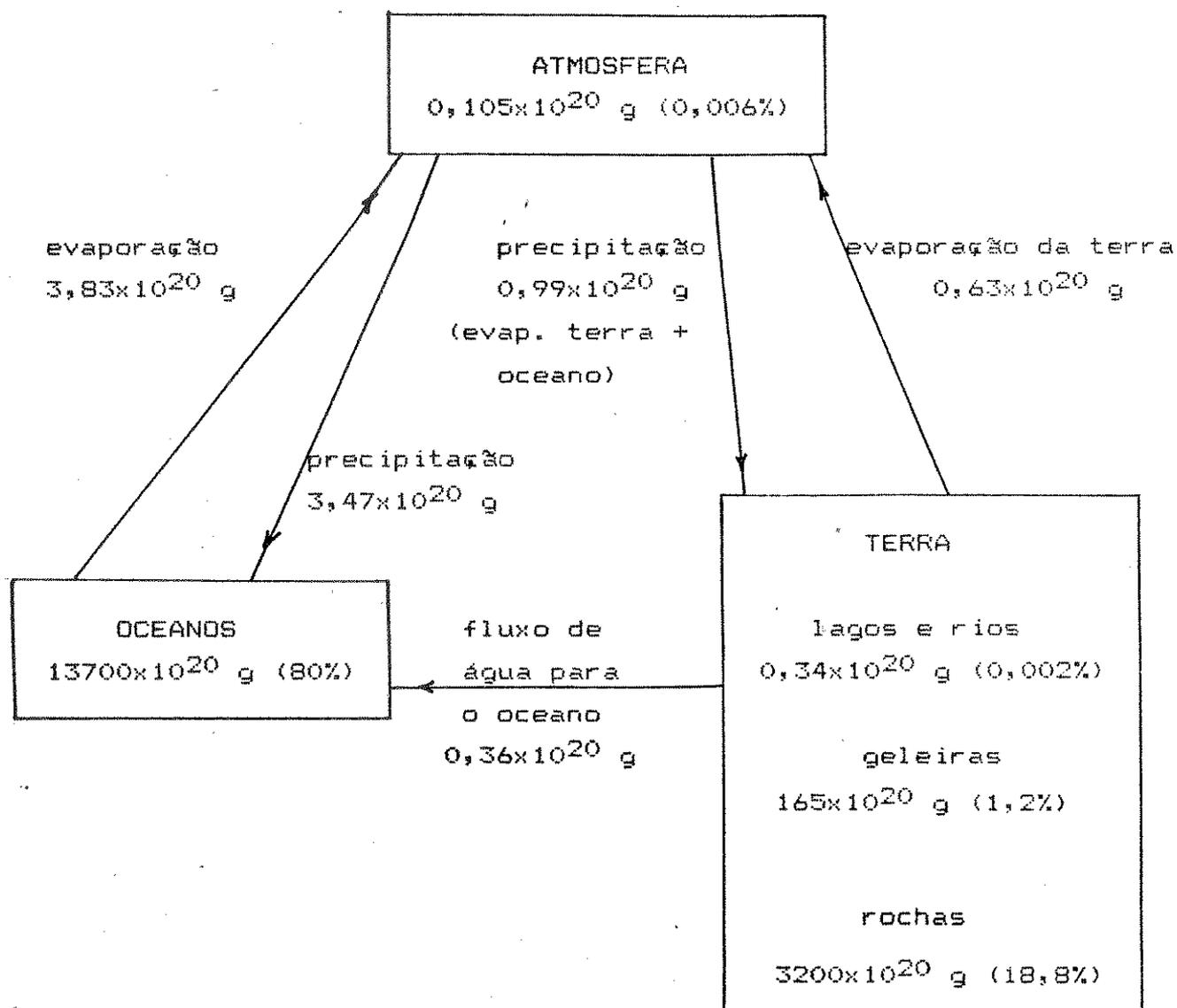


FIGURA 1: ciclo da água.

Este ciclo tem se mantido basicamente imutável nos últimos 3,4 bilhões de anos. Embora os processos atuais ainda sejam os mesmos desde o aparecimento da vida no planeta, o homem vem modificando qualitativamente este ciclo global. Nos últimos 100 anos, em especial, estas modificações nas características físico-químicas e biológicas da água têm sido bastante pronunciadas. Estas mudanças estão relacionadas com o crescimento populacional.

Em 1987, a população mundial era de 5 bilhões; e esta cifra continua a crescer. Durante a década de 80, o aumento foi de 842 milhões de habitantes e a projeção para a próxima década é de um aumento de 959 milhões de pessoas (Fox, 1990).

A população atual da América Latina é de aproximadamente 414 milhões de habitantes, o que corresponde a 8% da população mundial, aumentando 2,1% a cada ano. De acordo com Page (1990), a maior parte da população (72%) nesta região do continente americano vive na zona urbana.

Um resultado da urbanização é o aumento na concentração de esgotos domésticos que, mesmo tratados apropriadamente, retornem ao sistema hídrico superficial. Estes esgotos não tratados possuem vírus e bactérias patogênicas que são introduzidas no sistema aquático. Embora na maioria dos países desenvolvidos a quantidade de esgoto doméstico tratado tenha aumentado, há casos em que a concentração de coliformes fecais tem crescido. O Rio Sena, em Paris, é um exemplo que mostra esta tendência. Em meados da década de 20 eram encontrados 10 coliformes por 100 ml de água; esta concentração chegou a 500 coliformes por 100 ml em 1980 (Chapman, 1990). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados

Unidos (EPA) determinou que o valor máximo aceitável de coliformes presentes na água potável seja de 1 organismo por 100 ml de amostra, enquanto a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda a ausência total de organismos na água (Sayre, 1988).

Nos países em desenvolvimento, como no Brasil, a população e as indústrias crescem rapidamente, e com frequência mais rápido que as facilidades com que se implantam os sistemas de tratamento de águas residuárias. Deste modo, grande quantidade de esgoto doméstico e industrial não tratados são descartados nos sistemas aquáticos, principalmente nos rios, tornando as águas impróprias para o consumo humano.

Dos aproximadamente 3500 km³ de água utilizados por ano pelo ser humano, 2100 km³ de água são consumidos e 1400 km³ de esgotos voltam aos rios e outros corpos de águas (Belyaev, 1990). Assim sendo, é importante que o descarte dos efluentes seja feito prudentemente, e que resíduos industriais contendo altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos não sejam descartados diretamente em mananciais. Um tratamento eficiente destes efluentes pode amenizar a toxidez destes e manter o equilíbrio ecológico nos corpos receptores.

Uma vez que grande parte das águas utilizadas para consumo humano são captadas em corpos superficiais, um tratamento prévio se faz quase sempre necessário. Este tratamento visa atingir os critérios físico-químicos e biológicos de potabilidade.

Dentre os critérios físico-químicos é necessário que a água potável seja cristalina, inodora e sem gosto. Para tanto

processos como a floculação, filtração, adsorção e a oxidação são comumente empregados.

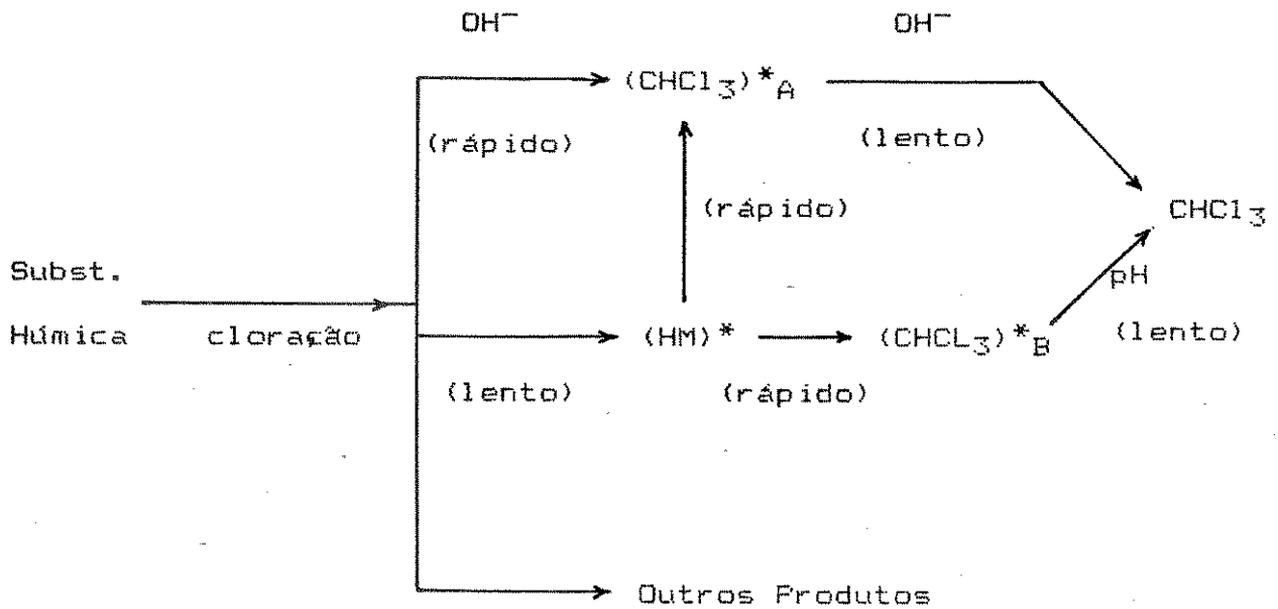
Para se atingir os critérios biológicos de potabilidade, ou seja, uma água livre de patogênicos, um tratamento de desinfecção é utilizado juntamente com os processos acima citados. Para esta finalidade, os métodos de desinfecção de águas comumente empregados são a cloração, a ozonização, a cloramina e o dióxido de cloro (Pontius, 1990). A utilização do ozônio vem aumentando nos últimos anos, principalmente nos países da Europa (Weber e Smith, 1986).

A cloração ainda é, o método mais econômico e eficaz de desinfecção de águas. Embora este processo seja comumente utilizado em muitos países, inclusive no Brasil, existe a possibilidade da formação de alguns compostos halogenados, sub-produtos da reação do cloro com as substâncias húmicas presentes nas águas superficiais (Tetlow e Hayes, 1988; El-Relaili e Weber, 1987). Os principais sub-produtos destes processos de desinfecção estão apresentados na tabela I.

TABELA I: Desinfectantes das águas e seus possíveis sub-produtos:

cloro	ozônio	cloramina	dióxido de cloro
clorofenóis	aldeídos	amônia	cloratos
ácidos haloacéticos	epóxidos		cloritos
haloacetoneitrilas	cetonas		
halocetonas	N-oxicompostos		
organocloraminas	nitroaminas		
trialometanos	ác. orgânicos		
	quinonas		
	peridrol		

Durante a cloração, os trialometanos (THM, do inglês trihalomethane) são formados em maior quantidade, seguido dos ácidos haloacéticos (Krasner et alii, 1989). Por sua vez, dentre os THM, o clorofórmio (CHCl_3) é o composto encontrado em maior quantidade (Krasner et alii, 1989; Scully et alii, 1988; Tan e Wang, 1987). Peters e colaboradores (1980) estudaram a formação de compostos halogenados durante a cloração de material húmico e propuseram dois possíveis caminhos de reação para a formação do clorofórmio (figura 2).



$(\text{CHCl}_3)^*_A$ e $(\text{CHCl}_3)^*_B$ são intermediários (grupo tricloroacetil).
 HM^* é o ácido húmico com um átomo de carbono ativo.

FIGURA 2: Possíveis caminhos da reação de formação do clorofórmio a partir das substâncias húmicas.

O clorofórmio possui propriedades cancerígenas comprovadas em animais de laboratório. Os estudos iniciais mostram que este composto se liga covalentemente ao DNA (Cotruvo, 1981).

A EPA estabeleceu em $0,10 \text{ mg.l}^{-1}$ a concentração máxima permitida em águas potáveis (MCL, do inglês maximum contaminant level) para os trihalometanos totais (TTHM). No Canadá, o limite máximo aceitável de TTHM foi estabelecido em $0,35 \text{ mg.l}^{-1}$, enquanto a Comunidade Económica Europeia recomenda o valor de $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ para TTHM. A OMS é a única entidade a estabelecer a concen-

tração máxima aceitável de clorofórmio, que é de $0,03 \text{ mg.l}^{-1}$ em águas potáveis (Sayre, 1988). Em São Paulo, a CETESB (Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Defesa do Meio Ambiente) recomenda que a concentração máxima do THM não ultrapasse $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Para se obter uma água livre destes sub-produtos da cloração, principalmente dos THM, existem basicamente três alternativas. A primeira consiste na utilização de um outro processo de desinfecção. Como visto anteriormente, mesmo outros desinfec-tantes podem formar sub-produtos indesejáveis e possuem um custo relativamente mais alto. Uma outra alternativa seria a remoção dos precursores dos THM, no caso as substâncias húmicas, antes da cloração. Algumas técnicas tais como o emprego da resina de troca iônica, do carvão ativado, de um processo de coagulação melhorado e também a ozonização vêm sendo utilizadas para tal fim. Final-mente, a última alternativa é baseada na remoção/destruição dos THM logo após sua formação.

Sob os pontos de vistas químico, econômico e ecotoxicológico, o processo ideal para remover/destruir qualquer contami-nante ou poluente orgânico é através da oxidação total, visto que os produtos finais são CO_2 e H_2O , substâncias ubíquas e não tóxi-cas. Em muitos casos a oxidação dos compostos orgânicos, embora termodinamicamente favoráveis, apresentam uma baixa velocidade de reação, ou seja, são cineticamente desfavoráveis (Weber e Smith, 1986). O emprego de oxidantes tais como o ozônio, o permanganato de potássio, o dióxido de cloro e a cloramina demandam grande quantidade de energia, acarretando num custo elevado.

Catalisadores podem ser utilizados para favorecer o processo oxidativo e torná-lo economicamente viável. A fotocatalise heterogênea apresenta-se como um dos processos mais promissores porque pode aliar a oxidação total dos compostos orgânicos com o baixo custo, utilizando a luz solar como fonte de radiação ultra-violeta (UV) (Matthews, 1987; Ollis, 1985).

1.2 - Conceitos de fotoquímica:

A fotoquímica compreende o estudo das transformações químicas em compostos ou elementos nos estados eletrônicos excitados. As reacões fotoquímicas são importantes na natureza, principalmente para a vida terrestre que depende, sobretudo, da reacão de formação de carboidratos através da fotossíntese (Wells, 1972; Cundall e Gilbert, 1970).

Em 1818, Grotthus e Draper enunciaram a primeira lei da fotoquímica: "somente a luz que foi absorvida por uma substância poderá ser efetiva na produção de uma modificação fotoquímica".

Com o desenvolvimento da química quântica, aparece no início deste século uma nova teoria formulada por Stark e Einstein: "uma molécula passa por uma mudança fotoquímica através da absorção de um único quantum de radiação".

Os primeiros trabalhos realizados em fotoquímica utilizavam o sol, que é uma fonte extremamente poderosa de radiação, não se tendo cuidado algum para selecionar uma região particular

do espectro. Atualmente os experimentos nesta área são mais cuidadosamente controlados através do emprego de lâmpadas especiais, que emitem uma faixa restrita de radiação eletromagnética (Wells, 1972).

Nos últimos 30 anos a fotoquímica orgânica vem sendo bastante investigada (Mill e Mabey, 1987), em estudos voltados para as reações envolvendo fotoreduções, fotodimerizações, fotoações e fotooxidações, entre outras (Fox, 1983).

Basicamente pode-se dividir as reações fotoquímicas em dois tipos: a direta e a indireta. Em reações de fotólise direta, certas substâncias, também chamadas cromóforos, absorvem energia ($h\nu$), passando do estado fundamental singlete (S_0) para outros níveis de energia. O primeiro estado excitado singlete (S_1), produto da absorção de fótons na região entre 200 e 350 nm, corresponde a uma energia suficiente para quebrar muitos tipos de ligações encontradas nos compostos orgânicos. O estado tripleto (T_1), embora seja um nível de energia menor que o S_1 , é responsável por muitos fotoprocessos devido ao seu maior tempo de vida (alguns milissegundos), suficiente para encontros bimoleculares (Mill e Mabey, 1987).

