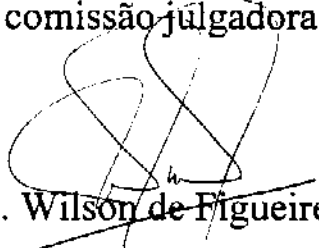


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese,
defendida por Raquel Fernandes Pupo Nogueira em 23 de
maio de 1995, e aprovada pela comissão julgadora".


Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

**FOTODESTRUÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE
TÓXICOS UTILIZANDO TiO₂ E LUZ SOLAR**

Tese de Doutorado

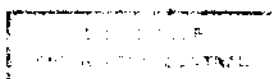


Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim



Maio de 1995



TIPO DE DOCUMENTO	IG
NÚMERO DE REGISTRO	N689f
NÚMERO DE CLASSIFICAÇÃO	24964
DATA DE REGISTRO	433/95
VALOR EM REAIS	R\$ 11,00
DATA DE PAGAMENTO	29.06/95
N.º DE FOLHAS	

CM00072065-6

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Nogueira, Raquel Fernandes Pupo
N689f Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos
utilizando TiO_2 e luz solar / Raquel Fernandes Pupo Noguei-
ra. -- Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.



1. Dióxido de titânio. 2. Fotodegradação. 3. Solar. I.
Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Agradecimentos

Ao Wilson, agradeço pela orientação deste trabalho, mas acima de tudo, pelo incentivo e confiança em mim depositada,

ao Instituto para pesquisas de energia solar (ISFH-Hannover) e ao Prof. Detlef Bahnemann, pela oportunidade de desempenhar parte deste trabalho em seu laboratório,

à professora e amiga Kátia Tannous, pela ajuda na parte de reatores,

à colega e amiga Rosana, pelas grandes discussões e pelo constante apoio,

aos colegas do laboratório, Tuca, Marco, Sônia, Vera, Sandra, Cristina, Pedro, Ana, Roberta, Airton, Fabiane, Ivo, Jarbas, Soraya, Marta, Cláudia e Edgard, pelo ambiente sempre descontraído e companheiro,

ao CNPq e DAAD pela concessão das bolsas para execução deste trabalho e

ao Instituto de Química e seus funcionários pelo apoio técnico e material.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1- Processos tradicionais de tratamento de efluentes industriais	2
1.1.1- Incineração	2
1.1.2- Tratamento biológico	3
1.2- Processos Oxidativos Avançados (POA)	3
1.2.1- Fotólise com peróxido de hidrogênio e UV	4
1.2.2- Ozonização	5
1.2.3- Reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	6
1.2.4- Fotólise com UV/vácuo (VUV)	6
1.3- Fotocatálise heterogênea	7
1.3.1- Princípio da fotocatalise	7
1.3.2- O dióxido de titânio	9
1.3.3- Aplicação da fotocatalise à descontaminação ambiental	11
1.3.4- Novas aplicações da fotocatalise	12
1.3.5- Objetivos	13
2- FOTODESTRUÇÃO DE FENOL COM TiO_2 COLOIDAL-INFLUÊNCIA DA PRATA FOTODEPOSITADA	14
2.1- Introdução	14
2.2- Experimental	17
2.2.1-Reagentes	17
2.2.2-Análises	17
2.2.3-Preparação de TiO_2 coloidal	18
2.2.4-Fotodegradação	18
2.2.5-Fotodeposição de prata no TiO_2 coloidal	20
2.2.6-Determinação actinométrica da intensidade luminosa	20
2.3- Resultados e Discussão	22
2.3.1- Caracterização dos colóides	22
2.3.2-Fotodegradação de fenol	26
2.3.3- TiO_2 P 25 <i>versus</i> TiO_2 coloidal	34
2.4- Conclusão	35

3- UTILIZAÇÃO DA LUZ SOLAR NA FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES - REATOR SOLAR DE LEITO FIXO	36
3.1- Introdução	36
3.1.1- A energia solar	36
3.1.2- Utilização da energia solar	37
3.1.2.1- Fotossíntese	38
3.1.2.2- Células fotovoltaicas	39
3.1.2.3- Obtenção de hidrogênio por processos fotocatalíticos	39
3.1.2.4- Processos térmicos	40
3.1.2.5- Fotoquímica	41
3.1.2.6- A energia solar em processos de descontaminação ambiental	41
3.2- Experimental	44
3.2.1- Reagentes	44
3.2.2- Análises	44
3.2.3- Imobilização do fotocatalisador	45
3.2.4- Fotodegradação	46
3.2.5- Fotodeposição de prata no TiO ₂	47
3.3- Resultados e discussão	48
3.3.1- Influência do ângulo de inclinação da placa	48
3.3.2- Atividade do filme de TiO ₂	48
3.3.3- Variações de temperatura e sua influência	49
3.3.4- Influência de prata fotodepositada e adição de Fe ³⁺ e H ₂ O ₂ na fotodegradação de fenol e ácido dicloroacético	49
3.3.5- Influência da intensidade luminosa	53
3.3.6- Fotodegradação de efluentes industriais	55
3.3.7- Cinética de fotodegradação de ácido dicloroacético e análise do reator.	61
3.3.7.1-Influência do pH na fotodegradação de ácido dicloroacético	61
3.3.7.2- Reator em fluxo com recirculação da amostra	61
3.3.7.3- Reator em fluxo com escoamento único	66
3.4- Conclusão	71
4- CONCLUSÃO GERAL	72
5- REFERÊNCIAS	74

RESUMO

FOTODESTRUÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS UTILIZANDO TiO_2 E LUZ SOLAR

Autora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

A destruição de compostos potencialmente tóxicos por fotocatalise, um método bastante promissor de descontaminação ambiental, é estudada neste trabalho em dois sistemas diferentes: a) o sistema utilizando dióxido de titânio coloidal, onde é avaliada a influência da presença de prata fotodepositada ao TiO_2 frente à fotodegradação de fenol; b) o sistema utilizando o dióxido de titânio P 25 (Degussa) imobilizado em placa de vidro, em um reator em fluxo, utilizando a luz solar como fonte de radiação.

Os colóides foram sintetizados a partir da hidrólise de tetraisopropóxido de titânio em meio ácido. Íons Ag^+ foram fotodepositados sobre a superfície de TiO_2 pela formação de sítios redutores na presença de metanol como doador de elétrons. Os colóides foram caracterizados por absorção na região do UV/Vis, mostrando um limite de absorção (do inglês, "threshlod") em 375 nm para o TiO_2 puro, e uma banda em 424 nm para Ag-TiO_2 correspondente à formação de prata metálica coloidal, proporcional à quantidade fotodepositada. Foi observado que os colóides preparados apresentam alta atividade fotocatalítica (superior a do TiO_2 P 25 Degussa) frente à fotodegradação de fenol (concentração inicial 1 mmol/L), atingindo 76 % de mineralização de fenol em 120 minutos a pH 3, quantificada através de análise de carbono orgânico total (COT). A presença de prata fotodepositada (1 e 2 %) não resultou em um aumento da velocidade de reação. Este fato está relacionado à reoxidação da prata fotodepositada pela lacunas fotogeradas, constatada através da diminuição da banda de absorção característica da prata coloidal. Esta reoxidação pode ser inibida na presença de um bom doador de elétrons como metanol.

Quanto ao reator solar, este consiste de uma placa de vidro com TiO_2 imobilizado sobre a qual a solução é escoada por gravidade enquanto exposta à luz solar. Este é operado com escoamento único ou com recirculação da amostra. Fenol e ácido dicloroacético foram utilizados como modelo nos estudos de fotodegradação. O escoamento único de uma solução de fenol 1 mmol/L, pH 8 a uma vazão de 2,7 L/h resultou em 55 % de degradação de fenol e 30 % de degradação de COT a uma intensidade luminosa solar média de 31,2 W/m^2 . A porcentagem de degradação de

fenol pode ser aumentada com a adição de peróxido de hidrogênio, íons Fe^{3+} e na presença de prata depositada ao TiO_2 . A fotodegradação de efluente industrial fenólico (30 mg/L de fenol e 150 mg/L de COT) resultou em 68,6 % de remoção de fenol e 65,7 % de remoção de COT em pH 8, a uma vazão de 2,7 L/h. Um efeito sinérgico foi observado quando da adição de reagente de Fenton (5 mg/L Fe^{2+} + H_2O_2 200 mg/L, a pH 3,5) ao sistema TiO_2 /luz solar resultando em 96,7 % de remoção de fenol. Foi observada uma relação linear da porcentagem de degradação de solução de ácido dicloroacético 5 mmols/L (pH 3) com o aumento da intensidade luminosa solar em 365 nm na faixa de 20 a 30 W/m^2 . A porcentagem de fotodegradação varia com a carga de composto (mmol/min) observando-se um decaimento exponencial com o aumento da carga. Foi constatado através de experimentos com e sem recirculação da amostra que não ocorrem limitações por transferência de massa no sistema.

ABSTRACT

PHOTODESTRUCTION OF POTENTIALLY TOXIC COMPOUNDS USING TiO₂ AND SOLAR LIGHT

Author: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

The destruction of potentially toxic compounds by photocatalysis was studied in this work in two different systems: a) the system using colloidal TiO₂, where the influence of silver deposits was evaluated for the photodegradation of phenol. b) the system using TiO₂ P 25 supported on a glass plate as part of a plug flow reactor using solar light as source of radiation.

The colloids were synthesized through the hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in acidic medium. The photoreduction of Ag⁺ ions onto TiO₂ surface was achieved by the UV illumination of the colloid in the presence of methanol as electron donor. The characterization of the colloids was made by UV/Vis absorption, what showed a threshold at 375 nm for the naked TiO₂. An absorption band at 424 nm was observed after silver photodeposition, corresponding to the metallic silver deposits. The colloids prepared showed high photocatalytic activity for the degradation of phenol when compared to TiO₂ P 25 (Degussa). The phenol mineralization yielded 76 % at pH 3, quantified by total organic carbon analysis (TOC). The presence of photodeposited silver (1 and 2 % w/w) did not result in an increase of reaction rate. This is related to the reoxidation of silver by the photogenerated holes during irradiation. This was verified by the decrease of characteristic colloidal silver band absorption. This reoxidation was inhibited by the presence of a good electron donor such as methanol.

The solar reactor consisted in a glass plate with supported TiO₂ where the solution falls over as it is exposed to the solar light. The reactor is operated with a single pass or recirculating the sample. Phenol and dichloroacetic acid were used as model compounds in the photodegradation studies. The single pass of 1 mmol/L phenol solution at pH 8 and flow rate of 2.7 L/h resulted in 55 % of phenol and 30 % of total organic carbon degradation at the average light intensity of 31.2 W/m². The percentage of phenol degradation can be increased by the addition of Fe³⁺ ions and the presence of silver photodeposited on TiO₂. The photodegradation of industrial phenolic effluents (30 mg/L of phenol and 150 mg/L TOC) resulted in 68.6 % of phenol and

65.7 % of TOC degradation at pH 8 and a flow rate of 2.7 L/h. A synergistic effect was observed when the Fenton reagent (5 mg/L Fe^{2+} + H_2O_2 200 mg/L, at pH 3.5) was added to TiO_2 /solar light system, resulting in 96.7 % of phenol degradation. It was observed a linear dependence of percentage of degradation with the increase of solar light intensity for the range of 20 to 30 W/m^2 . The percentage of degradation decays exponentially with the increase of molar flow rate (mmol/min.). Experiments with single as well as recirculation of the sample indicated that there is no mass transfer limitation in this system.

ABREVIATURAS

ADA	Ácido dicloroacético
ads.	Adsorvido
aq.	Aquoso
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COPT	Compostos orgânicos potencialmente tóxicos
COT	Carbono orgânico total
e⁻	Elétron fotogerado
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
E_g	Energia de "bandgap"
h⁺	Lacuna fotogerada
MTE	Microscopia de transmissão eletrônica
PFR	"Plug flow reactor"
POA	Processos oxidativos avançados
superf.	Superficial
t_{exp}	Tempo de exposição
US-EPA	Agência de proteção ambiental Norte-Americana
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
VUV	Ultravioleta de vácuo

SÍMBOLOS

α	Cocficiente de absorção
δ	Espessura do filme de fluido
ε	Absortividade molar
Φ	Rendimento quântico
λ	Comprimento de onda
μ	Viscosidade dinâmica
v	Velocidade do filme de fluido
θ	Tempo de retenção
ρ	Densidade
I	Intensidade luminosa
k	Constante de velocidade
l	Comprimento
Re	Número de Reynolds

Capítulo 1

Introdução Geral

1- INTRODUÇÃO GERAL

O grande crescimento da atividade industrial nas últimas décadas tem levado à produção de uma grande quantidade de produtos sintéticos. Estima-se que 1000 novos compostos químicos sejam produzidos a cada ano (Ollis *et alli*, 1989). Muitos destes compostos são tóxicos, cancerígenos ou mutagênicos os quais podem, devido à sua persistência no ambiente, aportar no sistema hídrico, atmosférico ou nos solos. Grande parte desta contaminação pode ser atribuída principalmente a atividades industriais como refinarias de petróleo, à indústria química, têxtil e papelreira. A atividade agrícola também é responsável por grande parte da contaminação ambiental devido à utilização de pesticidas e fertilizantes. O tratamento de água por halogenação também pode transformar compostos presentes na água em substâncias potencialmente tóxicas como por exemplo clorofórmio (Larson e Rockwell, 1979). O esgoto sanitário é outra importante fonte de contaminação, uma vez que estimativas indicam que serão atingidos 7 bilhões de habitantes no mundo no início do ano 2000, gerando uma carga poluente de, aproximadamente, 20 bilhões de kilogramas de rejeitos a cada dia.