Alguns exemplos de compostos de ocorrência natural que sofrem este tipo de fotólise são os compostos contendo carbonilas, as riboflavinas, o triptofano, a tiamida e a vitamina B_{12} (Zafirliou et alii, 1984).

Existem também várias substâncias que absorvem pouca ou nenhuma luz incidente, mantendo assim sua integridade química (Mill e Mabey, 1987). Na fotólise indireta, a reação é iniciada

através da absorção de luz por outros cromóforos que não o substrato. Se o cromóforo for regenerado, fato que ocorre geralmente em processos de transferência de energia e em ciclos de oxidação-redução, este participa de um processo fotocatalítico. Caso este cromóforo sofra uma transformação irreversível numa fotólise direta, ocorre simultaneamente a fotólise indireta de outros substratos presentes (Zepp, 1987; Zafiriou et alii, 1984).

Em sistemas aquáticos naturais onde o ácido húmico está presente, observa-se com frequência a fotólise indireta. Os ácidos húmicos absorvem luz acima de 400 nm e formam provavelmente uma família de espécies no estado triplete, de estrutura desconhecida. A fotólise indireta ocorre pela transferência de energia do estado triplete para outros compostos químicos, ou pela formação de oxidantes que então reagem com outras substâncias mesmo na ausência de luz (Mill e Mabey, 1987).

As reações fotoquímicas podem ser induzidas e/ou promovidas por diferentes compostos orgânicos, chamados sensibilizadores, os quais podem atuar como fotoiniciadores, fotossensibilizadores ou sensibilizadores fotóticos.

Os fotoiniciadores são compostos que se excitam com a absorção de luz e se decompõem em radicais livres, os quais podem iniciar as reações secundárias (indiretas). Os fotossensibilizadores são compostos que se excitam pela absorção de luz e transferem sua energia de excitação para outra molécula ou para o oxigênio, formando o oxigênio singlete. A terceira classe de sensibilizadores, os fotóticos, são compostos que estendem a sensibilidade ótica de outros compostos à radiação, a uma faixa maior de

comprimento de onda (Rabek, 1982).

No estudo do mecanismo das reações fotoquímicas, o rendimento quântico é um dado fundamental e muito utilizado. Por exemplo, o rendimento quântico numa reação de fotólise direta:



é definido como:

$$\Phi = \frac{d[B]/dt}{I_a} = \frac{\text{nº de moléculas, radicais ou ions formados de B}}{\text{nº de quantuns absorvidos por A}}$$

De acordo com a segunda lei da fotoquímica, a soma de todos os n rendimentos quânticos dos n diferentes processos diretos não pode exceder a unidade. Assim sendo, quando $\Phi = 1$, todo quantun absorvido produz uma reação fotoquímica; quando $\Phi < 1$, existe a competição de outras reações, e quando $\Phi > 1$ significa a ocorrência de reações em cadeia (Rabek, 1982).

As reações de oxidação por radicais ou oxigênio singlete (1O_2) são processos importantes para muitos compostos orgânicos no ambiente aquático. Algumas substâncias sofrem fotooxidação direta como mostra a figura 3. Estas substâncias podem reagir quando no estado excitado, diretamente com o oxigênio, ou formar produtos radicalares que então reagem com o O_2 .

Indireta:



Direta:

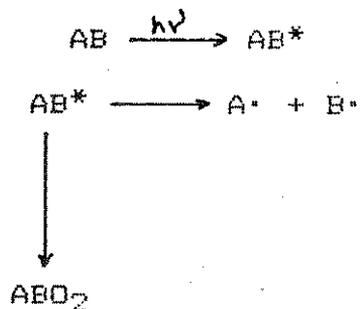


FIGURA 3: Caminhos para a fotooxidação de compostos orgânicos.

Além dos radicais de ocorrência natural, tais como o HO^{\cdot} , RO_2^{\cdot} e o 1O_2 , a fotooxidação dos compostos orgânicos pode ocorrer na presença de semicondutores, os quais agem como catalisadores deste tipo de reação (Mill e Mabey, 1987; Domenech e Costa, 1986; Darwent e Lepre, 1986).

I.3 - Semicondutores catalisadores:

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação sem participar da estequiometria da mesma. O catalisador proporciona um mecanismo alternativo, formando provavelmente compostos intermediários de mais baixa energia de ativação, para a formação dos produtos, sendo regenerado em um estágio posterior (Ciola, 1981).

As reações catalíticas podem ser classificadas de acordo com o número de fases do sistema. As reações onde o catalisador e o substrato formam uma única fase são consideradas reações catalíticas homogêneas. Quando o catalisador e o substrato estão em fases distintas, em geral sólido e líquido respectivamente, têm-se as reações catalíticas heterogêneas. O catalisador heterogêneo proporciona uma superfície favorável sobre a qual pode ocorrer a reação (Turner, 1981; Ciola, 1981).

Como mencionado anteriormente, embora seja termodinamicamente favorável, a oxidação dos compostos orgânicos apresenta, em geral, uma velocidade de reação muito lenta. Alguns óxidos semicondutores podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos neste tipo de reação.

Os semicondutores compreendem principalmente os óxidos dos metais de transição. A figura 4 mostra esquematicamente os níveis de energia das substâncias condutoras, semicondutoras e não-condutoras. Os metais fazem parte das substâncias classificadas como condutoras, onde não se verifica uma separação entre a banda de valência e a banda condutora.

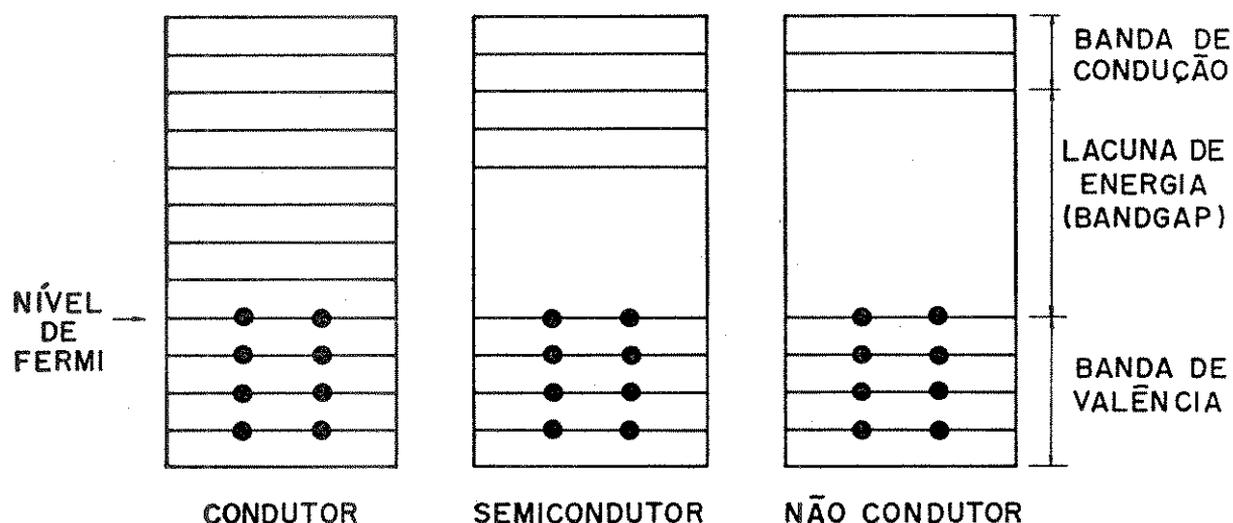


FIGURA 4: Níveis de energia das substâncias condutoras, semicondutoras e não-condutoras.

Os elétrons têm um comportamento especial à temperatura do zero absoluto (0 K), saturando os níveis inferiores. O maior nível de energia nestas condições recebe o nome de Nível de Fermi.

Nos semicondutores observa-se uma lacuna de energia entre a banda de valência e a condutora. Os elétrons necessitam superar esta lacuna ("bandgap") para apresentar condutividade elétrica. A excitação pode ser promovida através da energia luminosa ($h\nu$), a qual deve ser maior que o "bandgap", gerando assim pares elétron/lacuna (e^-/h^+ (do inglês "hole", buraco)) (Pichat et alii, 1988).

As substâncias não-condutoras possuem um "bandgap" muito grande de energia entre as duas bandas, dificultando a promoção de elétrons e, deste modo, a substância não apresenta condutividade (Droguett, 1983).

Dentre os compostos semicondutores, os mais comumente utilizados como fotocatalisadores estão apresentados na tabela II, juntamente com as respectivas posições das bandas de valência e condução (Arakawa, 1985; Pelizzetti et alii, 1985; Fox, 1983).

TABELA II: Posições das bandas de valência e de condução (em elétrons Volts) dos semicondutores em relação ao eletrodo de calomelano saturado):

Semicondutor	B. Valência	B. Condução
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1
SnO ₂	+ 4,1	+ 0,3
ZnO	+ 3,0	- 0,2
WO ₃	+ 3,0	+ 0,2
CdS	+ 2,1	- 0,4
CdSe	+ 1,6	- 0,1

Devido à posição destas bandas, os semicondutores podem ser divididos em 3 categorias, tendo como ponto de referência a decomposição da água. Assim sendo, o TiO_2 , o ZnO e o CdS pertencem à categoria OR (oxidante e redutor) pois tornam possíveis a geração do H_2 e do O_2 . Já o SnO_2 e o WO_3 são do tipo O (oxidante) possibilitando a geração somente do oxigênio. A última categoria, o R (redutor) compreende o CdSe , pois este gera somente o hidrogênio em meio aquoso (Arakawa, 1985). A figura 5 mostra esquematicamente o que ocorre num semiconductor do tipo OR quando excitado pela luz.

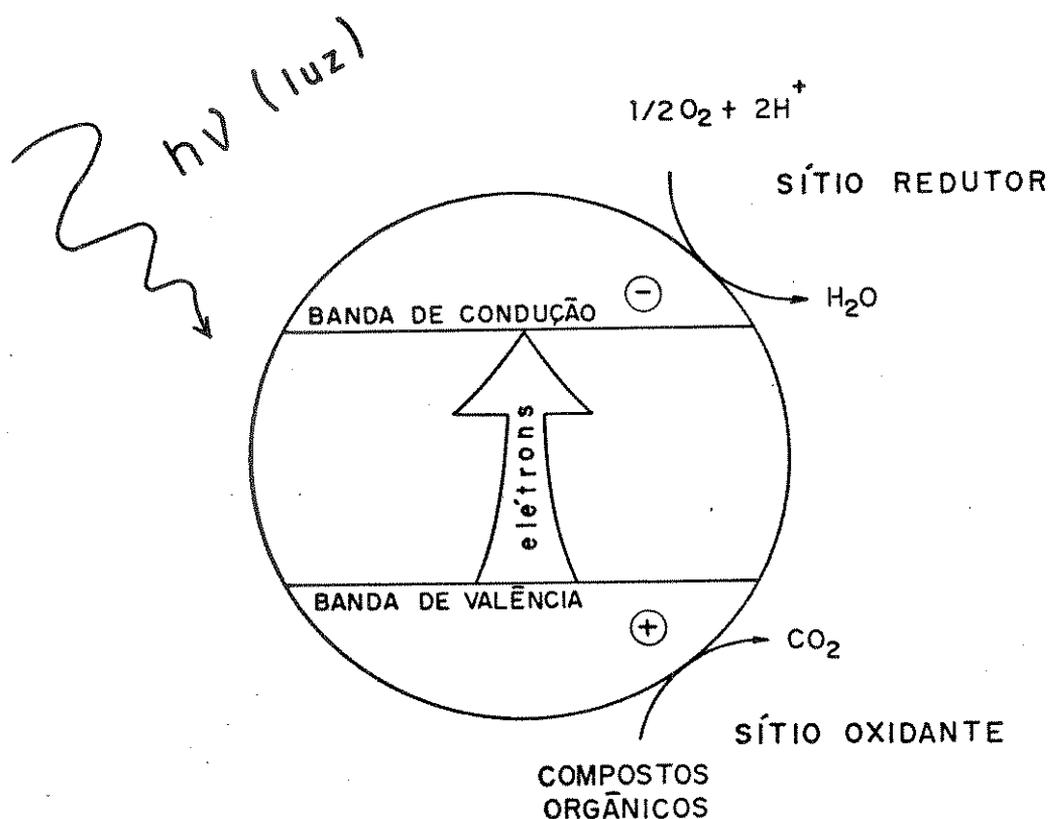


FIGURA 5: Formação de sítios oxidantes e redutores através da absorção de energia luminosa de semicondutores do tipo OR.

O dióxido de titânio é um dos semicondutores que vem sendo muito investigado recentemente. Devido ao seu baixo custo, este óxido possui grande importância na indústria de tintas tanto como matriz do pigmento branco, bem como de carga (Heller, 1987). O TiO_2 aparece na natureza em três modificações cristalinas: a anatase, o brookite e o rutilo, sendo que a ocorrência deste último é muito maior que a dos outros dois. As estruturas cristalinas de duas das formas alotrópicas do óxido, o rutilo e a anatase, estão apresentadas na figura 6. Estas duas formas possuem estrutura tetragonal e o brookite ortorrômbica. Em todas as três formas, cada átomo de titânio está coordenado equidistantemente por 6 átomos de oxigênio e cada oxigênio por sua vez, por 3 átomos de titânio. Algumas propriedades físicas destes óxidos estão mostradas na tabela III (Clark, 1968).

TABELA III: Propriedades físicas das formas alotrópicas do dióxido de titânio:

propriedade	anatase	brookite	rutilo
densidade (g/cm^3)	3,90	4,13	4,27
dureza (escala de Mohs)	5,5-6,0	5,5-6,0	6,0-6,5
ponto de fusão ($^{\circ}C$)	muda para rutilo		1840 \pm 10

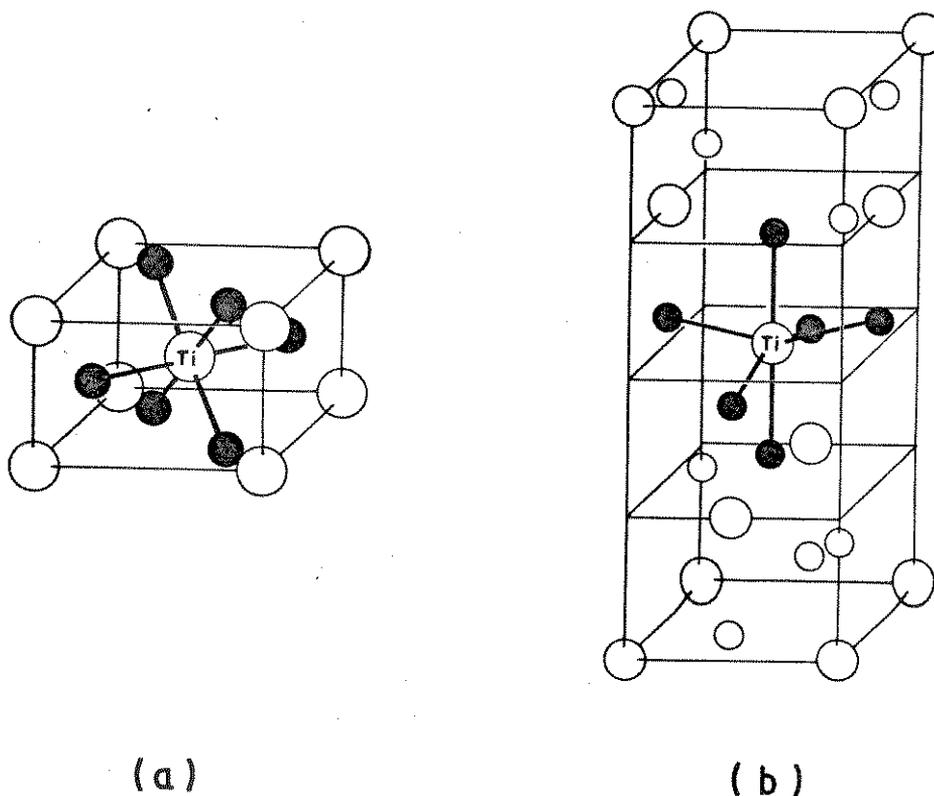


FIGURA 6: Estruturas cristalinas das formas alotrópicas do TiO_2 ,
(a) rutilo e (b) anatase.