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização desta contaminação, bem como dos riscos à saúde humana, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm levado a medidas de prevenção a fim de minimizar o risco de poluição das águas. Controles mais rigorosos na descarga e armazenamento de efluentes tóxicos e o desenvolvimento de novos processos de tratamento são estratégias de preservação ambiental.

No Brasil, porém, este controle ainda é insuficiente e a ausência de métodos de tratamento adequados bem como de descarga de resíduos é uma realidade. Em São Paulo, a Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico e Defesa do Meio Ambiente (CETESB) é a entidade que estabelece e controla os índices ambientais. Grande parte dos resíduos produzidos é concentrado na parte industrializada do país, principalmente no estado de São Paulo, onde segundo dados da CETESB, a geração de resíduos perigosos atinge 820.000 toneladas por ano sendo 376.000 geradas somente na região metropolitana de São Paulo (Passos *et alli*, 1994).

1.1- Processos tradicionais de tratamento de efluentes industriais

O objetivo de um processo ideal para remoção de compostos orgânicos é a conversão da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos do heteroátomo presente, ou seja, a total mineralização dos contaminantes orgânicos. No entanto, muitos dos tratamentos ainda utilizados baseiam-se somente na transferência de fase, sem que os contaminantes sejam de fato destruídos. Dentre estes processos pode-se citar a adsorção em carvão ativado e "air stripping". O processo de tratamento com carvão ativado baseia-se na adsorção líquido/sólido ou gas/sólido através do qual é possível a descontaminação de efluentes orgânicos. O processo de "air stripping" é aplicado à remoção de compostos orgânicos voláteis, através de borbulhamento de ar na fase aquosa, proporcionando a transferência de orgânicos para a fase gasosa. Embora estas técnicas sejam eficientes no processo de descontaminação, elas envolvem apenas a transferência de fase do contaminante. Quanto aos processos oxidativos, a destruição dos compostos pode ser atingida através da oxidação biológica, química ou física (térmica), sendo os mais utilizados a incineração e o tratamento biológico, tratados a seguir:

1.1.1- Incineração

A purificação pelo calor é um conceito antigo que ainda é usado nos dias de hoje para a queima de resíduos em todo o mundo. É um método que tem sido aplicado com sucesso no tratamento de resíduos sólidos e gasosos. No entanto, processos térmicos são limitados para o tratamento de resíduos aquosos uma vez que considerável quantidade de energia é necessária para vaporização da água, antes que os compostos orgânicos sejam destruídos a temperaturas geralmente por volta de 850 ° C. Esta limitação tem sido contornada através do desenvolvimento do processo de oxidação em ar úmido (do inglês "wet air oxidation"), onde os compostos orgânicos são decompostos com ar atmosférico ou oxigênio puro a temperaturas de 150 a 370° C e pressão de 10 a 220 bar (Huang *et alli*, 1993; Dempsey e Oppelt, 1993). A oxidação em ar húmido aumenta a eficiência da incineração, no entanto, devido às condições de operação, é um processo de custo bastante elevado.

Apesar de ser um método destrutivo e aparentemente eficiente de tratamento de resíduos, a incineração tem sido alvo de oposição pública, a qual tem se intensificado nos últimos anos devido a relatos de formação de traços de dioxinas e furanos como

subprodutos da incineração de lixo municipal (Olie *et alli*, 1977; Folha de São Paulo, 1994).

Uma avaliação da toxicidade desta classe de compostos feita pela US-EPA (Agência de proteção ambiental norte americana), indica a 2,3,7,8-tetracloro-*p*-dibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD) como o mais potente carcinogênico já avaliado pelo órgão. Estes compostos podem ser gerados como resultado de combustão incompleta ou por reações de recombinação em misturas contendo compostos orgânicos clorados. Devido a este risco, a incineração é vista hoje por ambientalistas como inviável. No entanto, uma avaliação mais definitiva da sua eficiência, bem como de seu risco ainda é necessária. Uma reavaliação do risco de dioxinas à saúde está sendo preparada pela EPA, a qual foi comentada recentemente em uma série de artigos (Environ. Sci. Technol., 1995).

1.1.2- Tratamento biológico

O tratamento biológico de esgotos domésticos por processos aeróbico ou anaeróbico é utilizado há mais de dois mil anos pelo ser humano. Microrganismos, principalmente bactérias, são utilizados na conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos (CO_2 e H_2O nos processos aeróbicos e CH_4 e CO_2 para anaeróbicos). Nos últimos anos, com o desenvolvimento da microbiologia e de tecnologias de tratamento, um amplo espectro de efluentes foi reconhecido como tratáveis e estes processos passaram a ser utilizados no tratamento de efluentes industriais (Rittmann, 1987; McCarthy e Smith, 1986).

Os métodos de tratamento biológico são bastante empregados, principalmente as lagoas aeradas para o tratamento de efluentes de papelerias. São processos baratos, porém requerem um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos.

1.2- Processos Oxidativos Avançados (POA)

Entre os novos métodos que estão sendo desenvolvidos para a descontaminação de águas, os chamados processos oxidativos avançados (POA) têm atraído muito interesse. Baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante ($E^\circ=2,33 \text{ V}$), os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação com luz ultravioleta, como mostrado no esquema a seguir:

Homogêneos	com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV VUV
	sem irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
Heterogêneos	com irradiação	TiO ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	sem irradiação	eletro-Fenton

Devido à sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, sua eficiência pode ser reduzida pela presença de altas concentrações de sequestradores de $\cdot\text{OH}$, como carbonato e bicarbonato. Os princípios e aplicações técnicas destes métodos foram detalhadamente revisados por Legrini *et alli* (1993) e Huang, *et alli* (1993) os quais são apresentados a seguir:

1.2.1-H₂O₂/UV

O uso do peróxido de hidrogênio em conjunto com a radiação ultravioleta tem sido bastante estudado na fotooxidação de poluentes orgânicos em meio homogêneo (Sundstrom *et alli*, 1989; Milano *et alli*, 1990; Topudurti *et alli*, 1993). Os radicais hidroxila são gerados através da fotólise de peróxido de hidrogênio com luz UV conforme a reação abaixo:



Compostos orgânicos aromáticos e alifáticos presentes em água em baixos níveis de concentração são passíveis de destruição por H₂O₂/UV. O cloro ligado a compostos orgânicos é convertido em íon cloreto indicando a destruição de estruturas orgânicas cloradas. No entanto, muitos intermediários são formados no caso de compostos aromáticos, que por sua vez são degradados estendendo-se o tempo de irradiação (Sundstrom *et alli*, 1990).

1.2.2-O₃/UV

A utilização de ozônio em conjunto com luz UV tem sido tecnicamente desenvolvida com o objetivo de descontaminação de água potável bem como tratamento de águas residuárias. É, provavelmente, um dos processos oxidativos mais utilizados. Do ponto de vista fotoquímico, apresenta absorção muito maior na região de 254 nm do que H₂O₂. O uso da ozonização para o tratamento de águas bem como de efluentes foi recentemente revisado por Masten e Davis (1994).

A geração de $\cdot\text{OH}$ no sistema O₃/UV é resultado da decomposição de peróxido de hidrogênio gerado durante a fotólise de O₃ (eq. 1.2 e 1.1), provocando uma série de reações em cadeia que levam à oxidação de diversas classes de compostos orgânicos, algumas recalcitrantes ao tratamento só com ozônio. Além da destruição de compostos orgânicos tóxicos, através deste método é possível a destruição de vírus e bactérias em águas. Uma das desvantagens apontadas para os processos que envolvem ozônio é a limitação por transferência de massa entre o ozônio gasoso e a solução aquosa.



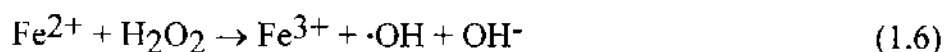
A eficiência do processo pode ser aumentada pela adição de H₂O₂ devido à produção extra de radicais $\cdot\text{OH}$, que por sua vez reagem com O₃ gerando outros radicais e pela transferência de elétrons formando o íon hidroperóxido:



Em uma comparação dos métodos que envolvem ozônio (O₃/H₂O₂, O₃/OH⁻, O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV), foi observado que o processo O₃/H₂O₂/UV é mais eficiente, no entanto, o aumento do custo capital e operacional associados ao uso de O₃, H₂O₂ e UV juntos pode, em alguns sistemas, não justificar um pequeno aumento na eficiência (Masten e Davis, 1994).

1.2.3- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Entre os métodos que não utilizam radiação, o reagente de Fenton apresenta alto poder oxidante, através da geração de radicais hidroxila na mistura $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de acordo com a equação abaixo:



Esta reação foi observada pela primeira vez por Fenton (1894; 1899) e posteriormente seu poder oxidante foi atribuído por Haber e Weiss (1934) aos radicais hidroxila. Uma grande variedade de classes de compostos é passível de oxidação por reagente de Fenton.

A reação é fortemente dependente do pH, sendo a velocidade máxima de decomposição de H_2O_2 em pH 3,5, devido à hidrólise de íon férrico. Reações em cadeia ocorrem quando o Fe^{2+} encontra-se em pequena quantidade, enquanto que um excesso de Fe^{2+} ocasiona perda de $\cdot\text{OH}$ devido à reação:



1.2.4- Fotólise com UV/vácuo (VUV)

A fotólise com UV vácuo consiste na utilização de uma faixa do espectro de até 190 nm, onde o ar (oxigênio) absorve fortemente. A fonte de radiação é obtida através da utilização de lâmpadas de xenônio. A excitação nesta faixa do espectro leva, na maioria dos casos, à homólise de ligações químicas. Além da destruição de contaminantes diretamente por homólise das ligações, a fotólise da água (eq. 1.8) é altamente eficiente na geração de radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação posterior dos contaminantes.



É um processo mais recente e simples, que dispensa a adição de oxidantes. A mineralização de compostos como 4-clorofenol, dimetil-3-nitrobenzeno e atrazina já foi constatada. No entanto, seu desenvolvimento ainda está restrito pela limitada disponibilidade das lâmpadas de xenônio (Jakob *et alli*, 1993; Gonzalez *et alli*, 1994).

1.3- Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. No entanto, é apontado por Fox (1983) a ausência de estudos análogos envolvendo compostos orgânicos até esta data.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi reconhecida pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983a;b) onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes sendo que uma média de 200 publicações por ano tem sido atingida. Dentre estas, uma série de revisões abordam a aplicação do método à descontaminação ambiental (Serpone e Pelizzetti, 1989; Matthews, 1991b; Ollis *et alli*, 1991; Fox, 1992; Mills *et alli*, 1993a; Fox e Dulay, 1993; Herrmann *et alli*, 1993; Pichat, 1994; Hoffmann *et alli*, 1995).

1.3.1- Princípio da fotocatalise

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de "bandgap". Na fotocatalise, um semicondutor é ativado pela absorção de fótons com energia superior à energia do "bandgap", resultando na promoção de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com a geração concomitante de uma lacuna (h^+), na banda de valência. Estas lacunas localizadas na banda de valência mostram potenciais bastante positivos, na faixa de + 2,0 a + 3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o poluente orgânico. Elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais que variam entre

0 e -1,0 V sendo, portanto, bons redutores. Este potencial é suficientemente negativo para reduzir O_2 adsorvido a íon superóxido (Mills *et alli*, 1993; Fox e Dulay, 1993; Ollis *et alli*, 1991).

O esquema de representação da partícula de um semiconductor é mostrado na figura 1.1:

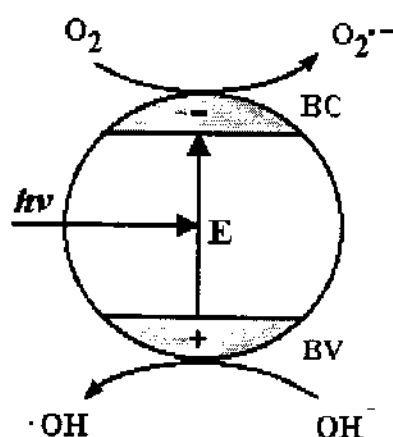


Figura 1.1- Esquema representativo da partícula de um semiconductor e geração de $\cdot OH$ e $O_2\cdot^-$. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

A eficiência das reações de óxido-redução depende da competição entre o processo em que o elétron é abstraído na superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna. Na ausência de doadores e receptores de elétrons adequados, a energia acumulada é dissipada em poucos nanossegundos por recombinação. Este processo de recombinação é evitado principalmente pela presença de O_2 adsorvido. Outros receptores de elétrons, como H_2O_2 e íons metálicos, também contribuem para evitar o processo de recombinação.

Fatores como concentração do semiconductor, área superficial, intensidade luminosa, íons presentes e pH têm sua influência na velocidade de degradação de diferentes compostos.

O aumento da concentração do semiconductor quando utilizado na forma de suspensão em reatores tipo batelada, aumenta a velocidade de degradação devido a um aumento da quantidade de sítios ativos para a absorção da luz incidente e consequentemente a geração de radicais $\cdot OH$. No entanto, um limite é atingido em cerca de 0,1 % (p/v), quando acima deste valor ocorre limitação da transferência de luz.

devido à opacidade da suspensão desfavorecendo, assim, a absorção da radiação pelo semicondutor.

Tem sido observado em experimentos com luz artificial que em intensidades mais baixas a velocidade de degradação é função linear da intensidade luminosa, enquanto que em intensidades altas, observa-se uma dependência com a raiz quadrada da intensidade. Este fato tem sido atribuído a uma maior recombinação do par elétron/lacuna a fluxos mais altos (Okamoto *et alli*, 1985b; Ollis, 1991; Blake *et alli*, 1991; Cunningham, 1994).

A presença de ânions e cátions pode influenciar a atividade fotocatalítica. Íons como SO_4^{2-} , Cl^- e H_2PO_4^- provocam um efeito inibidor devido à adsorção na superfície do semicondutor. O íon cloreto apresenta efeito inibidor somente em concentrações de 0,1 mol/L, enquanto que sulfato, na concentração de 10^{-3} mol/L. O íon nitrato não inibe a fotodegradação em concentrações de até 0,1 mol/L. Alguns cátions como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ entre outros influenciam positivamente na fotodegradação por atuarem como receptores de elétrons. O efeito do pH não é muito marcante para alguns compostos, no entanto, de maneira geral, o meio básico resulta em favorecimento da formação de radicais $\cdot\text{OH}$ aumentando a velocidade de degradação.

1.3.2- O dióxido de titânio

Muitos semicondutores podem atuar como sensibilizadores em processos de oxido-redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica, caracterizada por bandas de valência preenchidas e bandas de condução vazias. No entanto, para que o semicondutor seja fotoativo a ponto de oxidar a matéria orgânica até CO_2 e H_2O via radicais $\cdot\text{OH}$, é necessário que o potencial de oxido-redução da lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$, e o potencial da banda de condução, suficientemente negativo para reduzir O_2 adsorvido, gerando o íon superóxido. Em muitos casos, o semicondutor é capaz de atuar como oxidante através da lacuna fotogerada. O esquema da figura 1.2 mostra as posições das bandas de diferentes semicondutores e o potencial redox para $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2/\text{HO}_2\cdot$.

Entre todos os semicondutores já testados, o TiO_2 apresenta-se como o mais fotoativo. Apresenta outras vantagens como baixo custo e não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e possibilidade de ativação por luz solar. Estas características tornam este semicondutor o mais atraente para a

fotocatálise. O dióxido de titânio é encontrado na natureza em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma anatase possui uma maior fotoatividade que a forma rutilo. A baixa fotoatividade da forma rutilo tem sido explicada pela mais alta taxa de recombinação elétron/lacuna que a forma anatase, devido à sua mais baixa capacidade de adsorção de O_2 (Lewis e Rosenbluth, 1989). No entanto, alguns autores têm constatado que a forma rutilo apresenta atividade mais seletiva para determinados compostos. Foi observado que a forma rutilo é mais fotoativa para a oxidação de CN^- que a forma anatase (Peral e Domenech, 1992).

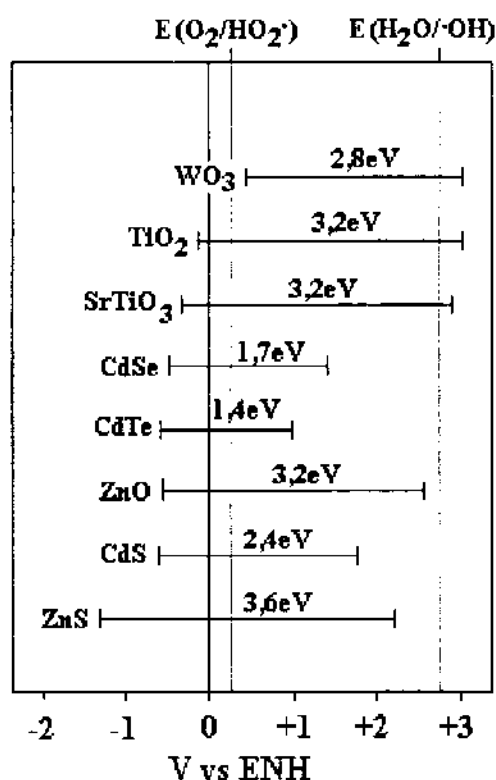


Figura 1.2- Posição das bandas de semicondutores usados como fotocatalisadores e potencial redox de $H_2O/OH^\bullet$ e $O_2/HO_2^\bullet$ a pH 0 (Mills *et alli*, 1993).

O TiO_2 é amplamente utilizado como pigmento para tintas e papel e mais recentemente, também tem sido utilizado como bloqueador solar devido às suas características óticas únicas quando partículas ultrafinas são utilizadas (Judin, 1993).

Existem muitas fontes diferentes de TiO_2 provenientes de diferentes fabricantes. Entretanto, o TiO_2 Degussa P 25 tem sido o mais amplamente utilizado devido à sua maior fotoatividade em comparação com outras fontes disponíveis.

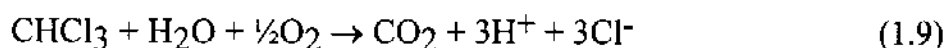
Consiste de uma mistura de 70:30 anatase:rutilo, é não poroso e possui uma alta área superficial (BET) descrita pelo fabricante como sendo igual a $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de partícula médio de 30 nm em agregados de 0,1 μm de diâmetro.

1.3.3- Aplicação da fotocatalise à descontaminação

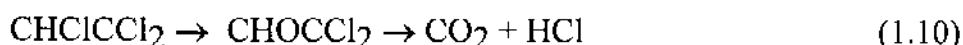
Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de destruição por fotocatalise com TiO_2 . Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 e H_2O .

Haloalcanos e haloalcenos

A cloração da água leva muitas vezes à formação de haloalcanos resultantes da oxidação de ácidos húmicos e matéria orgânica presente na água original. Os haloalcanos que contêm pelo menos um átomo de hidrogênio no mesmo carbono que contém o halogênio são completamente degradados a HCl e CO_2 (Pruden e Ollis, 1983a).



Os haloalcenos são rapidamente oxidados a espécies intermediárias que, por sua vez, são oxidadas a CO_2 e H_2O (Pruden e Ollis, 1983b).



Fenóis e clorofenóis

Muitos clorofenóis são utilizados como preservantes, herbicidas, inseticidas e ocasionam grande perigo de contaminação do meio ambiente devido à sua alta toxicidade. A fotodegradação de fenóis e clorofenóis tem sido extensivamente estudada. São convertidos a quinonas e hidroquinonas através de reação de adição de grupos hidroxila provenientes da geração de $\cdot\text{OH}$ na superfície do TiO_2 , os quais são posteriormente oxidados a CO_2 e H_2O (Okamoto *et alli*, 1985a; D'Oliveira *et alli*, 1990; Tseng e Huang, 1991; Mills *et alli*, 1993b; Mills e Hoffmann, 1993; Ku e Hsieh, 1992).

Surfactantes

Surfactantes são utilizados em larga escala em aplicações industriais bem como domésticas e constituem uma das fontes de poluição de águas. A sua biodegradação é muitas vezes lenta ou parcial e a fotodegradação com TiO_2 apresenta-se como uma alternativa promissora para este tipo de contaminação.

A mineralização de surfactantes aniônicos e catiônicos tem sido observada na presença de TiO_2/UV sendo a extensão da adsorção na superfície do TiO_2 um parâmetro determinante da velocidade de fotodegradação. Muitos agentes surfactantes possuem várias estruturas carbônicas na molécula, resultando em diferentes velocidades de degradação para partes diferentes da molécula. A parte que contém o grupo fenila no surfactante dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBS), por exemplo, é mais rapidamente degradada enquanto que a cadeia saturada é atacada mais lentamente (Hidaka *et alli*, 1989; Hidaka e Zhao, 1992; Hidaka *et alli*, 1992).

Corantes

Efluentes de manufatura de tecidos têm, muitas vezes, coloração intensa e são de difícil degradação por métodos convencionais. A fotodegradação de azul de metileno, rhodamina B e azo corantes gera como produto compostos incolores, o que pode ser observado visualmente. Em corantes que contêm um átomo de nitrogênio no anel, a fotodegradação resulta em total mineralização liberando amônia que é posteriormente oxidada a nitrato. Entretanto, anéis que contêm três átomos de nitrogênio como o herbicida triazina, são estáveis observando-se degradação parcial (Matthews, 1989; Davis *et alli*, 1994; Hustert e Zepp, 1992; Pelizzetti, *et alli*, 1992; Chen e Chou, 1993; Matthews, 1991a).

Além de compostos orgânicos, a fotocatalise também tem sido aplicada à transformação de inorgânicos como CN^- , H_2S , NH_3 , entre outros, além da recuperação de metais por fotorredução na superfície do semicondutor.

1.3.4- Novas aplicações da fotocatalise

Além das aplicações já mencionadas da fotocatalise à descontaminação de águas, outras aplicações têm sido desenvolvidas mais recentemente. Entre elas pode-se citar: a) análise de carbono orgânico total através da fotomineralização da matéria orgânica e posterior quantificação condutométrica de CO_2 (Matthews *et alli*, 1990), b)

destruição de bactérias e vírus (Ireland *et alli*, 1993), c) inativação de células cancerígenas através da fotogeração de radicais hidroxila (Cai *et alli*, 1991), d) destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa, com grande potencialidade de aplicação à desodorização de ambientes (Peral e Ollis, 1992), e) limpeza de derramamentos de petróleo (Nair *et alli*, 1993).

1.3.5- Objetivos

Tendo em vista o crescente interesse pela fotocatalise heterogênea como método de destruição de poluentes e a disponibilidade de energia solar no Brasil, fonte de energia esta ainda pouco explorada, o objetivo deste trabalho é o estudo da viabilidade de utilização desta energia como fonte de irradiação em processos de descontaminação ambiental. A fotodegradação de compostos orgânicos potencialmente tóxicos foi estudada em dois sistemas diferentes: a) o sistema utilizando TiO_2 coloidal, onde a influência da prata fotodepositada ao TiO_2 é avaliada frente à fotodegradação de fenol; b) o sistema que utiliza o TiO_2 imobilizado e luz solar como fonte de irradiação, onde é avaliada a utilização da luz solar bem como do reator solar de leito fixo para a fotodegradação de poluentes.

Capítulo 2

**Fotodestruição de fenol com TiO_2 coloidal-Influência
da prata fotodepositada**

2.1-INTRODUÇÃO

O estudo de metais e óxidos semicondutores na forma de colóide tornou-se importante em vários campos da química e física nas últimas décadas. Sua utilização como catalisadores ou fotocatalisadores em reações de transferência de elétrons bem como o seu emprego na conversão da energia luminosa em elétrica e química, tem estimulado o estudo de tais materiais (Henglein, 1988; Memming, 1988). São considerados colóides, aglomerações de átomos de metais ou moléculas de semicondutores que apresentam tamanho inferior a 100 nm.