Este semicondutor vem sendo empregado como fotocatalisador nas reações de degradação de compostos organoclorados (Hsiao et alii, 1983; Fruden e Ollis, 1983^a), soluções contendo lignina (Kobayakawa et alii, 1989; Ohnishi et alii, 1989), herbicidas (Draper e Crosby, 1987), bem como de outros compostos potencialmente tóxicos (Hwang et alii, 1987; Matthews, 1986).

A literatura tem mostrado que pode haver uma melhora na qualidade fotoativa do TiO_2 e de outros semicondutores com a in-

incorporação de íons metálicos na sua superfície. Tanaka e colaboradores (1986) verificaram que as espécies aquosas Pb^{2+} , Tl^+ , Hg^{2+} e Co^{2+} podem ser eliminadas da solução através da irradiação em presença do catalisador TiO_2 . Estes íons, quando presentes em baixas concentrações, podem ser depositados na superfície do óxido, processo este bastante eficiente na remoção de metais em solução. A hidrogenólise do etano a várias temperaturas, utilizando o dióxido de titânio incorporado com Rh foi estudada por Asakura e colaboradores (1988). Zielinski e Sobczynski (1985) investigaram a fotoevolução do hidrogênio em água, utilizando o TiO_2 dopado com NiO , CoO_4 e Fe_2O_3 . Os autores verificaram que o óxido dopado com NiO , apresentava maior atividade catalítica do que o óxido puro.

1.4 - Metas do presente trabalho:

A presente pesquisa tem como principal objetivo a destruição/remoção de alguns compostos orgânicos, entre eles a uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) e o clorofórmio (CHCl_3), em soluções aquosas. Para tanto, será utilizado o processo oxidativo em presença de radiação UV. O dióxido de titânio (TiO_2 - anatase) puro, bem como o óxido incorporado com prata em sua superfície serão empregados como catalisadores deste processo.

Visto que esta fotodegradação é favorecida na região do ultra-violeta próximo, pretende-se estudar a viabilidade da degradação sob a luz solar. Este processo, se viável, seria de extrema importância ambiental, associado a um custo relativamente baixo, uma vez que seria possível a degradação das substâncias, algumas potencialmente tóxicas, utilizando pequenas quantidades do catalisador em presença da radiação solar.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Reagentes e Soluções:

II.1.a - SOLUÇÕES AQUOSAS DOS COMPOSTOS SUBMETIDOS A IRRADIAÇÃO:

- Clorofórmio (CHCl_3) Merck, utilizado nas concentrações de 200 e de 25 mg.l^{-1} .
- Tetracloreto de carbono (CCl_4) Merck, utilizado na concentração de 25 mg.l^{-1} .
- Diclorometano (CH_2Cl_2) Merck, utilizado na concentração de 25 mg.l^{-1} .
- Uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) Merck, utilizada na concentração de 100 mg.l^{-1} .
- Pentaclorofenol (PCP - $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$) Aldrich, utilizado na concentração de 25 mg.l^{-1} .
- Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D - $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$) Queel, utilizado na concentração de 25 mg.l^{-1} .

II.1.b - CATALISADORES HETEROGÊNEOS (SEMICONDUCTORES):

- Dióxido de titânio (TiO_2 - anatase) Aldrich, utilizado na concentração de 0,1% (p/v).
- Dióxido de titânio (TiO_2 - rutilo) Aldrich, utilizado na concentração de 0,1% (p/v).

II.1.c - TAMPÕES DE pH:

- Ftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Merck, utilizado na concentração de 0,05 M.
pH: 4,008 (25 °C)
- Fosfato de potássio (KH_2PO_4) Merck e de sódio (Na_2HPO_4) Merck, utilizados nas concentrações de 0,025 M.
pH: 6,865 (25 °C)
- Borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Fisher, utilizado na concentração de 0,01 M
pH: 9,180 (25 °C)

II.1.d - SOLUÇÃO ESTOQUE:

- Cloreto: feita a partir de KCl (Merck), seco em estufa por 1 h a 105 °C e preparada na concentração de 1000 mg.l⁻¹.

II.1.e - OUTROS REAGENTES:

- Acido nítrico (HNO₃) Merck, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Acido sulfúrico (H₂SO₄) Merck, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Hidróxido de sódio (NaOH) Merck, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Nitrato de sódio (NaNO₃) Química Moderna, utilizado na concentração de 5 M.
- Nitrato de prata (AgNO₃) Merck, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Carbonato de sódio (Na₂CO₃) Ecibra, utilizado na concentração de 1% (p/v).
- Carbonato de cálcio (CaCO₃) Ecibra, utilizado na concentração de 0,1 M.

II.1.f - INCORPORAÇÃO DE PRATA AO TiO_2 :

O dióxido de titânio na forma anatase contendo 1% (p/p) de prata foi obtido de acordo com o seguinte procedimento: a 10 g de TiO_2 adicionaram-se 9,2 ml de uma solução 0,1 M de $AgNO_3$ e aproximadamente 10 ml de uma solução 1% (p/v) de Na_2CO_3 . A suspensão foi seca em estufa a 105 °C e depois mantida a 400 °C por 6 horas. O mesmo procedimento foi utilizado para a incorporação de cobre e obedecendo a mesma proporção de 1% (p/p). As áreas superficiais medidas pelo método BET, para o TiO_2 puro e incorporado com Ag, foram de 9,35 $m^2.g^{-1}$ e 8,49 $m^2.g^{-1}$, respectivamente. Este óxido será mencionado neste trabalho como Ag- TiO_2 .

II.1.g - AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS:

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno previamente mantidos em solução de HNO_3 10% durante 24 h e lavados em seguida com água destilada. Foram coletadas amostras superficiais do Rio Atibaia, do Lago do Taquaral e do Lago da UNICAMP. As amostras foram armazenadas a -18 °C e descongeladas algumas horas antes de serem irradiadas. Estas amostras foram utilizadas:

- a) "in natura"
- b) filtradas em membrana 0,45 μm (Sartorius)
- c) filtradas e passadas através da coluna Sep-Pak C_{18} (sílica funcionalizada com compostos contendo 18 carbonos em sua cadeia).

Esta coluna retem grande parte dos compostos orgânicos apolares, e foi previamente "ativada" com 50 ml de metanol.

Rio Atibaia:

As amostras do Rio Atibaia, o qual supre 97% da água potável da cidade de Campinas-SP (latitude: 22° 53' sul, longitude: 47° 04' oeste), foram coletadas no distrito de Souzas, no período da manhã no mês de janeiro de 1988.

Lago do Taquaral:

Este lago situado na cidade de Campinas recebe diariamente um volume considerável de esgoto doméstico. As amostras deste lago foram coletadas no período da manhã no mês de abril de 1988.

Lago da UNICAMP:

O Lago da UNICAMP recebe todos os efluentes domésticos bem como aqueles provenientes dos laboratórios e do Hospital das Clínicas da Universidade. As amostras deste lago foram coletadas no período da manhã no mês de abril de 1988.

II.2 - Fotodegradação sob condições de laboratório:

As amostras foram irradiadas em um reator de Pyrex (De Paoli e Rodrigues, 1978), conforme mostrado na figura 7. A lâmpada é introduzida na solução através da camisa interna do reator, que também é utilizada para a sua refrigeração.

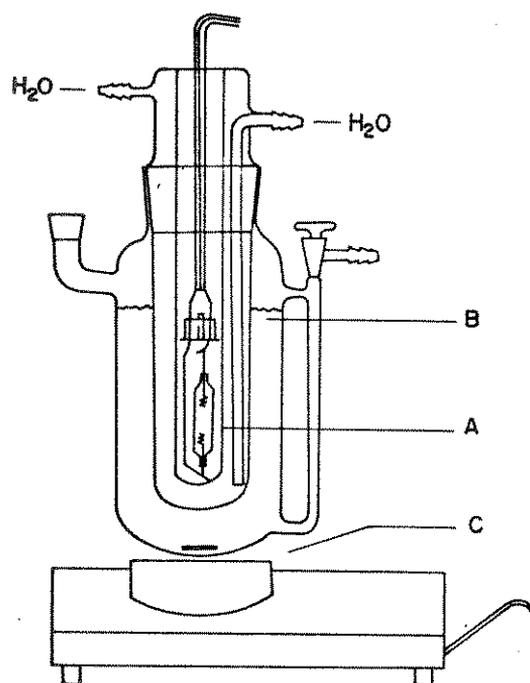


FIGURA 7: Fotorreator utilizado nos experimentos mostrando a fonte de radiação UV refrigerada pela água circulando na camisa interna (A), o recipiente para a amostra (B) e o agitador magnético (C).

Utilizou-se como fonte de irradiação artificial uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, modelo HPL-N de 125 W de potência (Phillips), com o bulbo externo removido. O espectro de emissão desta lâmpada obtido na superfície externa da camisa de refrigeração contendo água, está apresentado na figura 8. Como pode ser visto, existem três máximos de emissão nos comprimentos de ondas de 366, 405 e 436 nm. É interessante mencionar que em comprimentos de onda abaixo de 300 nm não se observaram os picos esperados para o mercúrio, indicando que o vidro Pyrex está absorvendo as radiações da lâmpada nesta região do espectro. A intensidade de luz que atinge a solução variou de 40 - 100 $W.m^{-2}$. Esta intensidade foi medida através do sensor Blak-Ray UV, modelo J221, (máximo de radiação em 365 nm).

II.3 - Fotodegradação sob condições naturais:

A radiação solar também foi utilizada como fonte de UV em alguns experimentos. Para tanto, suspensões aquosas foram irradiadas em um béquer de Pyrex de 1 l de capacidade, sob agitação constante. Foi dada preferência para os dias de céu limpo (sem núvens) e no horário das 10:00 às 14:00 h. A intensidade da luz nestes dias oscilou de 10 a 60 $W.m^{-2}$.

Utilizou-se também um reator laminar constituído de uma superfície plana, onde o TiO_2 foi suportado. Para tanto, uma pasta do óxido contendo 20% (p/p) de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e

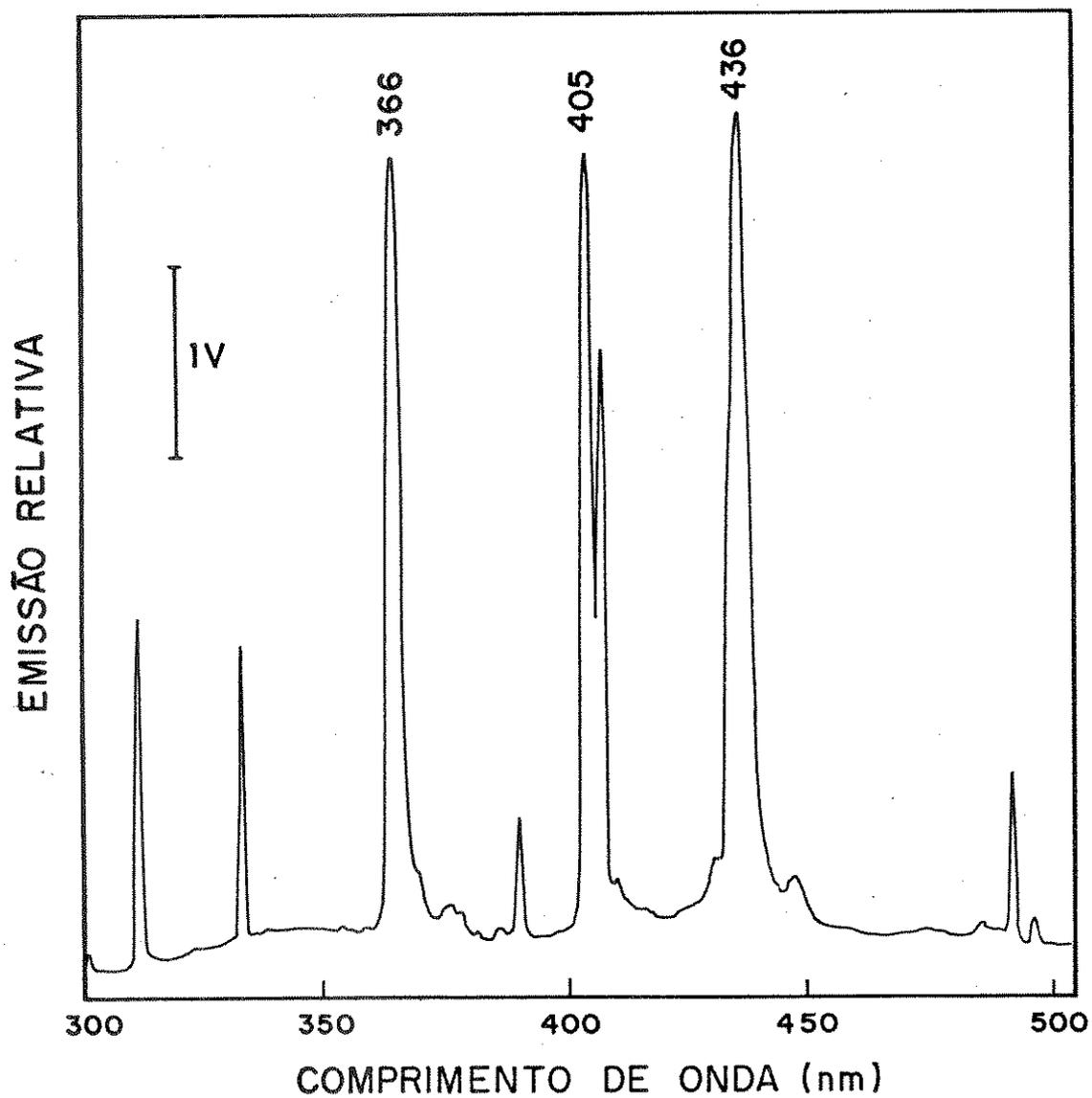


FIGURA 8: Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.