Dois grupos se destacaram por estudos sistemáticos envolvendo partículas coloidais: o do professor Henglein em Berlim, e o do professor Grätzel, em Lausanne, os quais são responsáveis por duas revisões bibliográficas que descrevem em detalhes propriedades de colóides metálicos e de semicondutores (Henglein, 1989; Grätzel, 1989). Mais recentemente, propriedades de colóides semicondutores foram também revisadas por Kamat (1993), Bahnemann (1993) e Hagfeldt e Grätzel (1995).

Partículas coloidais, devido ao seu tamanho reduzido, apresentam certas propriedades físico-químicas diferenciadas. O tamanho é, em geral, suficientemente pequeno para permitir que suas soluções sejam opticamente transparentes, pois atenuam a luz quase que exclusivamente por absorção e não por espalhamento. Esta propriedade permite que métodos óticos sejam empregados na detecção de intermediários de vida curta. Técnicas resolvidas no tempo, como fotólise de flash, têm sido bastante aplicadas para a investigação de reações de transferência de elétrons que se dão na interface.

Estas pequenas partículas não têm propriedades de átomos ou moléculas individuais, mas são tratadas como aglomerações em uma estrutura cristalina. O número de aglomeração, que especifica o número de átomos ou moléculas, pode variar de 10 a algumas centenas. Suas propriedades eletrônicas dependem de aspectos de sua física de estado sólido, como estruturas de bandas e "bandgap". Quanto às propriedades óticas, os semicondutores absorvem luz abaixo de um limite de comprimento de onda λ_g , o qual é relacionado à energia do bandgap de acordo com:

$$\lambda_g(\text{nm}) = \frac{1240}{E_g(\text{eV})} \quad (2.1)$$

onde E_g é a energia do bandgap que corresponde à energia do fóton, $E = hc\lambda^{-1}$.

De particular importância são efeitos de tamanho quântico (do inglês, "size-quantum effects") que surgem quando as partículas tornam-se muito pequenas. Neste caso, as interações de átomos nas aglomerações resultam em níveis de energia quantizados. Tais efeitos são caracterizados por mudanças drásticas nas propriedades óticas dos colóides como a alteração do limite de absorção para comprimentos de onda menores com a diminuição do tamanho da partícula, e o aparecimento de picos no espectro de absorção correspondentes a transições entre níveis de energia bem definidos (Lewis e Rosenbluth, 1989).

A recombinação de elétrons e lacunas é um processo eletrônico de grande importância em reações fotocatalíticas utilizando semicondutores, uma vez que a fotocondutividade é dependente do tempo de vida destas espécies. O processo de recombinação tem sido estudado através de técnicas resolvidas no tempo, como fotólise de flash e radiólise de pulso.

Nos estudos de fotólise de pulso utilizando laser, a irradiação acontece em um tempo de nanossegundos. Um grande número de fótons é absorvido em uma partícula coloidal, tendo como resultado uma alta concentração de elétrons e lacunas positivas. Dois tipos de experimentos de fotólise de flash têm sido descritos: no primeiro, elétrons e lacunas são detectados através de sua absorção ótica após excitação do semicondutor, quando é registrado o espectro do transiente; no segundo, são detectados os produtos de reação destas espécies.

Em estudos de radiólise de pulso é possível investigar reações de radicais livres na interface. Os radicais livres são gerados por um pulso de radiação de alta energia e transferem um elétron para a partícula coloidal, onde permanecem por determinado tempo. A vantagem deste método é que um excesso de elétrons em pequenas partículas pode ser estudado sem que lacunas positivas estejam presentes simultaneamente (Baral *et alli*, 1986).

Uma maneira efetiva de influenciar a recombinação das cargas fotogeradas, é através da introdução de dopantes na estrutura cristalina do semicondutor bem como a deposição de metais sobre a superfície da partícula.

Dabestani e colaboradores (1982) demonstraram que depósitos de platina funcionam como sequestradores de elétrons. Este fato também foi observado por Bahnemann *et alli* (1984) através de experimentos de fotólise de flash de suspensão coloidal de Pt-TiO₂, onde uma absorção em 475 nm surge após um pulso de laser de 347 nm, que não ocorre na ausência de platina. Tal absorção é atribuída a lacunas positivas retidas na superfície da partícula coloidal.

A inibição da recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+) em partículas de TiO₂ com íons Fe (III) foi demonstrada por Moser e Grätzel (1987). A presença de íons Fe (III) no semicondutor exerce grande efeito no tempo de vida dos pares e^-/h^+ . O maior tempo de permanência do par foi confirmado através de fotólise de laser, utilizando a absorção característica de elétrons para monitorar o tempo de reação.

Além da inibição da recombinação do par e^-/h^+ , a incorporação de metais aos semicondutores também tem sido estudada com o objetivo de aumentar a faixa de absorção da luz para a região do visível, visando aplicações solares. Sabe-se que o TiO₂, devido à sua energia de bandgap de 3,2 eV, é fotoativado por radiação de comprimento de onda inferior a 400 nm. Em consequência, só uma pequena porcentagem do espectro solar é aproveitada (~3%). Vários metais têm sido incorporados à estrutura bem como à superfície do TiO₂ para aumentar a faixa de absorção na região do visível, como vanádio, prata, platina, ferro, cromo, manganês e nióbio entre outros (Grätzel e Howe, 1990; Wong e Malati, 1986; Palmisano *et alli*, 1988; Kondo e Jardim, 1991; Alberici e Jardim, 1994; Serpone *et alli*, 1994; Sclafani *et alli*, 1991a; Harada *et alli*, 1990; Sabate *et alli*, 1992; Ohtani *et alli*, 1992). No entanto, a influência do metal incorporado ao semicondutor na sua fotoatividade, bem como o mecanismo envolvido no processo não estão ainda esclarecidos.

Neste capítulo, é estudada a influência da fotodeposição de prata ao TiO₂ coloidal e sua fotoatividade frente à degradação de fenol.

2.2- EXPERIMENTAL

2.2.1- Reagentes

Dióxido de titânio (TiO₂ P 25) - Degussa
2-propanol (C₃H₇OH) - Merck
Fenol (C₆H₅OH) - Merck
Tolueno (C₇H₈) - Merck
Metanol (CH₃OH) - Merck
Nitrato de prata (AgNO₃) - Merck
Tetraisopropóxido de titânio (Ti(C₃H₇O)₄) - Aldrich
Aberchrome 540 - Aberchromics LTD.
Ácido perclórico (HClO₄) - Merck

2.2.2- Análises

As amostras provenientes da fotodegradação de fenol foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) por fase reversa e através de medidas do Carbono Orgânico Total (COT).

Através de CLAE foi quantificado o fenol remanescente durante a fotodegradação. Foi utilizado o equipamento Dionex 4500i com coluna C-18 Bondapack (25 cm). A mistura metanol/H₂O (1:1) foi utilizada como eluente a uma vazão de 1 mL/min e a detecção foi feita através de absorção no ultravioleta (270 nm).

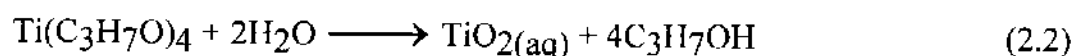
A análise de COT determina o conteúdo de carbono orgânico e inorgânico de uma amostra (em mg/L de carbono). Esta análise foi originalmente desenvolvida para a determinação de carbono dissolvido em água do mar (Sugimura e Suzuki, 1988). Hoje apresenta ampla aplicação na análise de amostras reais de efluentes onde a complexidade da amostra dificulta a quantificação de cada componente individualmente. Esta análise consiste de duas etapas. Na primeira é quantificado o carbono total da amostra, após injeção em um forno a 680 °C contendo um catalisador. O CO₂ liberado na combustão é quantificado através de absorção em infravermelho não dispersivo fornecendo a quantidade de carbono total. Em uma segunda etapa, é quantificado o conteúdo de carbono inorgânico, quando a amostra é acidificada e o CO₂ liberado, proveniente de carbonatos e bicarbonatos, é medido da mesma maneira que o carbono total. O carbono orgânico total da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de carbono total e inorgânico. Para estas análises, um analisador de

carbono TOC 5000 - SHIMADZU foi utilizado. Através desta técnica, foi estimada a mineralização da matéria orgânica presente durante a fotodegradação de fenol.

Espectros de absorção no UV-Vis da suspensão coloidal durante fotodegradação foram obtidos em espectrofotômetro Bruins Omega 10.

2.2.3- Preparação de TiO₂ coloidal

O dióxido de titânio coloidal foi obtido a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio como mostra a reação 2.2.



Partiu-se de 6,66 mL de tetraisopropóxido de titânio, que foram dissolvidos em 137,5 mL de 2-propanol sob atmosfera de nitrogênio. Esta solução foi adicionada gota a gota a 1,356 L de HClO₄ pH 1,5 em banho de gelo. A suspensão foi deixada sob agitação por 2 dias quando se apresentou completamente transparente. O solvente foi então evaporado a temperatura inferior a 30° C e pressão reduzida (20 mbar). Após evaporação de parte do solvente, a suspensão foi dialisada contra água (500 mL) por aproximadamente uma hora, quando o pH final atingiu o valor de 1,2. A diálise tem como objetivo facilitar a evaporação do solvente através da redução da força iônica. Uma suspensão transparente 1 g/L de TiO₂ coloidal em água resultou em solução de pH 3,0. Esta suspensão se mostrou estável por vários meses à temperatura de 4°C.

2.2.4- Fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram realizados com borbulhamento constante de oxigênio em uma cela com refrigeração (20° C), com capacidade para 50 mL e janela de quartzo (Figura 2.1). Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão OSRAM HBO de 500 W de potência cujo espectro é mostrado na figura 2.2. O TiO₂ coloidal foi utilizado na concentração de 1 g/L e alíquotas de 1 mL foram retiradas a cada 20 minutos, diluídas para 5 mL e submetidas à análise de COT e CLAE. Foram também registrados espectros de absorção na região do UV/VIS.

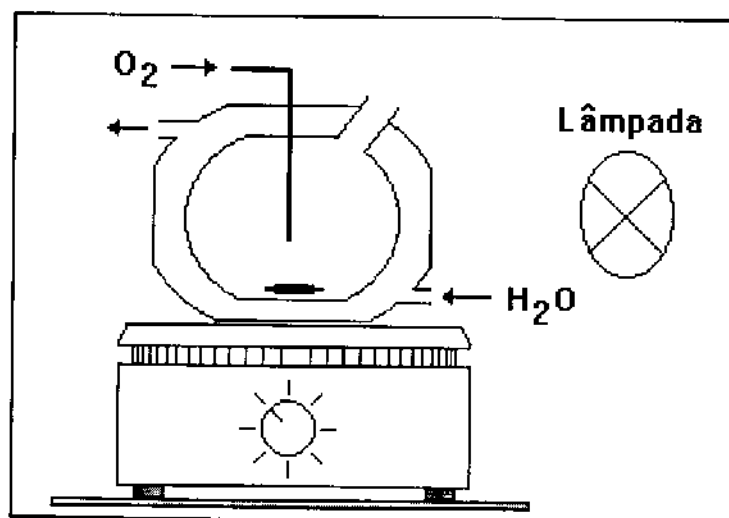


Figura 2.1- Esquema da cela de irradiação com refrigeração.

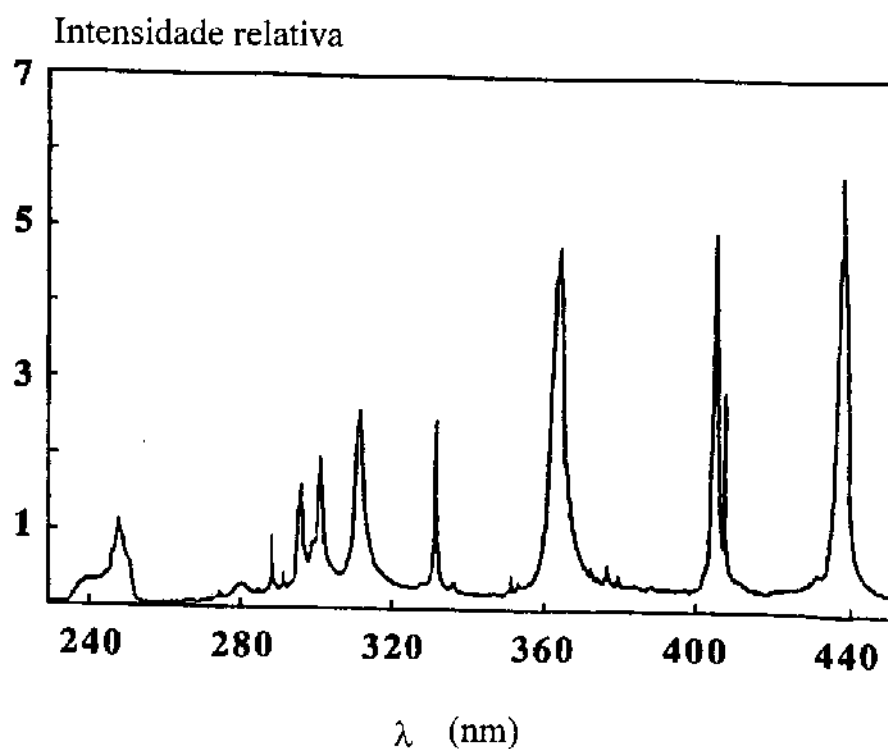


Figura 2.2- Espectro de emissão de lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão - HBO de 500 W de potência.

2.2.5- Fotodeposição de prata ao TiO₂ coloidal

A fotodeposição de prata ao TiO₂ coloidal foi obtida através da irradiação de 50 mL de suspensão 2,5 g/L de TiO₂ na presença de AgNO₃ em quantidade suficiente para uma deposição de 1 e 2 % p/p de prata e metanol (2 mL) por 90 minutos. Após irradiado, evaporou-se o solvente a pressão reduzida e temperatura inferior a 30° C.

2.2.6- Determinação actinométrica da intensidade luminosa

O actinômetro químico é utilizado para a determinação da intensidade luminosa que atinge o sistema. É realizado através de uma reação fotoquímica cujo rendimento quântico é conhecido. O rendimento quântico caracteriza a eficiência do processo fotoquímico através da relação entre o número de moléculas de produto gerado em uma reação, ou consumo de reagente, pelo número de fótons absorvidos:

$$\Phi = 100 \frac{n^{\circ} \text{ de moléculas reagentes (ou formadas)}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (2.3)$$

A intensidade luminosa no sistema foi determinada através de um actinômetro químico, Aberchrome 540 de acordo com o método descrito por Heller e Langan (1981). Este actinômetro apresenta vantagens devido à sua reversibilidade, uma vez que passa da forma A para B (figura 2.3) através da absorção de luz de comprimento de onda entre 313-366 nm e é recuperado através de absorção de luz branca, podendo ser usado novamente. A absorbância a 494 nm é medida antes e após irradiação e o aumento da absorbância (ΔA) permite o cálculo da intensidade luminosa através da expressão:

$$I = \frac{\Delta A \cdot v \cdot N}{\Phi \cdot \epsilon_{494} \cdot t} \quad (2.4)$$

onde v = volume da solução irradiada (em dm³)

N = número de Avogrado

$\Phi_{A \rightarrow B} = 0,2$

$\epsilon = 8200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (a 494 nm; em tolueno)

t = tempo (s)

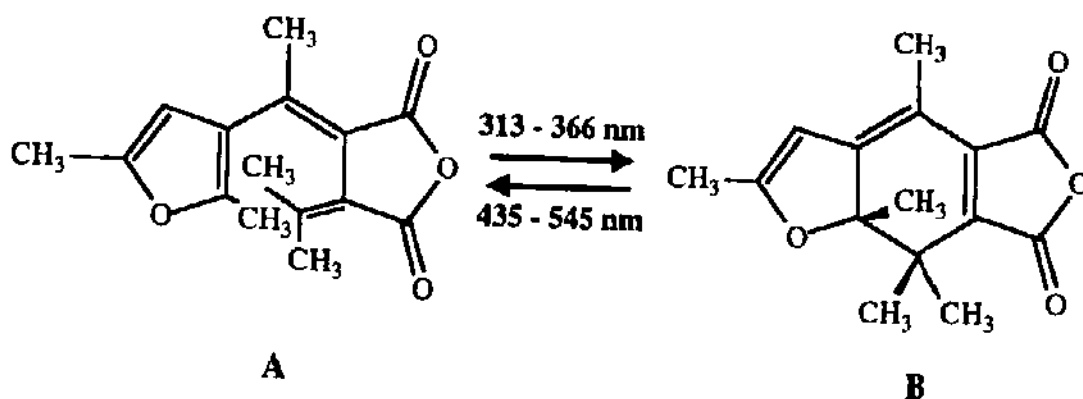


Figura 2.3- Fotorreação reversível de Aberchrome 540.

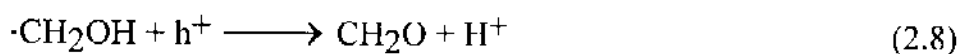
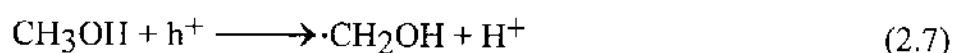
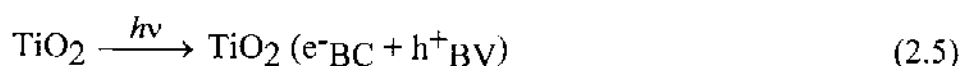
Para a determinação da intensidade luminosa, a absorbância da solução de actinômetro (*ca* 5 mmol/L em tolueno) foi medida em 494 nm e em seguida 50 mL da solução foram irradiados na cela da figura 2.1 com agitação constante por 20 s. Foi necessária a utilização de um filtro GG 455 (Schott) (filtra luz abaixo de 465 nm) para a medida do fluxo de fótons e um filtro UG 5 (Schott) (filtra luz entre 370 e 700 nm) para reverter o actinômetro. Após irradiação, a absorbância foi medida novamente e a intensidade calculada através da expressão 2.4, resultando no valor de 2,485 $\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

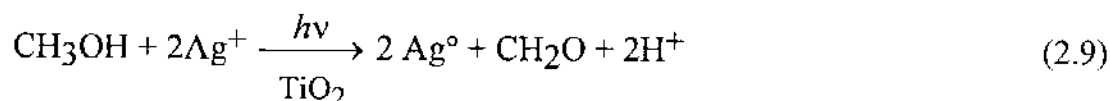
2.3.1- Caracterização dos colóides

Com a formação do par e^-/h^+ durante irradiação de TiO₂, já descrita anteriormente (1.3.1), é possível reduzir íons metálicos adsorvidos sobre a superfície da partícula, uma vez que o semiconductor apresenta potenciais de redução que variam entre 0 e -1,0 V. O metal atua como aceptor de elétrons gerando depósitos metálicos sobre a superfície do catalisador. Compostos orgânicos como álcoois atuam como doadores de elétrons favorecendo a deposição do metal. Tal processo foi descrito por Kraeutler e Bard (1978) como um método de preparação de um material com metal disperso de forma homogênea, suportado sobre um semiconductor, para aplicações como catalisador. Os autores descrevem a fotodeposição de platina sobre TiO₂ a partir de hexaplatinato.

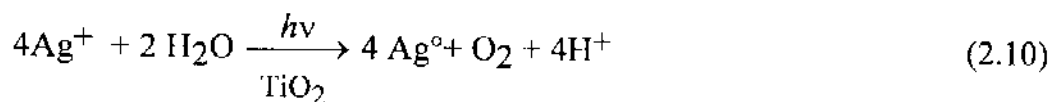
Reações fotocatalíticas de partículas de TiO₂ em suspensão na presença de sais de prata têm sido estudadas. Durante irradiação, íons prata adsorvidos na partícula atuam como aceptores de elétrons gerando depósitos de Ag⁰ sobre a superfície do TiO₂. Na presença de álcoois, produtos oxidados como acetonas e aldeídos foram identificados, gerados de acordo com as reações abaixo:



o que resulta na reação total:



No entanto, na ausência de álcoois, a irradiação leva à formação de O₂ (eq.2.10), (Ohtani e Nishimoto, 1993).



A incorporação de prata ao TiO₂ coloidal anatase afeta significativamente sua absorção no visível. A figura 2.4 mostra os espectros de absorção de TiO₂ coloidal puro obtido a partir de hidrólise de tetraisopropóxido de titânio na concentração de 0,22 g/L. Observa-se que nenhuma absorção ocorre acima de 400 nm, indicando uma suspensão transparente coloidal. O espectro de absorção do colóide obtido após 90 minutos de irradiação na presença de prata e metanol (de coloração amarela), mostra a formação de uma banda de absorção em 423 nm proporcional à concentração de Ag, 0,12 para 1 % Ag e 0,22 para 2 % de prata, referente à prata coloidal fotodepositada sobre a superfície do colóide. Espectro de absorção de prata metálica coloidal foi previamente descrito mostrando uma absorção em 380 nm. No entanto o comprimento de onda da banda de absorção bem como a largura da banda dependem do tamanho da partícula (Henglein, 1979; Henglein, 1989).

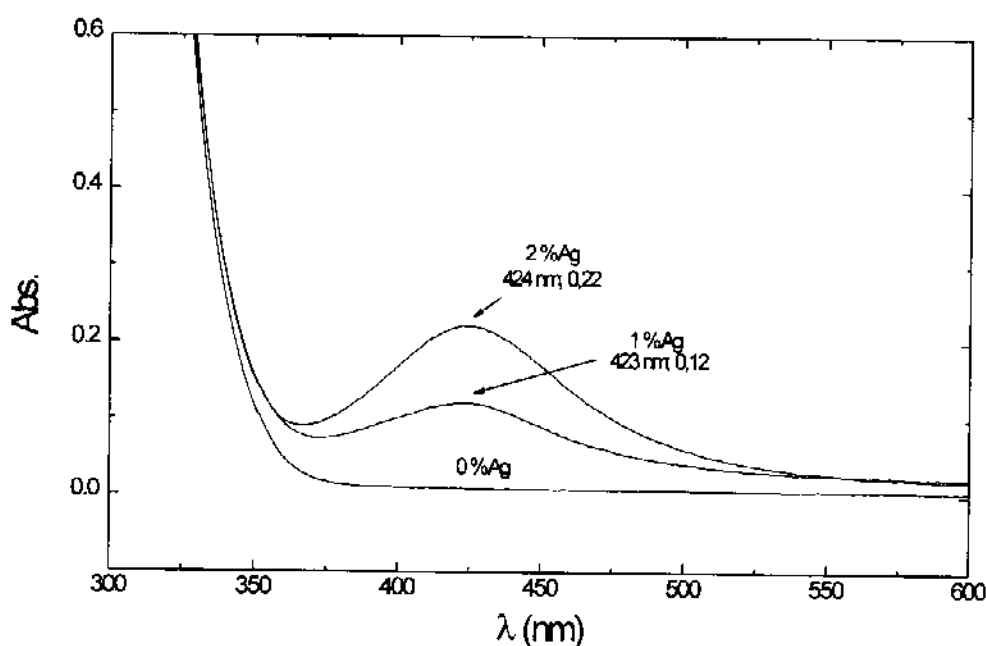


Figura 2.4- Espectro de absorção de TiO₂ coloidal com diferentes porcentagens de prata.

A figura 2.5 mostra micrografias de transmissão eletrônica dos colóides Ag-TiO₂ preparados. Observa-se que as partículas de TiO₂ não puderam ser visualizadas por MTE uma vez que apresentam diâmetro inferior a 50 nm, mas pôde-se observar as partículas de prata coloidal com dispersão homogênea e tamanho de aproximadamente 300 nm. Grandes aglomerações de prata (até 400 nm) também foram encontradas por Hermann *et alli* (1988) após fotodeposição de prata sobre TiO₂ P 25 para porcentagens acima de 2 %.