água foi espalhada sobre a superfície de 20x34 cm, tendo aproximadamente 3 mm de espessura. Esta foi mantida à temperatura ambiente até a secagem completa. A figura 9 mostra o esquema deste reator. O reator permaneceu com a sua superfície voltada para a região oeste. Com a ajuda de uma bomba peristáltica, a solução contendo o substrato a ser fotodegradado era lançada na parte superior do reator numa vazão constante de $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

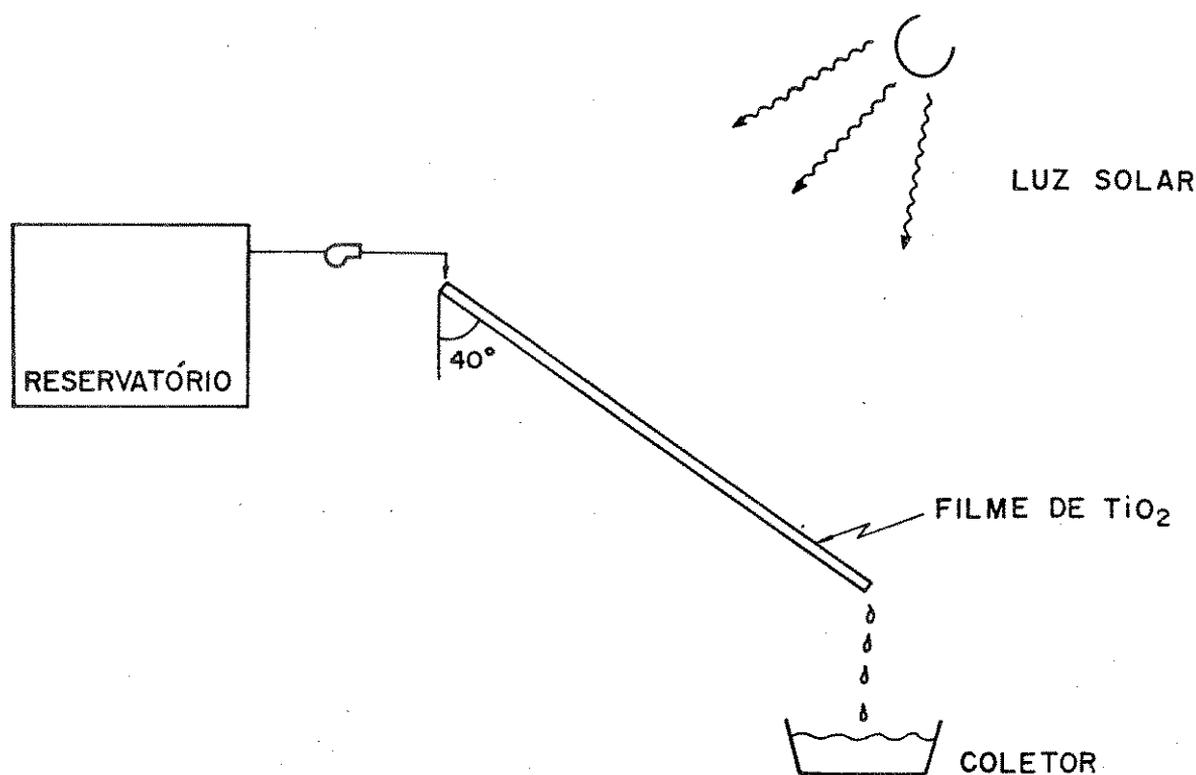


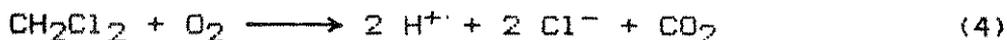
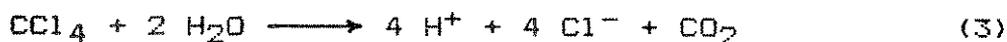
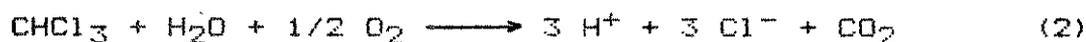
FIGURA 9: Reator solar de fluxo laminar.

II.4. Condições Experimentais:

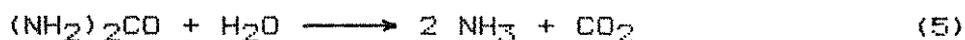
Antes de serem submetidas à fotodegradação no laboratório ou sob condições naturais, as amostras sofreram o seguinte pré-tratamento:

- a) contaminação com um dos compostos listados no item II.1.a.
- b) ajuste do pH em 7,0, utilizando-se soluções diluídas de NaOH e HNO₃.
- c) adição de 0,1% (p/v) do catalisador TiO₂, formando assim uma suspensão aquosa.
- d) irradiação por um período de tempo de 1 hora até 6 horas, dependendo do experimento.

O monitoramento da fotodegradação dos compostos organoclorados foi realizado quantificando-se o cloreto e o CO₂ (em alguns casos), os quais são fotogerados de acordo com as seguintes equações:



A fotodegradação da uréia foi monitorada quantificando-se o CO₂ produzido:



II.5. Métodos:

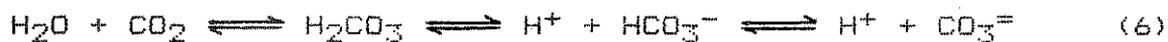
II.5.a - POTENCIOMETRIA:

A quantificação potenciométrica do cloreto por eletrodo seletivo foi feita após a filtração de 25 ml da amostra em membrana 0,45 μm . A este filtrado foram adicionados 0,5 ml de uma solução 5 M de NaNO₃. A leitura do potencial foi feita sob agitação constante. A curva de calibração para cloreto foi feita em solução 0,1 M de NaNO₃, com a finalidade de se manter a força iônica do meio constante. Uma curva de calibração típica obedece à equação da reta $y = 59,3 x + 298,2$, com coeficiente de correlação igual a 0,9999.

Em todos os experimentos a quantidade de cloreto inicialmente presente foi medida e subtraída dos valores encontrados no decorrer da irradiação. Assim sendo, os valores apresentados correspondem somente à quantidade de cloreto gerada através da fotodegradação.

II.5.b - METODO FIA-CONDUTOMETRICO PARA DETERMINAÇÃO DO CO₂:

O método FIA utilizado neste estudo para a determinação de CO₂, foi adaptado a partir do procedimento descrito por Faria (1987) para a determinação de amônia em solução aquosa. Com algumas modificações, este método também foi empregado por Guimarães (1989) para a determinação de dióxido de carbono (CO₂) em soluções aquosas, tendo um limite de detecção de 3 μmoles CO₂.l⁻¹ (Jardim et alii, 1990). O sistema é mostrado de forma esquemática na figura 10. Quando uma alíquota é introduzida no fluxo contendo uma solução de ácido sulfúrico 0,1 M, o equilíbrio da equação (6) é deslocado no sentido da formação de CO₂. Este CO₂ dissolvido permeia através de uma membrana (filme de teflon) para uma linha contendo água deionizada. Este fluxo é constantemente monitorado numa cela de condutividade. Conforme a equação (6), após o CO₂ dissolvido ser introduzido neste fluxo, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de íons bicarbonato e H⁺, aumentando a condutividade na solução.



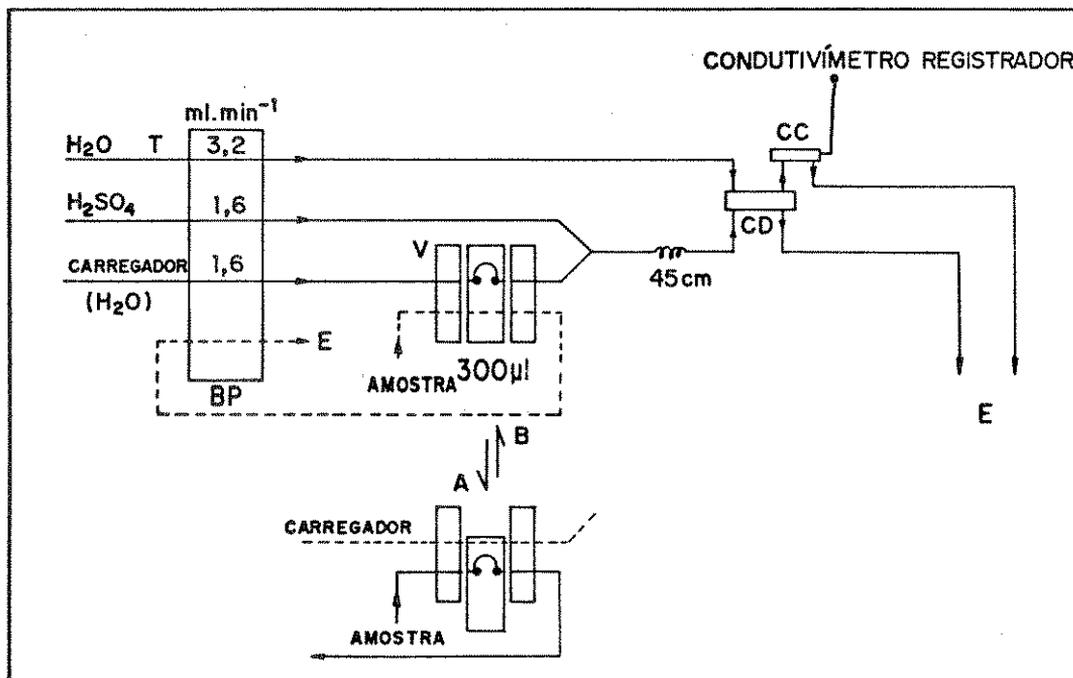


FIGURA 10: Esquema funcional do sistema FIA-condutométrico. Foram utilizados tubos de polietileno (T), uma bomba peristáltica (BP), uma cela de difusão do CO_2 (CD), uma cela de condutividade (CC) e o descarte da amostra feito em (E). A válvula de injeção da amostra (V) funciona em dois estágios: (A) coleta a amostra e (B) introdução da amostra no fluido carregador.

II.6. Equipamentos e acessórios:

- Espectrofotômetro UV/visível Micronal, modelo B-382.
- Espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5000.
- pHmetro Digimed, modelo DMPH-3.
- pHmetro Micronal, modelo B-375.
- Eletrodo de vidro combinado Orion, modelo 8104 - Ross.
- Eletrodo seletivo de íons cloreto Radelkis, modelo OP-Cl-0711P.
- Eletrodo de referência de dupla junção Analion, modelo R684 F762 (solução interna: KCl saturado, solução externa: NaNO_3 0,05M).
- Eletrômetro Keithley, modelo 614-MC315.
- Fotomultiplicador McPherson, modelo EU-701-30.
- Monocromador McPherson, modelo 35.

Para as determinações de CO_2 o sistema FIA foi composto por:

- Bomba peristáltica Ismatec, modelo IPS-12,
- Condutivímetro Digimed, modelo CD-20,
- Registrador ECB, modelo RB-201.

Pipetas:

- Gilson, Pipetman, modelo P1000 (200 - 1000 ul)
- Eppendorf, modelo M 4710 (10 - 100 ul)
- Hamilton, modelo 701 RN (10 ul)

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - A otimização de alguns parâmetros na fotodegradação:

Na escolha das melhores condições para a fotodegradação de compostos organoclorados e da uréia, foram investigados inúmeros parâmetros, os quais serão discutidos a seguir:

III.1.a - ATIVIDADE CATALÍTICA DAS FORMAS ALOTRÓPICAS ANATASE E RUTILO:

Uma vez que duas das formas alotrópicas do dióxido de titânio, a anatase e o rutilo, são comumente utilizadas como catalisadores (Osawa e Gratzel, 1988; Heller et alii, 1987; Matthews, 1986; Fruden e Ollis, 1983a), foi realizado um estudo comparativo da eficiência na fotodegradação de uma suspensão contendo 200 mg.l^{-1} de clorofórmio na presença destas duas formas do óxido. Como pode ser visto na figura 11, na suspensão contendo a anatase foi detectada, ao final de 3 h de irradiação, uma concentração de cloreto de 32 mg.l^{-1} . Sob as mesmas condições, na suspensão contendo rutilo foram detectados 13 mg.l^{-1} de cloreto, ou seja, aproximadamente a metade do cloreto fotogerado na presença da anatase. Cabe ressaltar, no entanto, que o rendimento da fotodegradação utilizando a anatase é baixo, destruindo apenas 18% do clorofórmio inicialmente presente em solução.

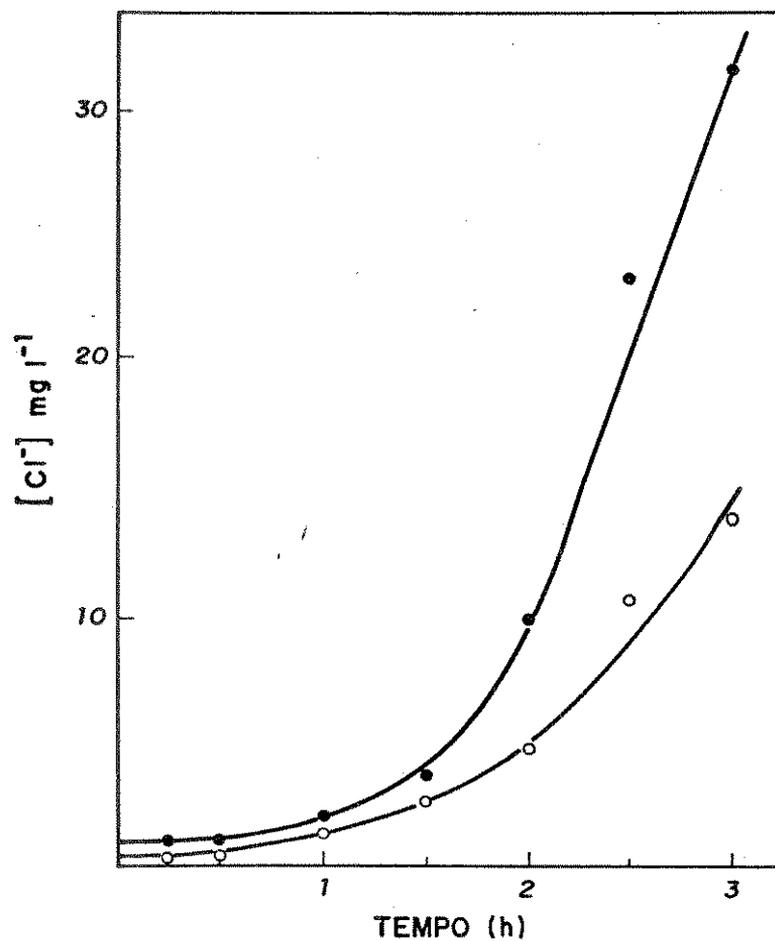


FIGURA 11: Fotoprodução de cloreto em suspensões aquosas contendo $200\ mg.l^{-1}$ de clorofórmio utilizando como catalisador as formas (●) anatase e (○) rutilo.

III.1.b - ESTUDO COMPARATIVO NA EFICIÊNCIA DE FOTODEGRADAÇÃO ENTRE AS FONTES DE UV NATURAL E ARTIFICIAL:

Após ter verificado qual forma alotrópica do TiO_2 apresentava melhor capacidade catalítica, foi então estudado um segundo e importante parâmetro para a fotodegradação, a radiação UV. Neste caso optou-se pela comparação entre uma fonte artificial e uma fonte natural, ou seja, a luz solar.

Com a finalidade de se avaliar a eficiência destas duas fontes, uma suspensão contendo 200 mg.l^{-1} de clorofórmio foi irradiada no reator e outra foi submetida à radiação solar, durante o mesmo intervalo de tempo. O resultado apresentado na figura 12 mostra que através da irradiação UV solar, somente $6,5 \text{ mg.l}^{-1}$ de cloreto foram fotogerados, o que corresponde a 3,5% do clorofórmio originalmente presente em solução. Este resultado corresponde a uma eficiência em torno de 10 vezes menor do que quando se utiliza a radiação artificial. A pouca penetração da luz no frasco reacional pode ser responsável pela baixa eficiência quântica no processo de degradação via luz solar. Visto que a suspensão foi irradiada em um béquer de 1 litro de capacidade, a superfície de contato é neste caso, bem menor quando comparada com aquela obtida no aparelho para fotólise (figura 7).

Um estudo comparativo da eficiência destas duas fontes de UV na fotodegradação do 4-clorofenol foi realizado por Matthews (1987). Para aproveitar melhor a fonte natural, o autor construiu um reator solar em vidro de borossilicato, o qual consistia em um tubo de 42 cm de comprimento com 4 cm de diâmetro

externo e um tubo interno de 2,5 cm de diâmetro. Nestas condições, o 4-clorofenol foi degradado em maior quantidade, ou seja, uma concentração três vezes maior quando comparada ao resultado obtido empregando-se a lâmpada de vapor de mercúrio.

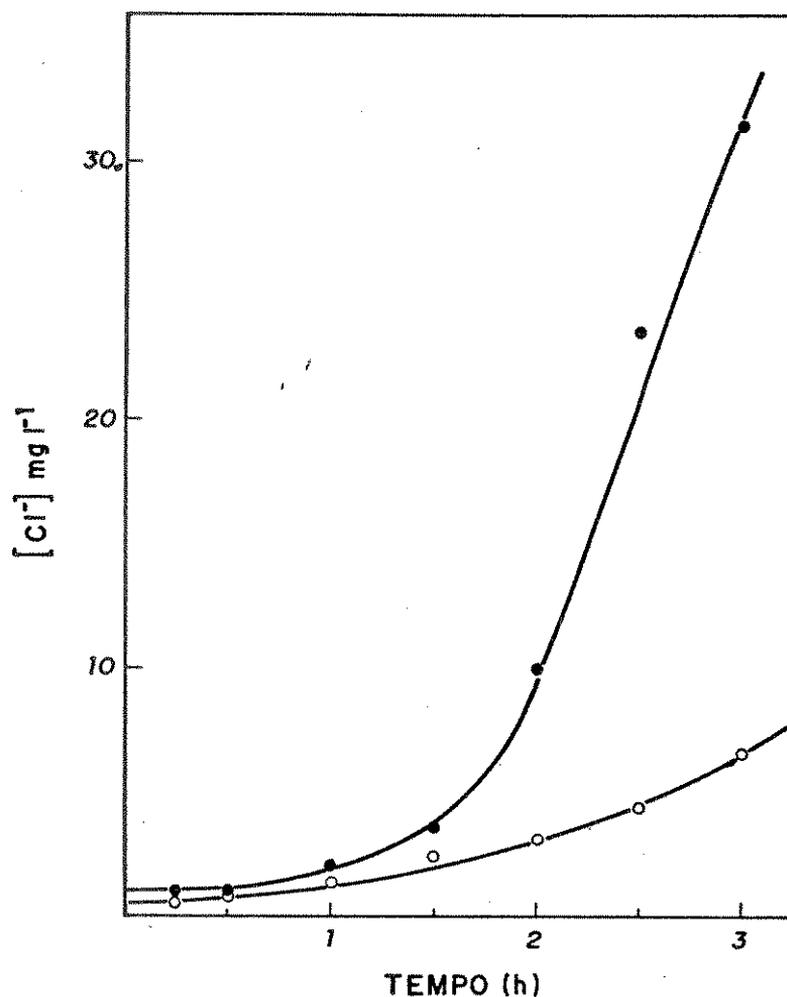


FIGURA 12: Fotoprodução de cloreto em suspensões aquosas contendo 200 mg.l⁻¹ de CHCl₃ empregando a anatase sob irradiação UV artificial (●) e solar (○).

III.1.c - INCORPORAÇÃO DE PRATA AO TiO_2 :

Uma vez que a literatura mostra ser possível melhorar a fotoatividade do TiO_2 com a incorporação de íons metálicos, o óxido foi previamente tratado para que a prata e o cobre fossem incorporados em sua superfície.

Este pré-tratamento visava melhorar a atividade do TiO_2 como catalisador na fotodegradação dos compostos organoclorados. De acordo com os resultados mostrados na figura 13, com a incorporação de Ag sobre o TiO_2 , o efeito catalítico do óxido é aumentado substancialmente. Após 3 horas de irradiação de uma suspensão contendo 200 mg.l^{-1} de $CHCl_3$ e o TiO_2 na sua forma pura, 32% do composto inicialmente presente foram degradados, enquanto na presença do Ag- TiO_2 , foram gerados 80 mg.l^{-1} de cloreto, o que significa a degradação de 44% da concentração inicial de clorofórmio. É interessante mencionar a total inibição da capacidade catalítica do TiO_2 após a incorporação do cobre (Cu- TiO_2).

O aumento da atividade do óxido com a incorporação da prata apresentado na figura 13 pode ser explicado assumindo-se que metais de transição podem diminuir o "bandgap" (no caso do TiO_2 3,2 eV, de acordo com Zielinski e Sobczynski, 1985), favorecendo a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sato e colaboradores (1989) observaram um aumento na fotoatividade do TiO_2 após a calcinação. Os autores também notaram um decréscimo na fotocorrente de um eletrodo de filme do TiO_2 em função do aumento da temperatura de calcinação do mes-

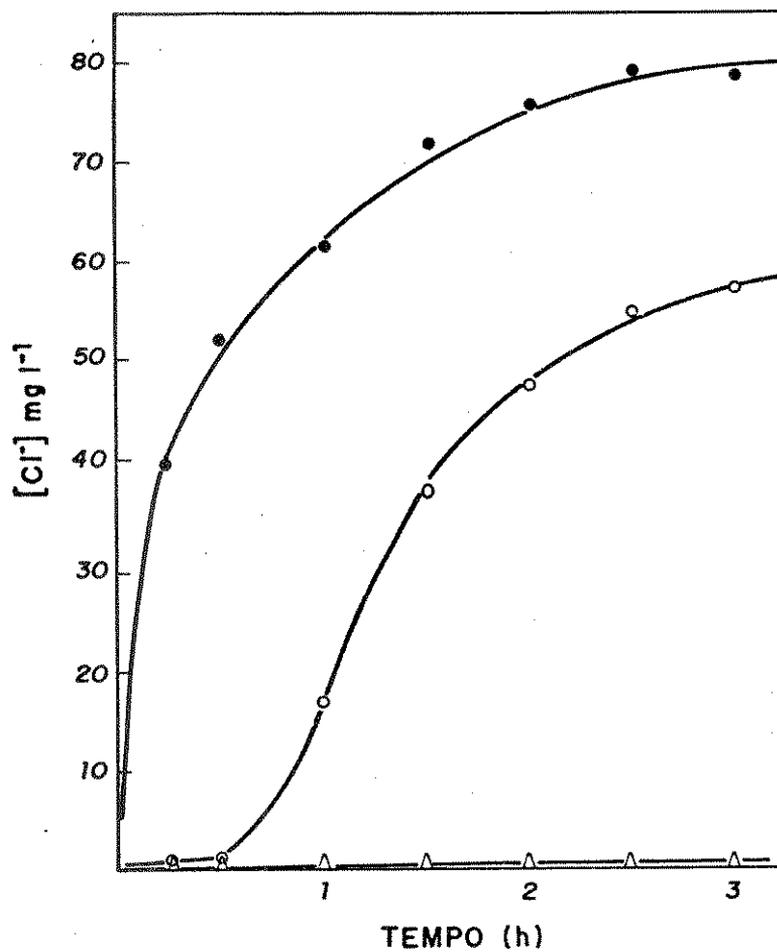


FIGURA 13: Fotoprodução de cloreto em suspensões aquosas contendo $200\ mg\cdot l^{-1}$ de clorofórmio em presença do TiO_2 puro (O), incorporado com prata (●) e com cobre (Δ).

mo, passando por um máximo a uma temperatura próxima a 420 °C. Quando a fotocorrente dos óxidos tratados a esta temperatura (420 °C) foi avaliada em função do comprimento de onda de irradiação, este apresentou um pico na região entre 335-350 nm. O espectro de emissão do TiO_2 apresenta um pico em 375 nm, o que corresponde, segundo Chandrasekaran e Thomas (1984), ao "bandgap" do semicondutor. A lâmpada utilizada no presente trabalho, como fonte de luz UV, tem um pico de emissão a 366 nm, o qual está muito próximo do valor ideal obtido pelos dois trabalhos acima citados.

Conseguiu-se, através deste processo, melhorar a capacidade catalítica do semicondutor, o qual foi então empregado nos estudos subsequentes. Deste ponto em diante, qualquer menção ao catalisador refere-se ao Ag-TiO_2 . Quando necessário, será especificado que a forma pura do TiO_2 foi utilizada. Cabe salientar que a incorporação é um processo que ocorre somente na superfície do óxido, visto que os dados de raio-X do Ag-TiO_2 são iguais aos obtidos para o óxido em sua forma pura.

Após 6 h de irradiação de uma suspensão contendo 0,1% do semicondutor e na ausência do substrato a ser fotodegradado, foram detectados $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ de prata em solução. Esta lixiviação de íons prata deve-se provavelmente a um excesso de AgNO_3 utilizado no processo de incorporação do metal na superfície do óxido. Embora os íons Ag^+ possam apresentar algumas propriedades catalíticas, não foi observada a degradação do clorofórmio quando uma solução contendo este substrato foi irradiada somente na presença de $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ de íons prata, ou seja, na ausência do TiO_2 .

III.1.d - VARIACÃO NA CONCENTRAÇÃO DO CLOROFÓRMIO (CHCl_3):

Uma vez que a concentração de cloreto gerada pela degradação do clorofórmio era desconhecida no início deste trabalho, optou-se primeiramente por utilizar soluções contendo 200 mg.l^{-1} de clorofórmio, mesmo sabendo estar este valor muito acima do encontrado e permitido em águas potáveis.

Com a obtenção do óxido melhorado, a fotodegradação foi então favorecida e soluções contendo concentrações menores a até então utilizada foram estudadas. Verificou-se que uma solução contendo 25 mg.l^{-1} de clorofórmio era a concentração mínima onde ainda se observavam resultados reprodutíveis. Embora esta concentração ainda seja superior a permitida, está mais próxima das condições naturais encontradas e é menor do que aquela utilizada em outros estudos (Pruden e Ollis, 1983a; Hsiao et alii, 1983).

III.1.e - VARIACÃO NA CONCENTRAÇÃO DO ÓXIDO:

Os estudos de fotodegradação foram iniciados utilizando-se suspensões contendo 0,1% (p/v) do TiO_2 , uma vez que esta concentração do catalisador foi empregada por outros pesquisadores no estudo da fotodegradação de compostos organoclorados (Hsiao et alii, 1983; Pruden e Ollis, 1983a; Pruden e Ollis, 1983b).

Foi realizado um estudo comparativo da eficiência na fotodegradação do $CHCl_3$ em presença de uma concentração maior e outra menor, 0,5% e 0,05% (p/v) do catalisador. Em ambas concentrações a quantidade de cloreto fotogerada foi menor quando comparada com aquela obtida através da irradiação em presença de 0,1% (p/v) do óxido. Provavelmente concentrações mais diluídas, no caso 0,05% (p/v), não sejam suficientes para que a completa mineralização se processe. Em um estudo similar (Matthews, 1987), a fotodegradação do monoclorobenzeno foi estudada variando-se a concentração do TiO_2 . O autor verificou que ao se aumentar a concentração do óxido de 0,002% para 0,125% (p/v), a quantidade do composto degradado aumentava proporcionalmente. Em suspensões mais concentradas do catalisador (0,5%), a pouca penetração da luz diminuía a eficiência fotocatalítica.

E interessante salientar que não se verificou diferença na porcentagem de transmitância de luz com a variação na concentração do catalisador.

III.1.f - CONTROLE DO pH:

De acordo com a equação 2, no decorrer da fotodegradação do clorofórmio há uma variação significativa na concentração de íons H^+ no meio reacional. Em suspensões contendo o catalisador puro e o $Ag-TiO_2$, contaminada com clorofórmio na concentração de 25 mg.l^{-1} , o pH final depois de 1 h de irradiação foi 3,39 e 3,32, respectivamente. Para se investigar melhor a inibição de íons H^+ na fotodegradação, foi realizado um estudo onde se iniciou a irradiação em valores de pH iguais a 3,00. Nestas condições não se verificaram variações na eficiência da fotodegradação, em ambos os casos, após 1 h de irradiação. Matthews (1986) obteve resultados semelhante durante a fotodegradação do 4-clorofenol em presença de anatase. Com o pH inicialmente ajustado em 8,0, verificou que o mesmo decaía para 3,9 no final de 65 min. Refazendo-se este estudo com o pH inicialmente ajustado em 3,8, uma quantidade maior de 4-clorofenol foi degradada.

III.1.9 - MONITORAMENTO SIMULTÂNEO DOS PRODUTOS DA FOTODEGRADAÇÃO DO CHCl_3 :

De acordo com Pruden e Ollis (1983), a reação de fotodegradação do clorofórmio ocorre estequiometricamente conforme a equação 2. Para cada mol de CHCl_3 fotodegradado, são formados um mol de CO_2 e 3 moles de HCl . Com a finalidade de se verificar qual a quantidade de CO_2 produzida durante a fotodegradação deste composto, foi feito um estudo irradiando-se uma suspensão contendo 200 mg.l^{-1} de clorofórmio em presença do catalisador. Como pode ser visto na figura 14, após 45 min de irradiação, observa-se um máximo que corresponde a concentração de CO_2 no reator de 22 mg.l^{-1} , o que corresponde a 30% do valor esperado para a degradação total do clorofórmio.

Embora a concentração de íons H^+ , como já descrito, não iniba a fotodegradação do CHCl_3 , a mesma contribui para que o CO_2 seja liberado da solução, o que possivelmente explica a diminuição na concentração do CO_2 após 45 min de irradiação. Esta hipótese foi confirmada repetindo-se o experimento, porém com o meio tamponado (pH 7,0), adicionando-se 20 ml do tampão fosfato 0,05 M para 1 l de solução. Nestas condições, ocorre inicialmente um decréscimo na produção de CO_2 quando comparada com o gerado na ausência do tampão. Embora o dióxido de carbono formado não seja, aparentemente, perdido para a atmosfera ambiente, pois o pH permaneceu constante durante o experimento, somente após 2,5 h de irradiação é que se observa uma quantidade de CO_2 superior ao má-

ximo observado na ausência do tampão. Devido a este aumento no tempo de irradiação, deixou-se de utilizar o tampão nos experimentos subsequentes.

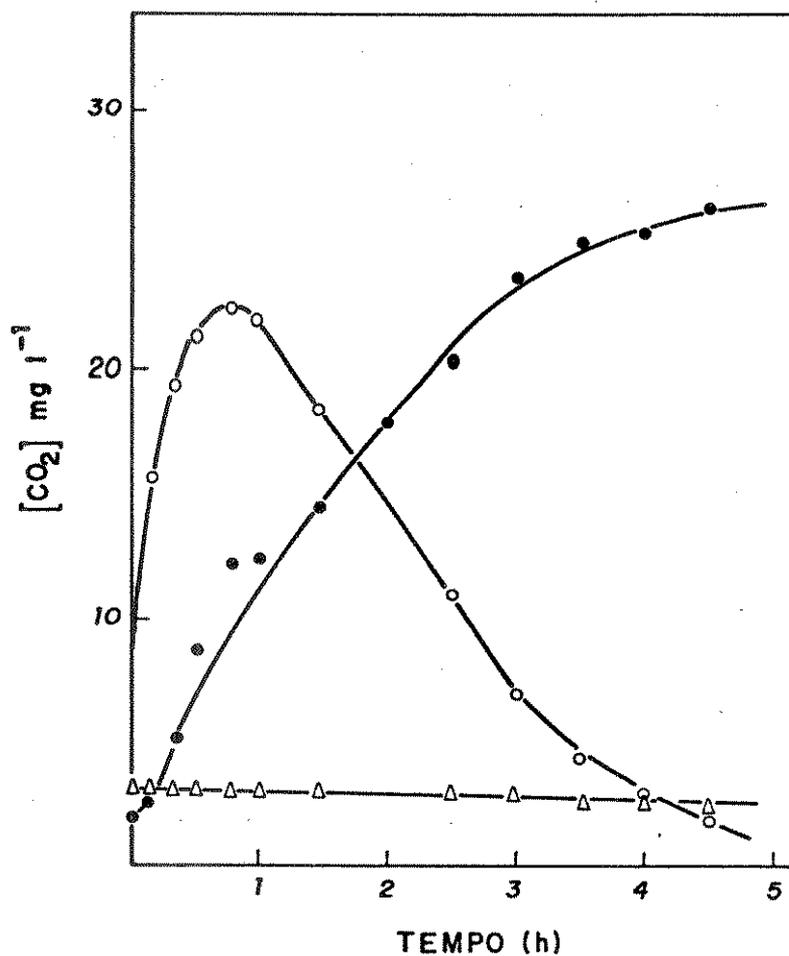


FIGURA 14: Fotoprodução de CO_2 em suspensões aquosas contendo 200 mg.l^{-1} de CHCl_3 (○) e tamponada em pH 7,0 (●), comparadas com o controle (Δ).

Foi também realizado um estudo onde as concentrações do dióxido de carbono, dos íons Cl^- e H^+ foram monitoradas simultaneamente. Este procedimento visava uma análise crítica da estequiometria proposta por Pruden e Ollis (1983a) e expressa na equação 2. O resultado deste estudo pode ser visto na tabela IV.