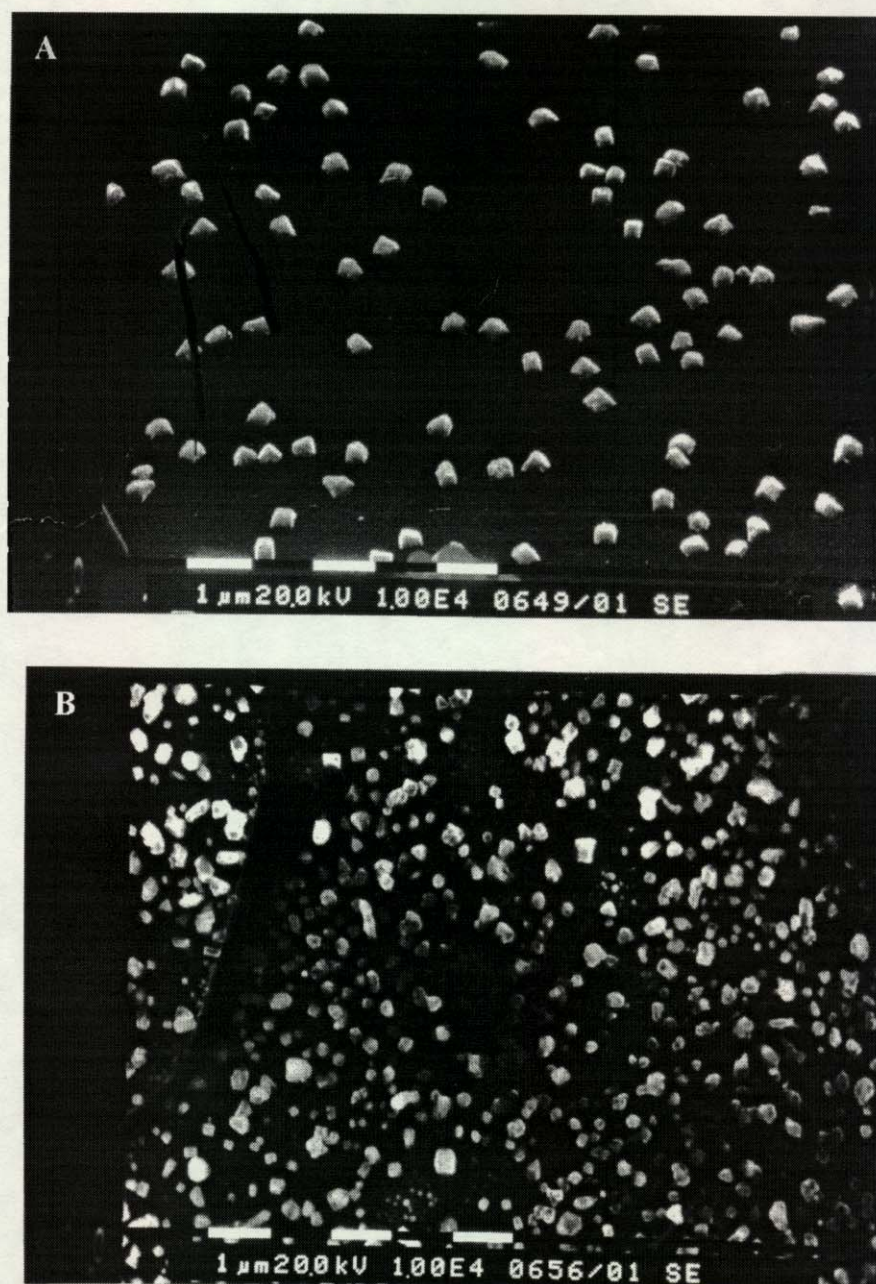


Figura 2.5- Micrografias de transmissão eletrônica de Ag-TiO₂ coloidal; A: 1 %; B: 2 % de Ag.

A figura 2.6 mostra um gráfico de $\ln \alpha$ em função da energia do fóton, $E=hc\lambda^{-1}$ para soluções dos colóides obtidos. O coeficiente de absorção α foi calculado pela medida de absorbância A de acordo com:

$$\alpha = \frac{2303\rho}{lcM} A \quad (2.11)$$

onde $\rho=3,9 \text{ g cm}^{-3}$ é a densidade de TiO₂, $M= 79,9 \text{ g mol}^{-1}$ é o peso molecular, c é a concentração molar do TiO₂, e l é o caminho ótico. Tomando-se a porção linear da curva e considerando a energia do "bandgap" do TiO₂ anatase (3,2 eV para $\ln\alpha=6,5$) pôde-se determinar o "bandgap" para os colóides preparados (Kormann *et alli*, 1988a). Observa-se que para TiO₂ puro, a energia do "bandgap" é de 3,31 eV, enquanto que após fotodeposição de prata ocorre uma redução deste valor para 3,16 eV, não se observando diferença entre a concentração de 1 e 2 % de prata.

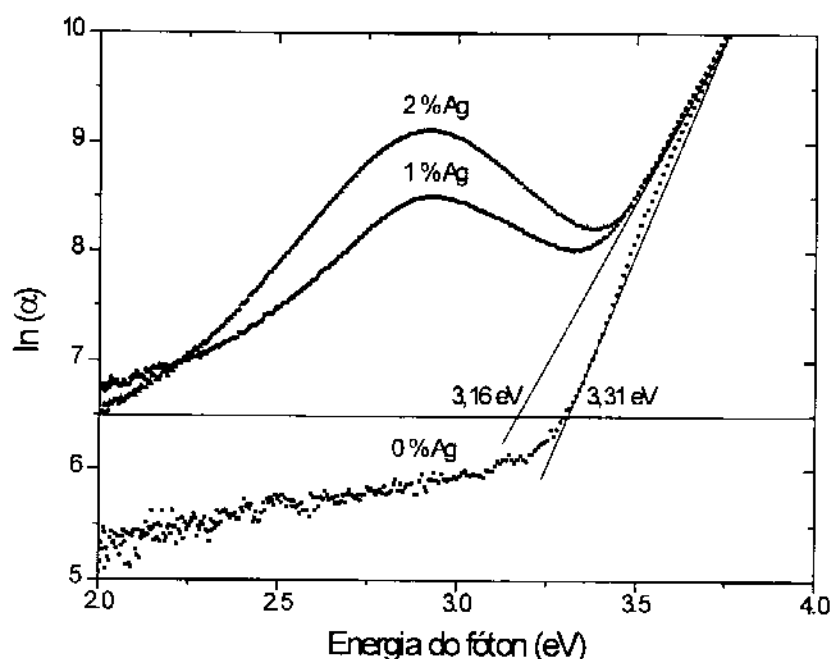


Figura 2.6- Espectros de absorção de TiO₂ coloidal. Cálculo da energia de "bandgap".

A diminuição da energia do bandgap do semiconductor representa uma maior absorção na região do visível, favorecendo sua utilização com luz solar, uma vez que a maior parte do espectro solar está na região do visível.

2.3.2- Fotodegradação de fenol

Por ser um contaminante bastante comum em efluentes industriais, a utilização de fenol como modelo tem sido bastante frequente na avaliação da atividade fotocatalítica de semicondutores em diferentes sistemas, bem como na proposição de mecanismos envolvidos na fotodegradação (Okamoto *et alli*, 1985a; Matthews, 1987a,b e 1988; Al Ekabi e Serpone, 1988; Wei *et alli*, 1990; Wei e Wan, 1991; Wei e Wan, 1992; Matthews e McEvoy, 1992a,b; Pelizzetti *et alli*, 1993). A atividade fotocatalítica dos colóides preparados foi avaliada através da degradação de fenol.

Colóides de dióxido de titânio podem ser facilmente dissolvidos em meio ácido ($\text{pH} < 3$). O aumento do pH de suspensões coloidais leva à aglomeração das partículas devido à diminuição da carga superficial, resultando num espalhamento de luz. Com uma adição rápida de base, a carga superficial é revertida rapidamente evitando aglomeração da maior parte das partículas (Kormann *et alli*, 1988a). A fotodegradação de fenol foi testada em dois valores de pH (3 e 12) sendo que uma atividade maior foi encontrada em valor de pH 3 (76 % de remoção de COT em 120 minutos). A figura 2.7 mostra um gráfico onde são lançados os valores da razão entre o conteúdo de COT em tempo de irradiação t e em tempo inicial t_0 (COT/COT_0) para os dois valores de pH. Todos os experimentos subsequentes foram realizados a pH 3.

Observa-se na figura 2.8 que a degradação de fenol é significativamente afetada pela concentração inicial. A degradação foi quantificada através da variação de carbono orgânico total com o tempo de irradiação. Nota-se que 46 % de mineralização de fenol são atingidos em 120 minutos na concentração de 2 mmol/L enquanto que 95 % são atingidos para 0,2 mmol/L em 100 minutos, quando TiO₂ coloidal puro é utilizado.

O mesmo comportamento é observado quando o TiO₂ coloidal com prata depositada é utilizado como fotocatalisador. Para Ag-TiO₂ 2% Ag, foi observado que 41 % de uma solução 2 mmol/L foram mineralizados em 120 minutos. Neste mesmo intervalo de tempo, a mineralização atinge 97 % para uma solução dez vezes mais diluída, ou seja, 0,2 mmol/L (resultados não mostrados).

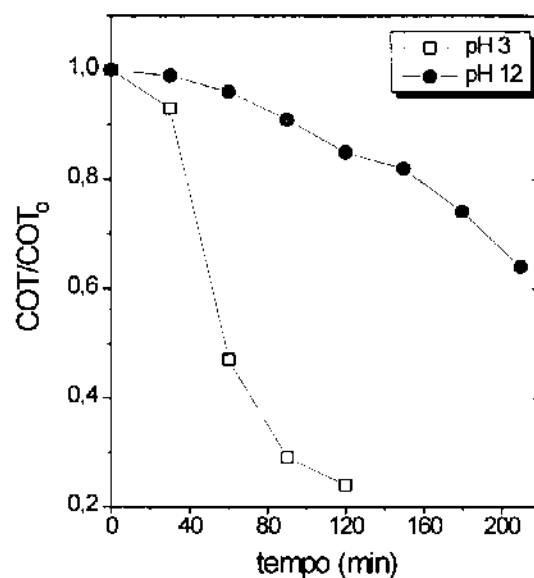


Figura 2.7- Influência do pH na fotodegradação de fenol 1 mmol/L por TiO₂ coloidal puro.

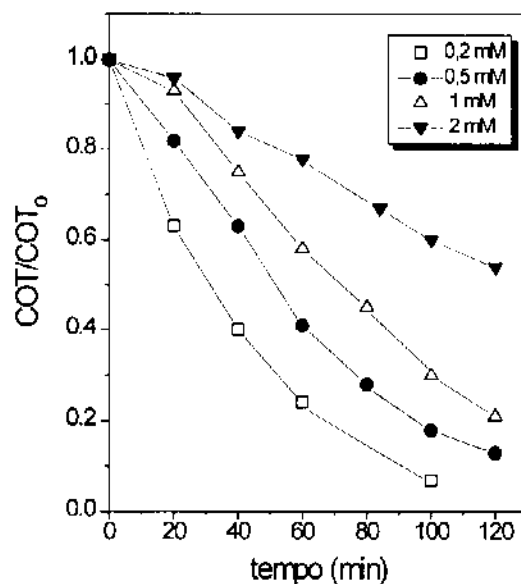
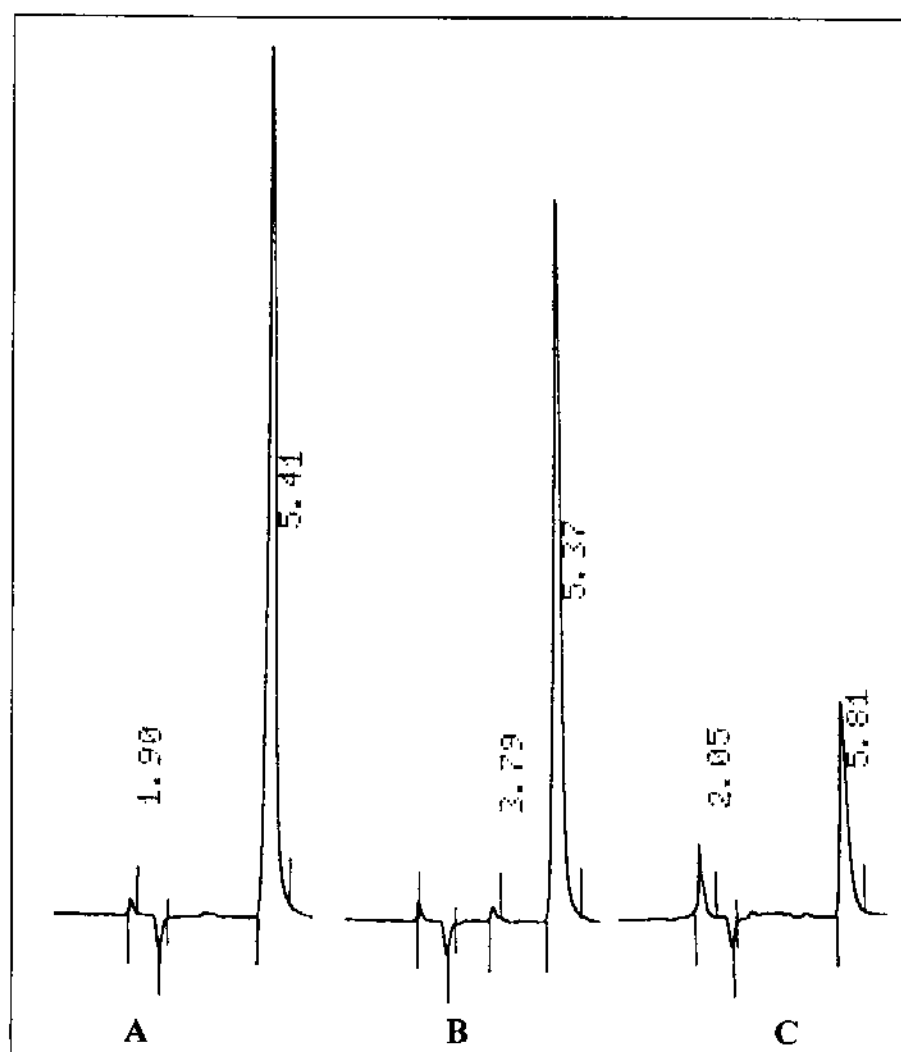


Figura 2.8- Influência da concentração inicial na mineralização de fenol com TiO₂ coloidal puro.

As figuras 2.9 e 2.10 mostram cromatogramas (CLAE) típicos da fotodegradação de fenol 1 mmol/L nos tempos de irradiação zero, 20 e 80 minutos para TiO₂ puro e com 1 % de prata fotodepositada respectivamente. Quando o TiO₂ puro é utilizado, observa-se a formação de um intermediário de tempo de retenção de 3,79 min. no tempo de irradiação de 20 minutos, o qual é posteriormente degradado. Quando Ag-TiO₂ é utilizado, observa-se que não ocorre a formação de intermediários quantificados entre tempos de retenção de 2 e 5 minutos. No entanto, ocorre um grande aumento na quantidade de compostos mais polares que eluem no volume morto da coluna.



A Figura 2.9- Cromatogramas de fotodegradação de fenol 1 mmol/L com TiO₂ puro. A: antes da irradiação; B: 20 min. C: 80 min de irradiação.

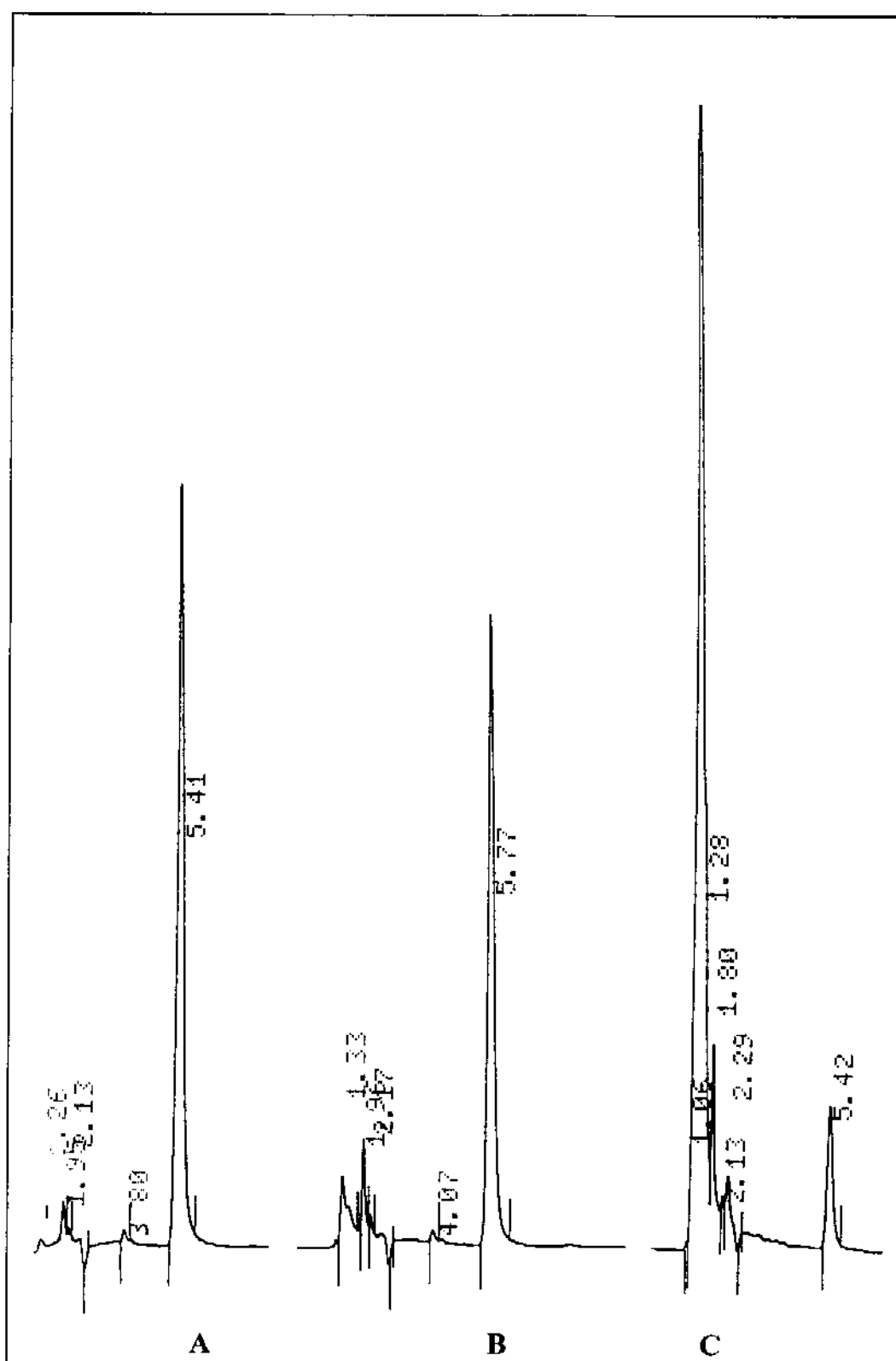


Figura 2.10- Cromatogramas de fotodegradação de fenol 1 mmol/L com Ag-TiO₂ 1 % Ag. A: antes da irradiação; B: 20 min. C: 80 min de irradiação.

A tabela 2.1 mostra valores de rendimento quântico para a fotodegradação de fenol em diferentes concentrações e porcentagens de prata. Para estes cálculos foram utilizados valores de concentração de fenol em função do tempo de irradiação obtidos por CLAF.

Tabela 2.1- Rendimento quântico para a fotodegradação de fenol.

fenol(mmol/L)	% Ag (TiO ₂)	Φ (%)
0,2	0	2,9
	1	2,8
	2	2,7
0,5	0	3,1
	1	2,7
	2	3,3
1,0	0	5,7
	1	6,6
	2	4,3
2,0	0	9,7
	1	6,8
	2	9,1

De acordo com os valores de rendimento quântico calculados a partir dos dados de velocidade inicial de degradação de fenol, nota-se que a presença de prata não resultou em maior eficiência do colóide para uma mesma concentração de fenol, sendo que em alguns casos ocorre inclusive um efeito negativo. O mesmo comportamento é verificado para outras concentrações de fenol. A figura 2.11 mostra a diminuição da concentração de COT durante a fotodegradação de fenol 0,5 mmol/L com os três colóides preparados. Um controle na ausência de TiO₂ indica que ocorre fotólise de fenol, onde 25 % são mineralizados em 120 minutos somente pela absorção de luz.

Espectros de absorbância das amostras durante a fotodegradação de fenol (fig. 2.12) mostram que ocorre uma diminuição gradual da banda em 420 nm, referente à prata metálica, até 120 minutos quando desaparece completamente. Esta diminuição da absorbância indica uma reoxidação da prata.

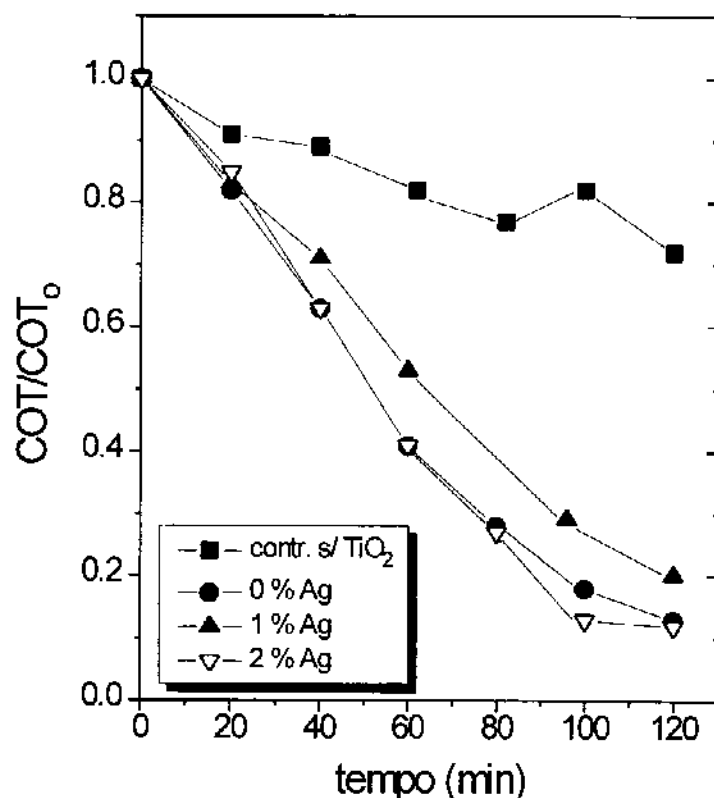


Figura 2.11- Fotodegradação de fenol 0,5 mmol/L.

O mesmo comportamento não é observado quando uma solução de metanol 2 mmol/L, em lugar de fenol, é irradiada na presença de Ag-TiO₂ 2%. A banda de absorção em 420 nm é mantida até 120 minutos de irradiação, o que sugere que a prata depositada não seja re-oxidada neste meio (figura 2.13). O metanol atua como sequestrador de lacunas (ou doador de elétrons), estabilizando os elétrons fotogerados, impedindo que a prata depositada seja re-oxidada pelas lacunas fotogeradas. O mesmo não acontece com fenol, o qual acredita-se ser degradado através de radicais hidroxila gerados.

A oxidação da prata pelo oxigênio dissolvido no meio também é termodinamicamente possível:

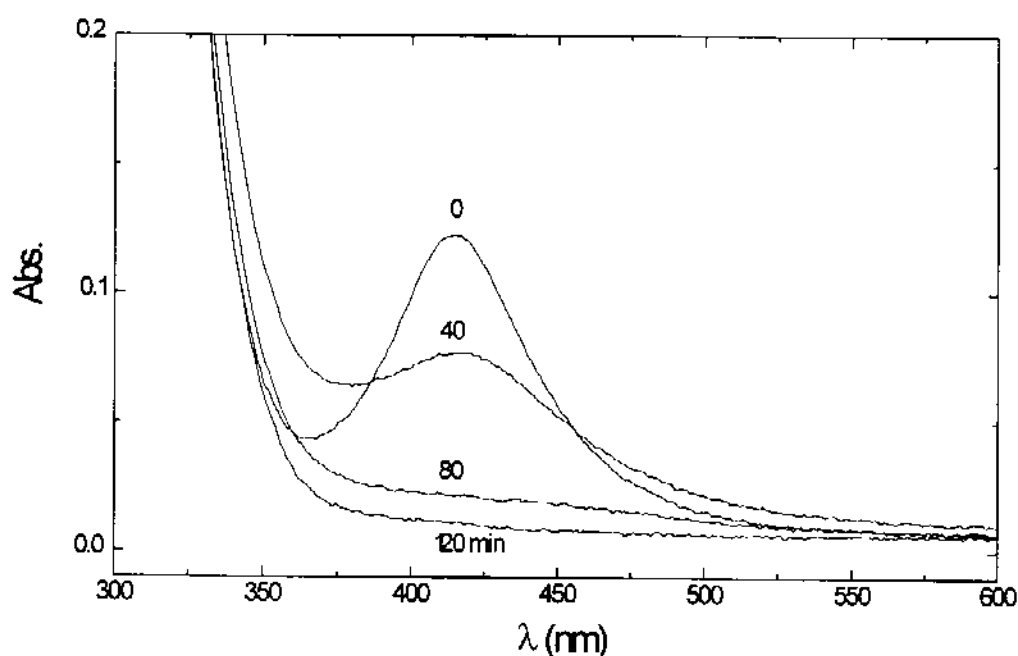


Figura 2.12- Espectros de absorção das amostras em diferentes tempos de irradiação durante fotodegradação de fenol com Ag-TiO₂ 2 % Ag. C₀=0,2 mmol/L.

A dissolução de metais como Fe³⁺, Cr³⁺ e V⁵⁺ incorporados como dopantes ao TiO₂ coloidal durante fotooxidação de ácido oxálico foi observado por Serpone *et alli* (1994), onde porcentagens de até 6 % de V⁵⁺ foram lixiviados após 30 minutos de irradiação. Neste caso, não foi observada uma maior atividade dos colóides dopados em relação ao TiO₂ puro, com exceção de Fe³⁺ sendo que, em muitos casos, resultou em menor atividade. A hipótese de que os dopantes atuam como centros de recombinação do par elétron/lacuna é apontada pelos autores. O mesmo efeito foi observado por Sabate *et alli* (1992) onde membranas de Nb-TiO₂ não apresentaram maior atividade fotocatalítica na fotodegradação de ácido 3-clorosalicílico quando comparadas a TiO₂ puro.