TABELA IV: Fotoprodução de Cl^- , H^+ e CO_2 após 1 h de irradiação*
(todas as concentrações estão apresentadas em mM):

	Ag-TiO ₂			TiO ₂ puro		
	[Cl ⁻]	[H ⁺]	[CO ₂]	[Cl ⁻]	[H ⁺]	[CO ₂]
Esperado ¹	0,63	0,63	0,21	0,63	0,63	0,21
Observado	0,40	0,48	0,17	0,31	0,41	0,15
Rendimento (%)	63,5	76,2	81,0	49,2	65,1	71,4

* $[\text{CHCl}_3] = 25 \text{ mg.l}^{-1}$

1 - De acordo com a equação 2

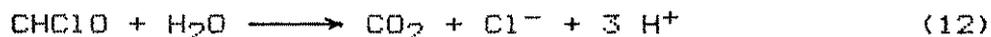
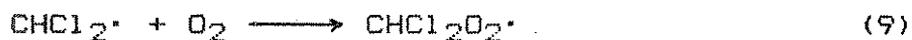
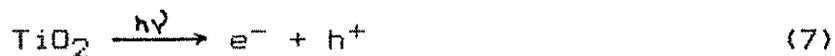
Considerando-se o erro experimental associado à determinação do pH ($\pm 0,05$ unidades de pH), não existe diferença significativa nos rendimentos observados entre os íons H^+ e o CO_2 .

Como pode ser observado, as concentrações finais de todos os três produtos, utilizando como catalisador o Ag-TiO₂, foram maiores que as verificadas utilizando-se o TiO₂ na sua forma

pura.

É interessante notar também que a quantidade do cloreto gerado, na presença de ambos os catalisadores, é menor que as quantidades de CO_2 e de H^+ produzidos. Uma possível explicação para este comportamento seria a consideração de que há a adsorção de uma parte deste cloreto gerado na superfície do óxido. Esta hipótese foi confirmada a partir de um estudo onde o catalisador foi adicionado a uma solução contendo 20 mg.l^{-1} de cloreto. Esta quantidade corresponde a quase 100% do cloreto teoricamente esperado durante a fotodegradação do clorofórmio. Após esta suspensão ter sido agitada por 1 h, foi verificado que 5 mg.l^{-1} do cloreto presente haviam sido adsorvidos pelo óxido. Neste mesmo experimento, utilizando o óxido na sua forma pura, observou-se a adsorção de 2 mg.l^{-1} do cloreto. Isto significa que 10 e 20% das quantidades de cloreto gerado foram adsorvidos pelo TiO_2 puro e pelo Ag-TiO_2 , respectivamente. Se esta quantidade for somada àquela observada em solução, verifica-se que, no caso do óxido com a prata incorporada, os três sub-produtos apontam para uma eficiência de oxidação em torno de 80%. Não houve neste trabalho a preocupação de se estudar outros sub-produtos desta reação.

Um mecanismo para a fotodegradação do CHCl_3 é proposto a seguir:



III.1.h - REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR:

Uma das vantagens inerentes a um catalisador consiste na sua possível reutilização. Deste modo, após 1 h de irradiação, uma suspensão foi filtrada em membrana 0,45 μm para se recuperar o óxido. Este foi então ressuspensionado em uma nova solução contendo 200 mg.l^{-1} de clorofórmio e em seguida irradiado. Através dos resultados apresentados na figura 15, verifica-se que há uma diminuição da atividade fotocatalítica. Este efeito porém, é mais acentuado para o semicondutor puro. Como mostrado na figura 16, este mesmo comportamento não é tão marcante na mineralização de uma suspensão contendo 25 mg.l^{-1} de clorofórmio. Observa-se uma diferença na cinética de fotoprodução do cloreto, mas ao final de 60 min de irradiação, as atividades de ambos os óxidos, o novo e o reutilizado, são similares. Verifica-se também que em concentrações menores de clorofórmio a fotodegradação é mais eficiente, aumentando de 44% para 65% a degradação do substrato originalmente presente.

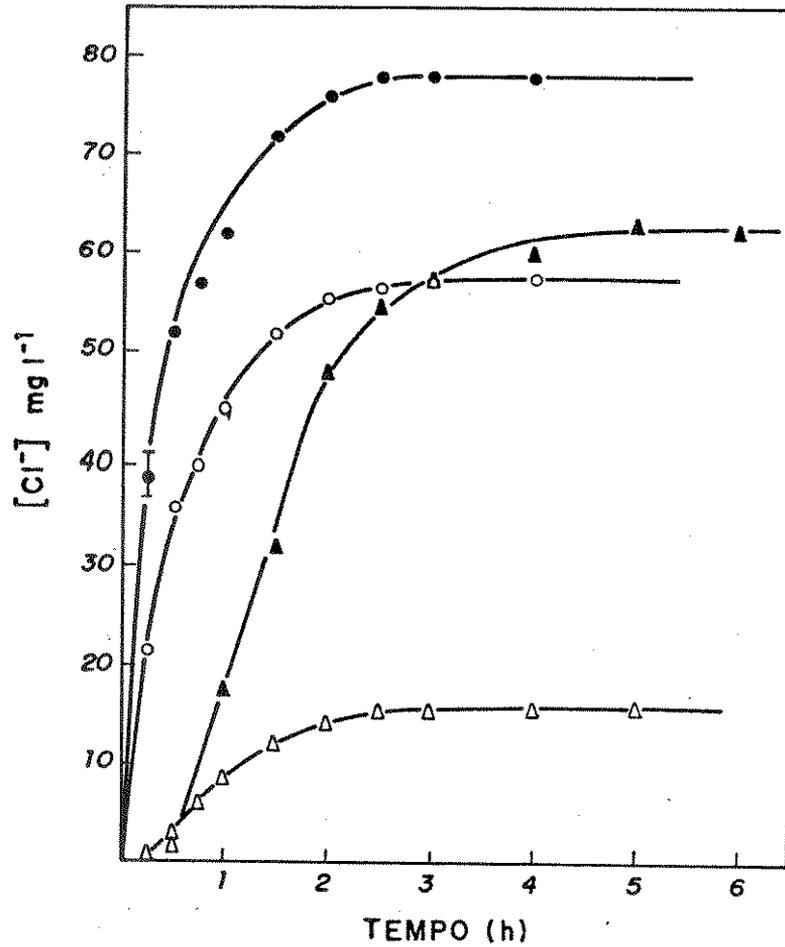


FIGURA 15: Fotoprodução de cloreto em soluções contendo 200 mg.l^{-1} de clorofórmio obtida com a primeira utilização do óxido puro (\blacktriangle) com Ag-TiO_2 (\bullet). A eficiência de ambas as formas após o reuso também está apresentada, utilizando os respectivos símbolos vazios. A barra mostra um desvio padrão típico obtido por triplicata.

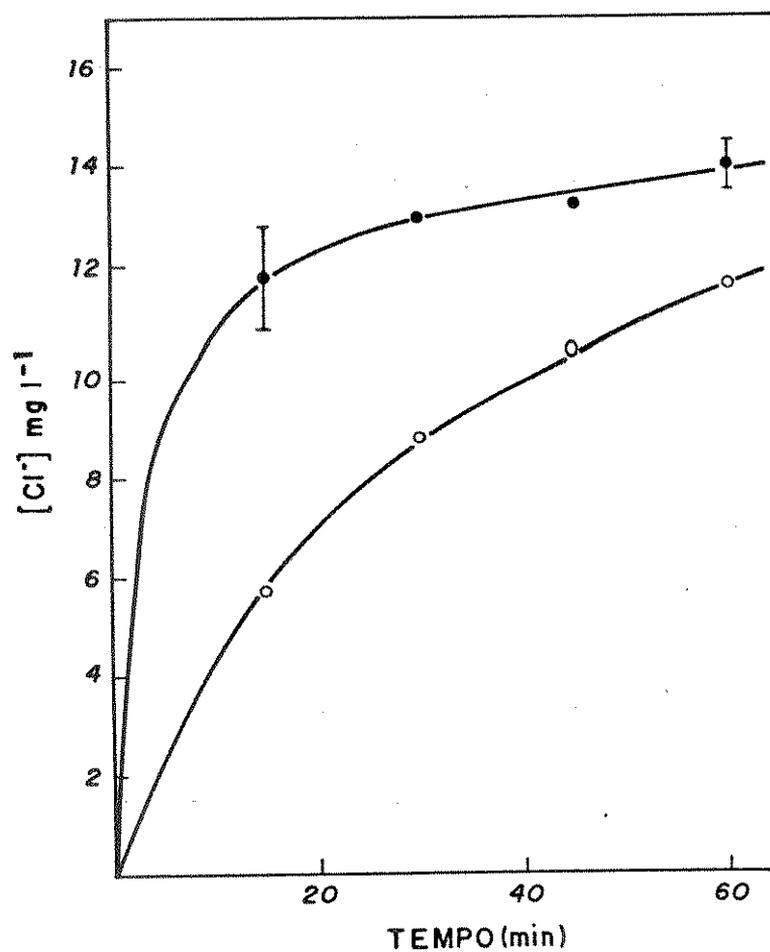


FIGURA 16: Fotoprodução de cloreto em soluções contendo 25 mg.l^{-1} de clorofórmio em presença do Ag-TiO_2 utilizado pela primeira vez (●) e seu reuso (○). As barras mostram um desvio padrão típico.

O decréscimo da atividade catalítica do TiO_2 pode ser explicado devido à adsorção de parte do cloreto fotogerado. Assim sendo, os sítios ativos disponíveis para a fotólise são agora menores que aqueles existentes quando da primeira utilização.

É interessante notar que em apenas 15 min de irradiação, aproximadamente 40 mg.l^{-1} de cloreto foram gerados durante a primeira utilização do semicondutor, enquanto que na presença do óxido puro menos de 1 mg.l^{-1} foram quantificados. Somente depois de 30 min de irradiação é que quantidades significativas de cloreto foram observadas empregando-se o catalisador puro. Este comportamento se repete com a sua reutilização.

III.2 - Degradação do clorofórmio em amostras de águas naturais:

Sabendo-se que grande parte das águas utilizadas para o consumo humano são captadas superficialmente, estas constituem uma matriz ideal para se estudar a fotodegradação destes compostos organoclorados. As amostras de água do rio Atibaia e dos lagos do Taquaral e da UNICAMP foram utilizadas como o meio aquoso da suspensão.

A quantidade de material particulado presente nestas águas é aqui expressa na tabela V como a massa de sólidos suspensos ($0,45 \text{ um}$).

TABELA V: Concentração de sólidos suspensos nas amostras estudadas:

Amostra	sólidos suspensos (mg.l ⁻¹)
Rio Atibaia	34,4
Lago do Taquaral	12,9
Lago da UNICAMP	7,4

Primeiramente, é importante salientar que na irradiação de uma amostra de água natural contaminada com CHCl_3 , sem a presença do TiO_2 , não foi observada a produção de cloreto. Consequentemente, os sólidos presentes não são capazes de catalisar a fotodegradação do clorofórmio.

Comparando-se os dados da tabela V com os resultados obtidos durante a fotodegradação do clorofórmio nestas matrizes (figura 17), verifica-se que conforme a quantidade de sólidos no meio aumenta, diminui a eficiência quântica. Assim sendo, o material particulado presente nos sistemas aquáticos naturais, pode estar agindo como difusor da luz UV incidente. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliver e colaboradores (1987) no estudo da irradiação do metanol em presença do TiO_2 tendo como produto o formaldeído. Os autores verificaram que embora os sedimentos possam conter de 5 a 10% do TiO_2 além de outros semicondutores, a reação de fotólise acima citada não ocorre na presença destes sedimentos ressuspensos.

dimentos ressuspendidos.

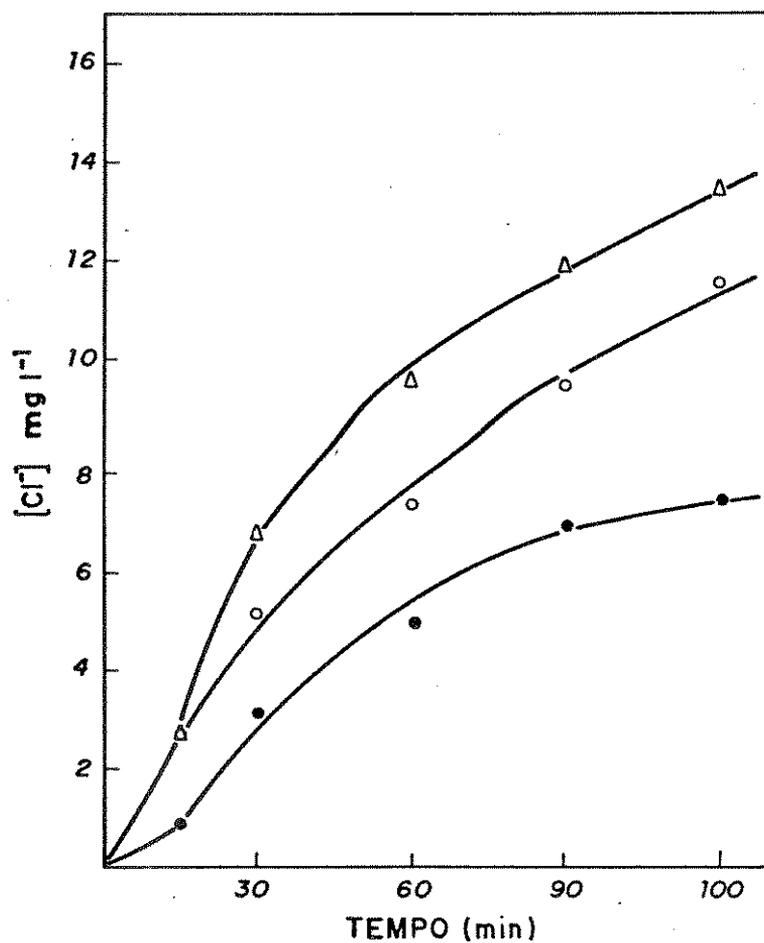


FIGURA 17: Fotoprodução de cloro em amostras de águas do rio Atibaia (●), do lago do Taquaral (○) e do lago da UNICAMP (Δ) em presença do Ag-TiO₂. Concentração inicial de cloforórmio de 25 mg.l⁻¹.

De acordo com Zafiriou e colaboradores (1984), as águas naturais podem conter muitos compostos orgânicos e inorgânicos, os quais absorvem luz (cromóforos) e conseqüentemente contribuem para a fotólise de alguns compostos organoclorados. Como pode ser visto na figura 18, a degradação do clorofórmio é inibida em amostras de água do Lago do Taquaral, quando comparada com a eficiência obtida utilizando-se a água destilada. Este processo torna-se mais acentuado após a filtração, e maior ainda após a remoção de algumas substâncias orgânicas através de tratamento com a coluna Sep-Pak. Com este resultado, pode-se descartar a possibilidade da absorção do CHCl_3 por absorventes de ocorrência natural. Acredita-se que a matéria orgânica de ocorrência natural pode agir como um fotossensibilizante neste processo. Porém, quando presente em altas concentrações, a penetração da luz diminui e conseqüentemente a eficiência quântica também decresce. Resultados semelhantes foram observados durante a fotodegradação do clorofórmio em amostras de águas do rio Atibaia e do lago da UNICAMP.

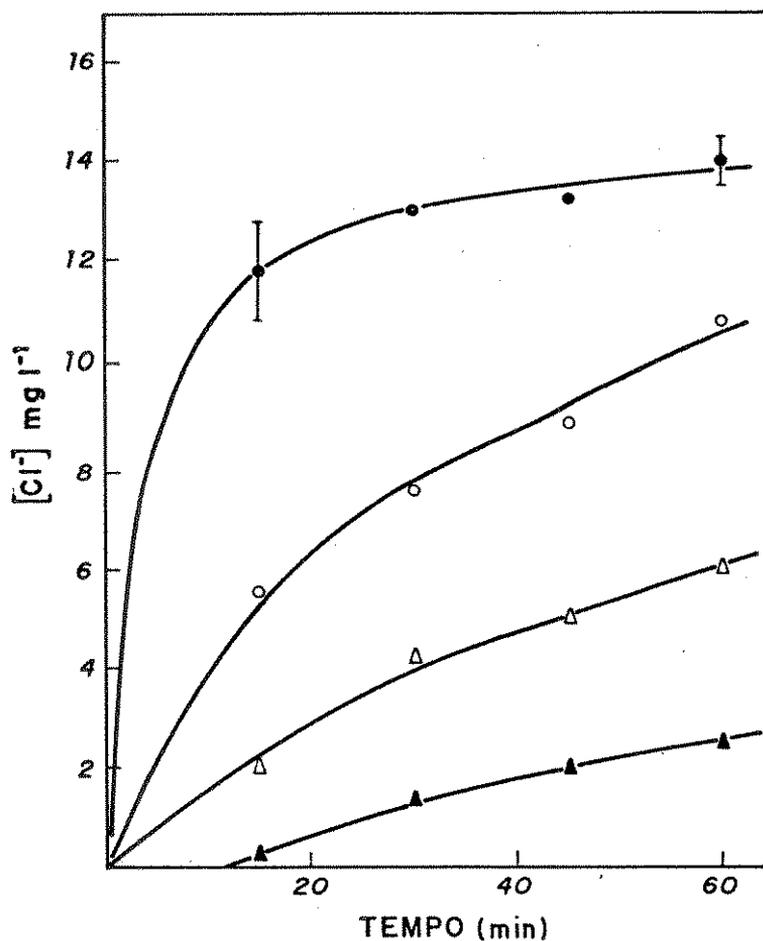


FIGURA 18: Fotoprodução de cloreto em água destilada (●), em amostra do lago do Taquaral "in natura" (○), filtrada (Δ) e tratada em coluna Sep-Pak (▲). Todas as amostras foram contaminadas com 25 mg.l^{-1} de CHCl_3 e utilizou-se como catalisador o Ag-TiO_2 . As barras mostram um desvio padrão típico obtido por triplicata.

III.3 - Fotodegradação do clorofórmio em uma superfície contendo o catalisador suportado (reator de fluxo laminar):

Nesta etapa, foi utilizado um reator de fluxo laminar para o estudo da fotodegradação do CHCl_3 sob condições naturais de irradiação. O reator era composto de um filme do catalisador suportado fisicamente numa superfície de vidro, conforme mostrado na figura 9. O fluxo utilizado foi de $2,6 \text{ ml.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, o que garante um tempo de residência do fluido sobre o semicondutor de aproximadamente 2 min. Nestas condições foram quantificados 3 mg.l^{-1} de cloreto fotogerado após a solução contendo 25 mg.l^{-1} de clorofórmio ter percorrido o filme do semicondutor.

O emprego deste tipo de reator tem a vantagem de não necessitar um tratamento posterior à irradiação para a remoção do óxido. Embora uma quantidade muito pequena do clorofórmio tenha sido degradada, há algumas alternativas que podem ser utilizadas para otimizar este processo, muito embora não tenham sido estudados durante este trabalho. A primeira seria aumentar o tempo de contato entre a solução e o filme, através da recirculação da solução contaminada, como mostrado na figura 19 e/ou aumentando a superfície de contato. A segunda alternativa seria aumentar a intensidade de luz UV, concentrando a radiação solar. Isto pode ser obtido através de superfícies côncavas espelhadas, situadas em toda a lateral do filme. Convém lembrar que ambas alternativas também irão proporcionar uma perda do substrato caso o mesmo seja volátil.

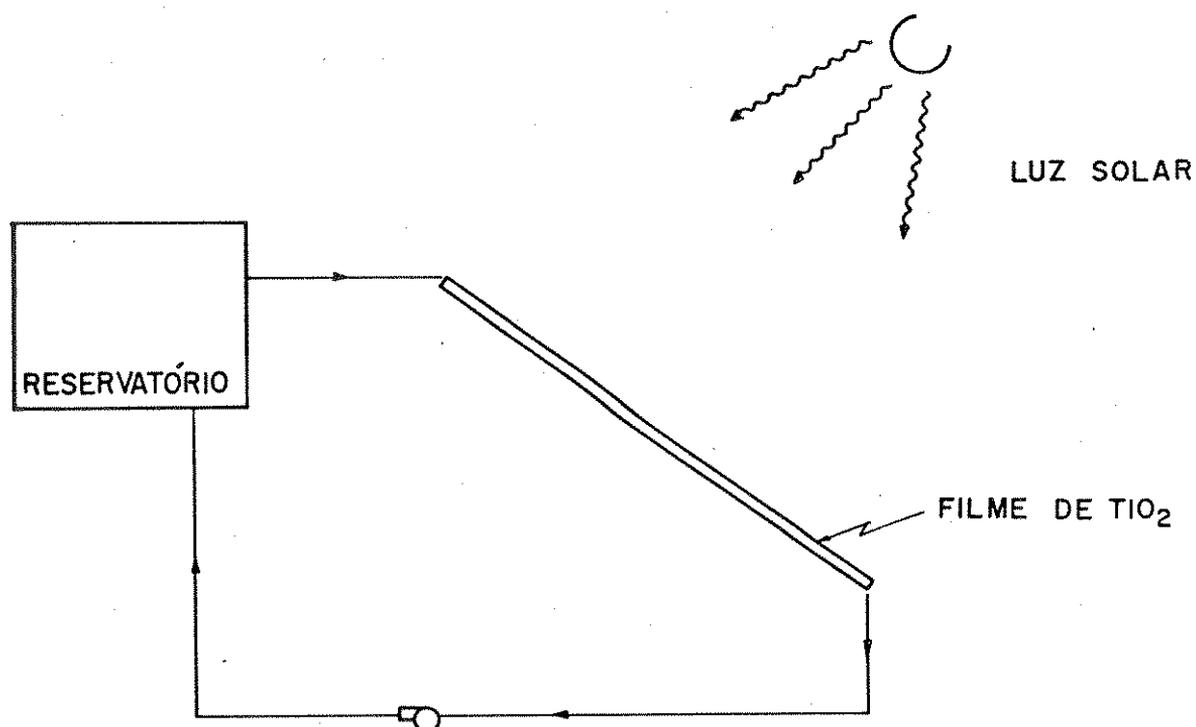


FIGURA 19: Reator solar de fluxo laminar contendo o semiconductor suportado fisicamente.

III.4 - Fotodegradação de outros compostos orgânicos:

III.4.a - FOTODEGRADAÇÃO DO TETRACLORETO DE CARBONO (CCl_4) E DO DICLOROMETANO (CH_2Cl_2):

Não apenas o CHCl_3 , mas também outros compostos organoclorados são formados durante o processo de cloração. Assim sendo, a fotodegradação do tetracloreto de carbono (CCl_4) e do diclorometano (CH_2Cl_2) também foram estudadas. As mesmas condições utilizadas para a irradiação das soluções contendo o clorofórmio foram empregadas nesta etapa e as extensões das fotodegradações destes dois compostos podem ser observadas na figura 20. Pode-se verificar que o comportamento do CH_2Cl_2 é muito semelhante ao do CHCl_3 , gerando 11 mg.l^{-1} de cloreto, ou seja 53% do diclorometano inicialmente presente degradados ao final de 2 h de irradiação. Porém o tetracloreto de carbono, nestas condições, é muito pouco fotodegradado. No mesmo intervalo de tempo somente $2,8 \text{ mg.l}^{-1}$ de cloreto foram quantificados significando que 13% do CCl_4 presente foram fotodegradados. Um estudo muito semelhante foi realizado por Hsiao e colaboradores (1983) que estudaram a fotodegradação destes mesmos compostos e verificaram que a velocidade de degradação do diclorometano é ligeiramente maior que a do clorofórmio, que por sua vez é muitas vezes maior comparado à do CCl_4 . A razão obtida das velocidades de degradação para estes compostos foi de 20:12:1.

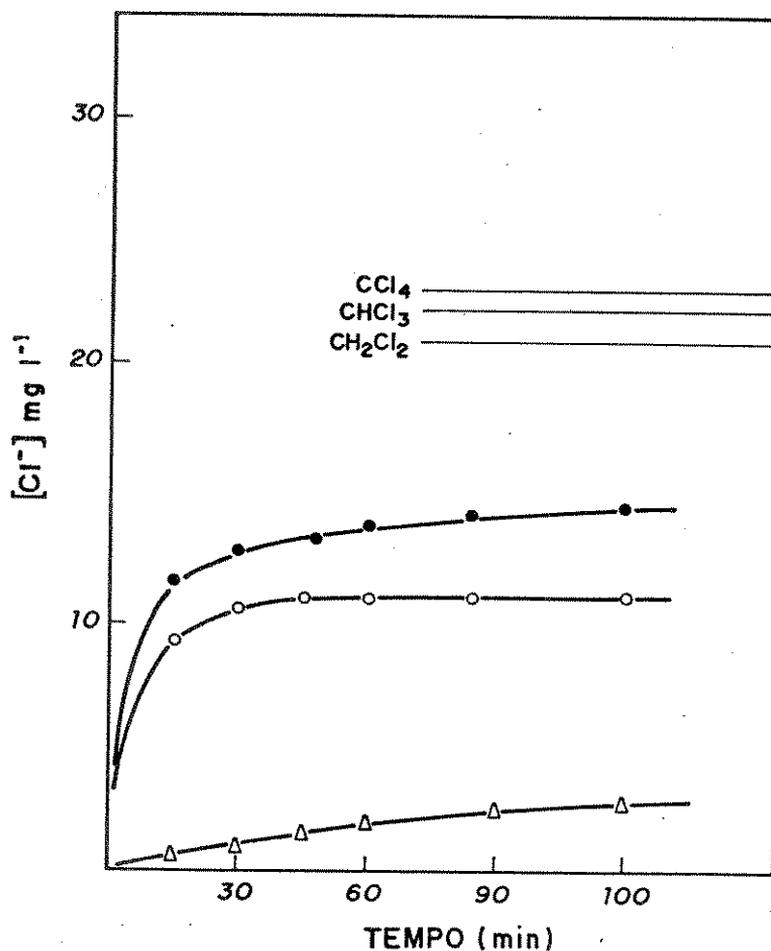


FIGURA 20: Fotoprodução de cloreto em soluções aquosas contendo $25\ mg\ l^{-1}$ de clorofórmio (\bullet), diclorometano (\circ) e tetracloreto de carbono (Δ). Também estão apresentadas as concentrações finais de cloreto esperadas assumindo-se a mineralização total dos respectivos compostos.

III.4.b - FOTODEGRADAÇÃO DA URÉIA ((NH₂)₂CO):

A fotodegradação de um composto não clorado, a uréia ((NH₂)₂CO), foi também estudada. Este composto de origem antropogênica é introduzido no ciclo da água pela contaminação causada pelo aporte de esgotos domésticos.

Devido à crescente demanda por águas que atendam os critérios de potabilidade, é de grande interesse a remoção/destruição da uréia em solução aquosa. Nesta etapa, foi utilizada uma solução contendo 100 mg.l⁻¹ de uréia. Verificou-se que em apenas 12 min de irradiação, 60 mg.l⁻¹ de CO₂ foram fotogerados, ou seja, 83% da uréia originalmente presente foram degradadas. No mesmo intervalo de tempo, porém, somente 12% da uréia em solução foram destruídas quando o TiO₂ puro foi empregado como catalisador. Estes resultados podem ser observados na figura 21.

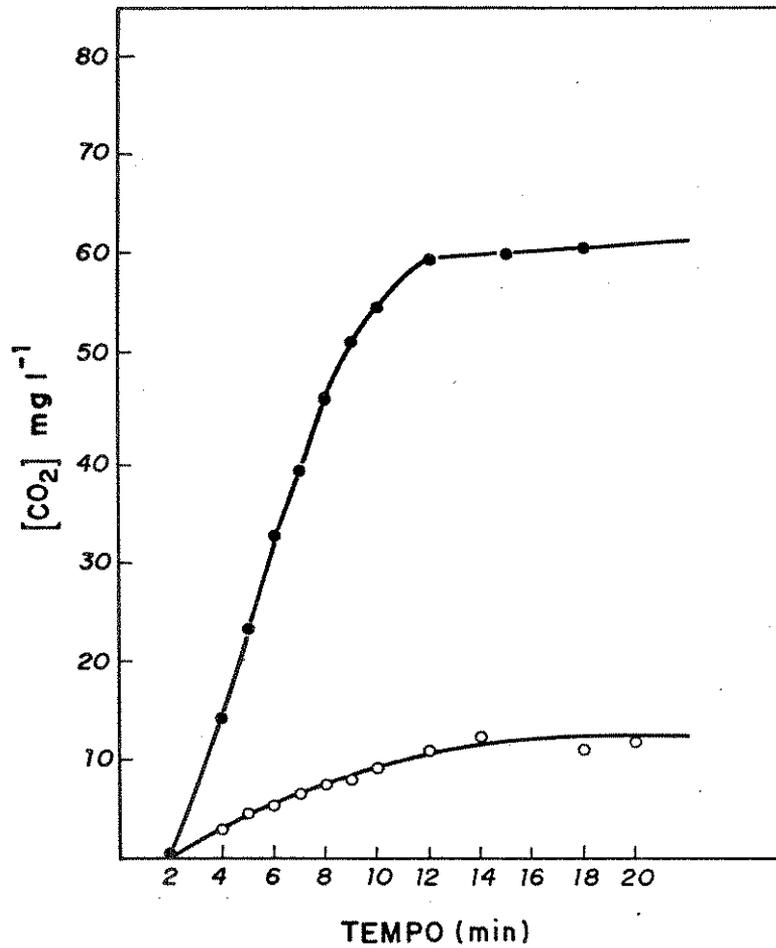


FIGURA 21: Fotoprodução de CO_2 em soluções aquosas contendo 100 mg.l^{-1} de uréia utilizando o Ag-TiO_2 (●) e o óxido puro (○) como catalisadores.

III.4.c - TENTATIVA DE FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) E DO PENTAFLUOROFENOL (PCF):

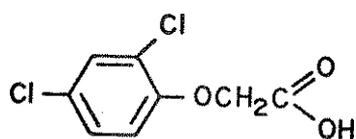
A fotodegradação de outros compostos de interesse ecotoxicológico, tais como o 2,4-D e o PCF, foi investigada. Embora a concentração utilizada para o estudo destes dois compostos, 25 mg.l⁻¹, seja superior à concentração permitida pela EPA em águas potáveis (0,1 mg.l⁻¹ para o 2,4-D e 0,22 mg.l⁻¹ para o PCF), convém mencionar que o 2,4-D é pouco solúvel em água e para a fotólise o composto foi primeiramente dissolvido em 5 ml de álcool etílico e foi levado a 1 l utilizando-se água destilada.

O 2,4-D é comumente utilizado como herbicida, que em conjunto com o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético formam o agente laranja. Esta mistura de compostos pode causar lesões neurológicas, diabetes, má formação fetal, abortos e câncer no sistema linfático (Folha de São Paulo, 1987). A sua estrutura química está apresentada na figura 22A. O pentaclorofenol é comercializado como um conservante de madeira, o qual é geralmente fornecido em uma solução de querosene (solvente orgânico). Este composto pode causar irritação na pele, olhos, nariz e gargante, bem como lesões no fígado (Folha de São Paulo, 1987). A estrutura química deste composto encontra-se na figura 22B.

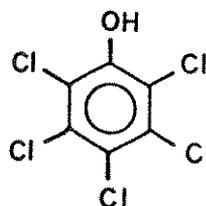
Optou-se primeiramente por tentar monitorar qualquer cloreto gerado, uma vez que estes dois compostos são clorados.

A literatura mostra que a solubilidade do PCF em água é de 8 mg/100 ml; porém, não foi possível solubilizar totalmente 25 mg deste composto em 1 l de água destilada.

Ao final de 1 h de irradiação não se observou a produção de cloreto tanto na suspensão contendo o PCP como na contendo o 2,4-D.



A



B

FIGURA 22: Estrutura química do PCP (A) e do 2,4-D (B).

Investigando a fotólise do PCP, outros pesquisadores verificaram que o seu tempo de meia vida, $t_{1/2}$, é de 2,4 h na superfície da água (3,8 cm da superfície) e de 1,5 a 3 dias, a 1 metro de profundidade, sob irradiação solar. Os autores monitoraram a degradação deste composto quantificando a produção de $^{14}\text{CO}_2$, uma vez que utilizaram o PCP contendo ^{14}C para o estudo (Hwang et alii, 1987; Hwang et alii, 1986), procedimento este bastante sensível sob o ponto de vista analítico.

O resultado aqui apresentado significa que nestas condições o cloreto não é um dos produtos finais da fotodegradação do PCP e neste caso, não foi estudada a possível formação de outros compostos.

O mesmo pode ser aplicado para o 2,4-D, ou seja, o cloro não é um dos produtos da fotodegradação. Monitorando-se a produção do CO₂, observou-se um aumento da concentração no decorrer do experimento. Porém, verificou-se que o CO₂ gerado era produto da fotodegradação do álcool etílico e não do composto em estudo.

III.5 - Velocidade de reação:

Hsiao e colaboradores (1983), estudaram a fotodegradação de compostos organoclorados em presença de luz UV e do TiO₂. Verificaram que quanto maior fosse o recobrimento da superfície do óxido pelo composto, maior seria a extensão da fotodegradação. Assim sendo, a velocidade de reação é proporcional ao recobrimento, θ , da superfície e pode ser expressa na forma da isoterma de Langmuir (Matthews, 1986; Ollis, 1985; Pruden e Ollis, 1983; Hsiao et alii, 1983):

$$\text{velocidade} = k \cdot \theta \quad (13)$$

onde k é uma constante. O recobrimento θ , da equação 13 é definido como:

$$\theta = \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (14)$$

onde C é a concentração em solução do substrato da fotodegradação.

Substituindo a equação 14 na 13 teremos:

$$\text{velocidade} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C}{1 + k_1 \cdot C} \quad (15)$$

onde k_1 e k_2 são constantes; k_1 está relacionada com a afinidade de adsorção e k_2 com a saturação do recobrimento da superfície.

Analisando-se os resultados obtidos na degradação do clorofórmio (tabela VI) sob este aspecto, e utilizando a expressão para a velocidade de aparecimento de íons cloreto, tem-se:

$$\text{veloc. (Cl}^-) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CHCl}_3]}{1 + k_1 \cdot [\text{CHCl}_3]} \quad (16)$$

Os valores das constantes, k_1 e k_2 , resolvendo-se a equação 16 para as concentrações de 200 e 25 mg.l^{-1} de clorofórmio são:

$$k_1 = (5,0 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ mg.l}^{-1}$$

$$k_2 = (3,6 \pm 0,1) \text{ mg.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

TABELA VI: Velocidade inicial de formação de cloreto na fotodegradação do CHCl_3 :

$[\text{CHCl}_3]$ mg.l^{-1}	veloc. ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
200	$(1,8 \pm 0,1)$
100	$(1,3 \pm 0,1)$
25	$(4,0 \pm 0,5) \times 10^{-1}$

Ao se empregar estas constantes, k_1 e k_2 , para calcular a velocidade inicial de formação do cloreto para a solução contendo 100 mg.l^{-1} de clorofórmio, obtem-se o valor de $1,2 \text{ mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Este valor é bastante concordante com o resultado obtido experimentalmente, como pode ser visto na tabela VI. A concordância entre estes dois valores, o observado e o calculado, reforça a teoria que a reação ocorre inicialmente na superfície do TiO_2 e que a velocidade inicial de reação é proporcional à superfície recoberta.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Nos dias atuais torna-se cada vez mais necessário a reutilização das águas como alternativa para suprir a crescente demanda oriunda do crescimento populacional. Um dos itens de potabilidade observado é a obtenção de uma água livre de patogênicos. Para tanto, a desinfecção é essencial. No processo de fotodegradação de um dos sub-produtos formado durante a cloração, o CHCl_3 , foi verificado que dentre as formas alotrópicas do óxido de titânio aqui estudado, a anatase é a que apresentou melhor capacidade catalítica nas condições experimentais utilizadas.

Embora a atividade catalítica do TiO_2 venha sendo explorada por mais de uma década para a mineralização de compostos orgânicos tais como o clorofórmio, o benzeno e as bifenilas cloradas (Oliver et alii, 1979), os resultados apresentados neste trabalho mostram que a atividade deste semicondutor pode ser aumentada quando a prata é incorporada em sua superfície. Este óxido mostrou ser mais eficiente que o TiO_2 puro na degradação do clorofórmio e também da uréia.

É importante enfatizar também que as condições experimentais utilizadas nestes experimentos são comparáveis àqueles encontradas no meio ambiente, especialmente em relação às características da radiação UV. Uma vez que este óxido apresenta um aumento na atividade fotocatalítica nas condições utilizadas no laboratório, torna-se possível o emprego deste semicondutor juntamente com a radiação solar como fonte de excitação. Desta forma, abre-se a possibilidade do emprego deste processo como um método alternativo de oxidação de compostos orgânicos potencialmente tóxicos ao ser humano.

Embora a literatura mostre que a reação de degradação do clorofórmio seja de pseudo-primeira ordem (Ollis, 1985; Hsiao et alii, 1983), não foi possível, através dos resultados obtidos neste trabalho calcular a ordem de reação. Para se obter este valor, seria necessário o monitoramento do decréscimo na concentração de clorofórmio em solução e não a dos sub-produtos de reação formados.

De acordo com Matthews (1989), durante a degradação do azul de metileno, observa-se uma diferença entre as velocidades de desaparecimento do composto e a de formação do produto CO_2 . O autor verificou, desta forma, a presença de produtos intermediários de decomposição, precursores do dióxido de carbono.

O fato observado por Matthews pode ser uma provável explicação para o cálculo da ordem de reação não ter sido possível, ou seja, possivelmente existam produtos intermediários na reação de degradação do clorofórmio, conforme o mecanismo aqui proposto (equações 7-12). Estes intermediários atuam de tal forma que a velocidade de degradação deste composto é maior que a de formação do cloreto.

A presença de intermediários é mais marcante durante a fotodegradação da uréia. De acordo com a equação 5, os produtos desta fotólise são o dióxido de carbono e a amônia. Porém, ao final de 1 h de irradiação de uma solução contendo 100 mg.l^{-1} de uréia, uma concentração menor que 1 mg.l^{-1} de amônia foi quantificada. O outro produto, o CO_2 , atinge um máximo (83%) de produção em menos de 15 minutos de irradiação. Estes resultados significam que as velocidades de formação dos produtos nem sempre são

coincidentes.

Foi verificado também que a velocidade de degradação de um composto está diretamente relacionada com o recobrimento da superfície do catalisador por este composto. A partir deste raciocínio, com o aumento da área superficial do semiconductor espera-se um aumento proporcional da velocidade de reação.

É interessante notar que a incorporação de prata diminuiu a área superficial do TiO_2 puro, de $9,35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $8,49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ no Ag-TiO_2 . Observa-se, no entanto, que embora a área superficial seja menor, o Ag-TiO_2 é um fotocatalisador mais ativo que o óxido não contaminado. Provavelmente, neste caso, a constante de afinidade de adsorção, k_1 , seja maior no Ag-TiO_2 do que no semiconductor puro, aumentando a velocidade de reação, de tal forma que a diminuição da área superficial seja pouco significativa.

Verificou-se também que o catalisador pode ser reutilizado, embora sofra uma diminuição na eficiência quântica devido à possível adsorção de íons cloreto em sua superfície.

Com a possibilidade do reuso, uma aplicação prática seria a pronta implantação de um projeto piloto. Não seriam necessárias maiores alterações nas instalações dos sistemas de tratamentos de águas já existentes. Esta planta consistiria basicamente de um tanque reator e um tanque de sedimentação, situados logo após o processo de desinfecção. O reator de fluxo laminar também pode ser empregado em lugar do tanque reator.

Tanto a primeira quanto a segunda possibilidade de se empregar o semiconductor podem vir a ser utilizadas no processo de

purificação e reuso das águas, bem como no tratamento de efluentes industriais, antes destes serem descartados em corpos receptores.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS

- Arakawa, H., 1985. The present status and trends of photocatalytic reactions. *Techonol. Jpn.*, 18:10-22.
- Asakura, K., Y. Iwasawa e H. Kurada, 1988. A new TiO_2 -attached rhodium metal catalyst. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 84:1329-1340.
- Bahnemann, D.W., C.H. Fischer, M.R. Hoffmann, A.P. Hong, J. Monig e C. Kormann, 1987. Mechanistic study of the photocatalytic decomposition of organic compounds on semiconductor particles. 194th Meeting of the American Chemical Society, Nova Orleans:528-534.
- Belyaev, A.V. Freshwater. In: "World resources". Oxford University Press, Nova Iorque:170-178, 1990.
- Campos, M.L.M., 1988. Fotodegradação de compostos orgânicos presentes em ambientes aquáticos naturais e suas interações com os metais cobre, ferro e cádmio. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP.
- Chandrasekaran, K. e J.K. Thomas, 1984. Photochemical reactions of amorphous and crystalline titanium dioxide powder suspension in water. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, 80:1163-1172.

- Chapman, D. Freshwater. In: "World resources". Oxford University Press, Nova Iorque:161-170, 1990.
- Ciola, R. "Fundamentos da catálise". Ed. Moderna Ltda., 1 edição, São Paulo:1-28, 1981.
- Clark, R.J.H. "The chemistry of titanium and vanadium". Elsevier Publishing Company, London:266-274, 1968.
- Cotruvo, J.A., 1981. THMs in drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, 15:268-274.
- Culp, G.L., 1987. Big changes ahead for drinking water industry. *Wat. Eng. Manag.*, 134:24-26.
- Cundall, R.B. e A. Gilbert. "Photochemistry". Nelson Pitman Press, Bath:1-6, 1970.
- Darwent, J.R. e A Lepre, 1986. Photo-oxidation of methyl orange sensitised by zinc oxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 82:1457-1468.
- De Paoli, M.A. e C.F. Rodrigues, 1978. Aparelhagem para fotólise de compostos sensíveis a oxigênio e unidade e lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão. *Quim. Nova*, 1:16-17.

Domenech, J. e J.M. Costa, 1986. Photoelectrochemical oxidation of oxalate ion in aqueous dispersions of zinc oxide. *Photochem. Photobiol.*, 44:675-677.

Draper, R.B. e D.G. Crosby, 1987. Catalyzed photodegradation of herbicides. In: "Photochemistry of environmental aquatic systems". Ed. R.G. Zika e W.J. Cooper, ACS Symposium Series 327, Washington:240-247.

Droguett, S.E., 1983. "Elementos de catalisis heterogenea". Ed. Eva V. Chesneau, Washington:75-80.

El-Rehaili, A.M. e W.J. Weber Jr., 1987. Correlation of humic substance trihalomethane formation potencial and adsorption behavior to molecular weight distribution in raw and chemically treated waters. *Wat. Res.*, 21:573-582.

Faria, L.C., 1987. Determinação condutométrica de amônia em digeridos de Kjeldahl, águas e solos por análise por injeção em fluxo. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP.

Folha de São Paulo, 30/07/87. A/24.

Fox, R. Population and health. In: "World resources". Oxford University Press, Nova Iorque:49-63, 1990.

- Fox, M.A., 1983. Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. *Acc. Chem. Res.*, 16:314-321.
- Garrels, R.M., F.T. Mackenzie e C. Hunt. "Chemical cycles and the global environment - assessing human influences". Willian Kaufmann Inc., California:50-54, 1975.
- Guimarães, J.R., 1989. Determinação do dióxido de carbono por FIA: aplicação em testes de toxicidade. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP.
- Heller, A., Y. Degani, D.W. Johnson Jr. e P.K. Gallagher, 1987. Controlled suppression and enhancement of the photoactivity of titanium dioxide (rutile) pigment. *J. Phys. Chem.*, 91:5987-5991.
- Hsiao, C.Y., C.L. Lee e D.F. Ollis, 1983. Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3), and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst. *J. Catal.*, 82:418-423.
- Hwang, H.M., R.E. Hodson e R.F. Lee. Photolysis of phenol and chlorophenols in estuarine water. In: "Photochemistry of environmental aquatic systems". Ed. R.G. Zika e W.J. Cooper, ACS Symposium Series 327, Washington:27-43, 1987.

- Hwang, H.M., R.E. Hodson e R.F. Lee, 1986. Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water. *Environ. Sci. Technol.*, 20:1002-1007.
- Jardim, W.F., C. Pasquini, J.R. Guimarães e L.C. Faria, 1990. Short-term toxicity test using *Escherichia coli*: monitoring CO₂ production by flow injection analysis. *Wat. Res.*, 3:351-354.
- Kobayakawa, K., Y. Sato, S. Nakamura e A. Fujishima, 1989. Photodecomposition of kraft lignin catalyzed by titanium dioxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62:3433-3436.
- Krasner, S.W., M.J. McGuire, J.G. Jacangelo, N.L. Patania, K.M. Reagan e E.M. Aieta, 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *J. Am. Wat. Works Assoc.*, 81:41-53.
- Matthews, R.W., 1989. Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85:1291-1302.
- Matthews, R.W., 1987. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Solar Energy*, 38:405-413.

- Matthews, R.W., 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.*, 20:569-578.
- Mill, T. e W. Mabey. Photochemical transformations. In: "Environmental exposure from chemicals". Vol. I, Ed: W.B. Neely e G.E. Blau, CRC Press, Inc., Florida:175-216, 1987.
- Mills, A. e G. Williams, 1987. Methyl orange as a probe of the semiconductor-electrolyte interfaces in CdS suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83:2647-2661.
- Ohnishi, H., M. Matsumura, H. Tsubomura e M. Iwasaki, 1989. Bleaching of lignin solution by a photocatalyzed reaction on semiconductor photocatalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28:719-724.
- Oliver, B.G., E.G. Cosgrove e J.H. Carey, 1979. Effect of suspended sediments on the photolysis of organics in water. *Environ. Sci. Technol.*, 13:1075-1077.
- Ollis, D.F., 1985. Contaminant degradation in water - heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 19:480-484.

Oosawa, Y. e M. Gratzel, 1988. Effect of surface hydroxyl density on photocatalytic oxygen generation in aqueous TiO_2 suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84:197-205.

Page, D. Latin America: Resouce and environmental overview. In: "World resouces". Oxford University Press, Nova Iorque:33-42, 1990.

Pelizzetti, E., M. Barbeni, E. Pramauro, W. Erbs, E. Borgarello, M.A. Jamilson e N. Serpone, 1985. Photocatalytic and photosynthetic processes with semiconductor particulates. *Quim. Nova*, 8:288-299.

Peters, C.J., R.J. Young e R. Ferry, 1980. Factors influencing the formation of haloform in the chlorintion of humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 14:1391-1395.

Pichat, P., E. Borgarello, J. Disdier, J.M. Herrmann, E. Pelizetti e N. Serpone, 1988. A photocondutivity study of electron transfer between CdS and TiO_2 powder in vacuum and in an O_2 atmosphere. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84:261-274.

Pontius, F.W., 1990. Complying with the new drinking water quality regulations. *J. Am. Wat. Works Assoc.*, 82:32-52.

- Tan, C.K. e T.C. Wang, 1987. Reduction of trihalomethanes in water-photolysis system. *Environ. Sci. Technol.*, 21:508-511.
- Tanaka, K., K. Harada e S. Murata, 1986. Photocatalytic deposition of metal ions onto TiO_2 powder. *Solar Energy*, 36:159-161
- Tetlow, J.A. e C.R. Hayes, 1988. Chlorination and drinking water quality - an operational overview. *J. Inst. Wat. Environ. Manag.*, 2:411-415.
- Turner, J.C.R. An introduction to the theory of catalytic reactors. In: "Catalysis science and technology". Vol. 1, Springer-Verlag, Nova Iorque:64-65, 1981.
- Zafirion, D.C., J.J. Dubien, R.G. Zepp e R.G. Zika, 1984. Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18:358A-371A.
- Zepp, R.G., 1987. Factors affecting the photochemical treatment of hazardous waste. 194th Meeting of the American Chemical Society, Nova Orleans:515-518.
- Zielinski, S. e A. Sobczynski, 1985. Photoevolution of hydrogen from water on modified TiO_2 , I. *Acta Chimica Hungarica*, 120:229-234.

Webber, W.J. Jr. e E.H. Smith, 1986. Removing dissolved organic contaminants from water. *Environ. Sci. Technol.*, 20:970-979.

Wells, C.H.J. "Introduction to molecular photochemistry". Chapman and Hall, London:1-13, 1972.