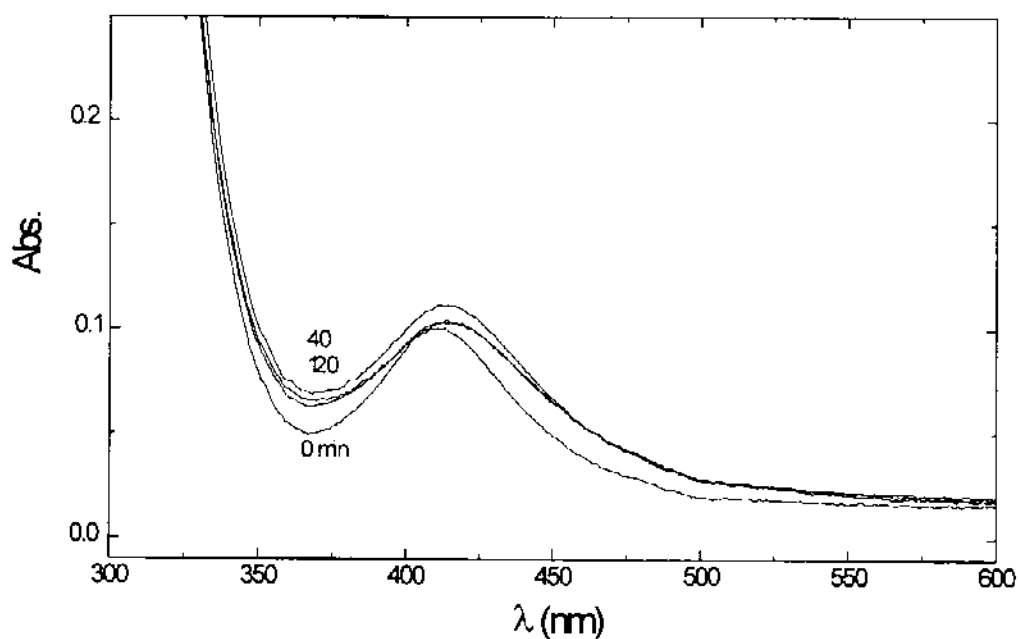


Figura 2.13- Espectros de absorção das amostras em diferentes tempos de irradiação durante fotodegradação de metanol com Ag-TiO₂ 2 % Ag. Co= 2 mmol/L.

Segundo Bahnemann *et alli* (1987), a recombinação do par elétron/lacuna pode ser catalisada por depósitos de platina. No entanto, a presença de um eficiente doador de elétrons como metanol pode desfavorecer tal processo.

Quando fenol é irradiado na presença de TiO₂ puro e íons Ag⁺, não é formada a banda em 420 nm, o que reafirma a hipótese de que a fotodegradação de fenol se dê através de um mecanismo diferente do que para metanol, não envolvendo sua oxidação direta pela lacuna fotogerada.

2.3.3- TiO₂ P 25 versus TiO₂ coloidal

O dióxido de titânio P 25 (predominantemente anatase) tem sido extensamente utilizado em experimentos de fotocatalise visando a destruição de compostos potencialmente tóxicos, conforme já comentado em 1.3.2. Este tem apresentado alta eficiência quando comparado a outros semicondutores, devido principalmente à sua área superficial. Comparando-se a eficiência de TiO₂ P 25 e coloidal puros, na concentração de 1 g/L a pH 3, observa-se que o TiO₂ coloidal apresenta maior eficiência, uma vez que 87 % de degradação de carbono orgânico total são atingidos em 120 minutos contra 50 % para TiO₂ P 25 (Fig 2.14). Esta diferença pode ser explicada em função de uma maior área superficial do colóide, já que apresenta menor tamanho de partícula. A maior área superficial da partícula, favorece a adsorção das espécies presentes em solução o que influi positivamente na eficiência do processo, uma vez que a transferência de carga inicia-se na superfície através do par e^-/h^+ fotogerado. Além do que, neste caso, não diminui a penetração de luz.

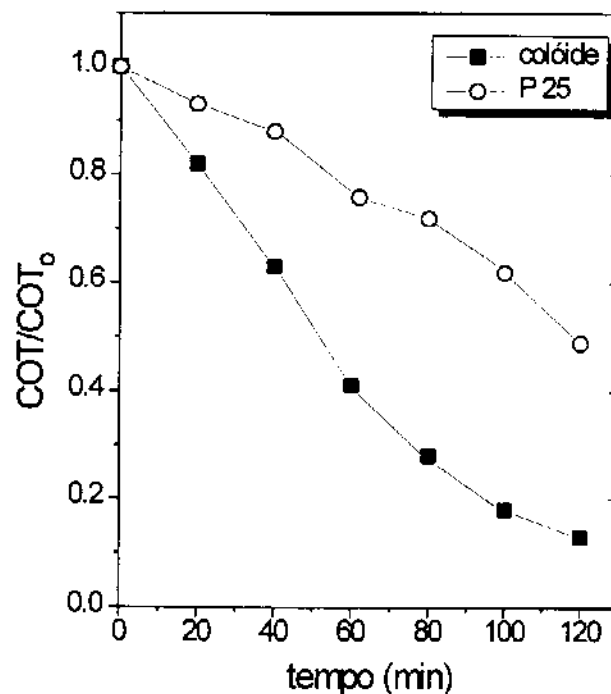


Figura 2.14- Fotodegradação de fenol 1 mmol/L com TiO₂ puro.

2.4- Conclusão

A incorporação de prata ao TiO₂ coloidal estende a absorção de TiO₂ para a região do visível (424 nm), sendo a banda de absorção proporcional à quantidade de prata incorporada.

Espectros de absorção durante fotodegradação de fenol com Ag-TiO₂, mostram uma diminuição da banda de absorção em 424 nm relativa à prata coloidal até seu total desaparecimento indicando uma re-oxidação e consequente dissolução da prata fotodepositada. Alguns autores têm sugerido que tal dissolução é consequência de um acúmulo de lacunas na superfície do semiconductor capazes de oxidar o metal (Sclafani *et alli*, 1991a). A oxidação da prata fotodepositada é inibida pela presença de metanol, um doador de elétrons eficiente, que elimina o acúmulo de lacunas, estabilizando o depósito de prata metálica.

Os colóides de Ag-TiO₂ preparados não apresentam maior atividade na degradação de fenol quando comparados ao TiO₂ coloidal puro, apesar da maior absorção de luz na região do visível. A dissolução do metal explica o não aumento da eficiência de Ag-TiO₂ em relação ao TiO₂ puro.

O dióxido de titânio coloidal puro preparado apresenta maior atividade fotocatalítica frente à oxidação de fenol que o dióxido de titânio P 25, semiconductor mais comumente utilizado em processos fotocatalíticos devido à sua alta fotoatividade. Isto deve-se a uma maior área superficial, o que favorece a adsorção proporcionando transferência de carga mais efetiva, e uma maior penetração de luz, uma vez que na presença do colóide, o espalhamento de luz é mínimo.

Capítulo 3

**Utilização da luz solar na fotodegradação de poluentes
- Reator solar de leito fixo**

3.1- INTRODUÇÃO

A radiação solar que atinge a Terra contém grande quantidade de energia. Através da fotossíntese, esta energia é convertida bioquimicamente em energia química que mantém a vida na Terra. Há milhares de anos o ser humano tem consciência de que a vida depende desta energia que flui do Sol e durante muito tempo dependeu, inteiramente desta para suas necessidades energéticas. Somente na segunda metade do século XVIII a extração de combustíveis fósseis, como o carvão, favoreceu a industrialização. No século seguinte, o petróleo começou a ser amplamente explorado, tornando-se fundamental para o desenvolvimento da indústria na Europa e EUA. No entanto, fatores como a crise energética de 1973 e a conscientização de que as fontes de combustíveis fósseis são esgotáveis, bem como da poluição causada por sua queima e a relutância de alguns países quanto à produção de energia nuclear, levaram ao interesse pelo desenvolvimento de sistemas para conversão da energia solar (Palz, 1981; Winter, 1991).

3.1.1- A Energia solar

O Sol pode ser considerado como uma massa incandescente com uma temperatura superficial de aproximadamente 6000 K e a central estimada em aproximadamente 20×10^6 K. Acredita-se que esta fonte de tamanha quantidade de calor e luz deve-se à reação nuclear na qual átomos de hidrogênio são fundidos para formar átomos de hélio (Leifer, 1988).

A incidência dos raios solares que atinge a superfície da Terra varia com a latitude e época do ano, como consequência do ângulo de inclinação da Terra e órbita elíptica em torno do Sol. Ao longo do ano, existem dois pontos da órbita em que o efeito do ângulo de inclinação é máximo, os solstícios, e dois pontos em que é mínimo, os equinócios, quando em qualquer ponto da Terra, o dia e a noite duram exatamente 12 horas. A hora do dia, a altitude, a espessura da camada de ozônio e a turbidez da atmosfera também influenciam a intensidade e distribuição dos raios solares incidentes.

A radiação solar divide-se em radiação direta, difusa e global. A radiação direta é medida perpendicularmente à direção dos raios; a difusa, quando sofre refração na passagem pela atmosfera até atingir a Terra; a global inclui a radiação direta e difusa incidente num plano horizontal. Abrange uma faixa entre 300 nm (Ultravioleta) a 3000 nm (Infravermelho). A luz do sol quando atravessa a atmosfera, é atenuada por

espalhamento e absorção devido à presença de material particulado e gases como CO_2 , O_2 , N_2 , N_2O , CO , CH_4 e vapor de água. Abaixo de 300 nm a atenuação é resultado principalmente da absorção pela camada de ozônio que impede que radiações abaixo de 290 nm atinjam a Terra. A distribuição da radiação solar direta, bem como sua intensidade, dependem das condições atmosféricas e da distância atravessada. A figura 3.1 mostra o espectro da radiação solar fora da atmosfera e na superfície terrestre em um dia ensolarado.

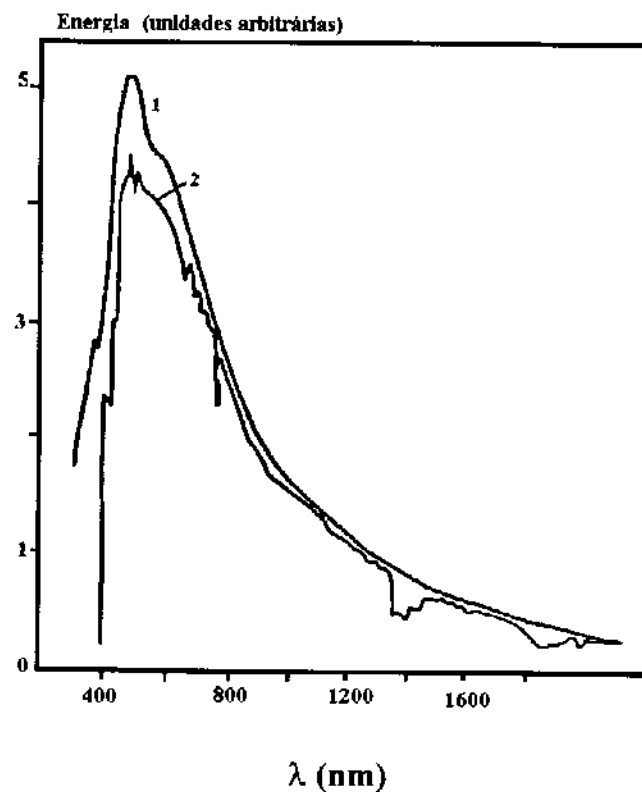


Figura 3.1- Espectro da radiação solar fora da atmosfera (1) e na superfície da Terra em um dia ensolarado (2) (Parmon e Zamareav, 1989).

3.1.2- Utilização da energia solar

A utilização da energia solar apresenta-se hoje como uma alternativa de conversão de energia. Os países situados entre as latitudes de 32° N e 32° S podem aproveitar cerca de 84 % da energia solar incidente. O Brasil situa-se na faixa de 5° N até 32° S , faixa privilegiada com relação à disponibilidade de energia solar, com

incidência de raios solares em torno de 2000 h/a, ou seja, de 5 a 6 horas diárias em média (Moreira e Rosa, 1986; Luiz, 1985).

O esquema da figura 3.2 mostra os vários métodos de utilização técnica da radiação solar. De maneira geral, estes podem ser divididos entre processos térmicos e os que utilizam fótons. Alguns dos principais processos de conversão são descritos a seguir.

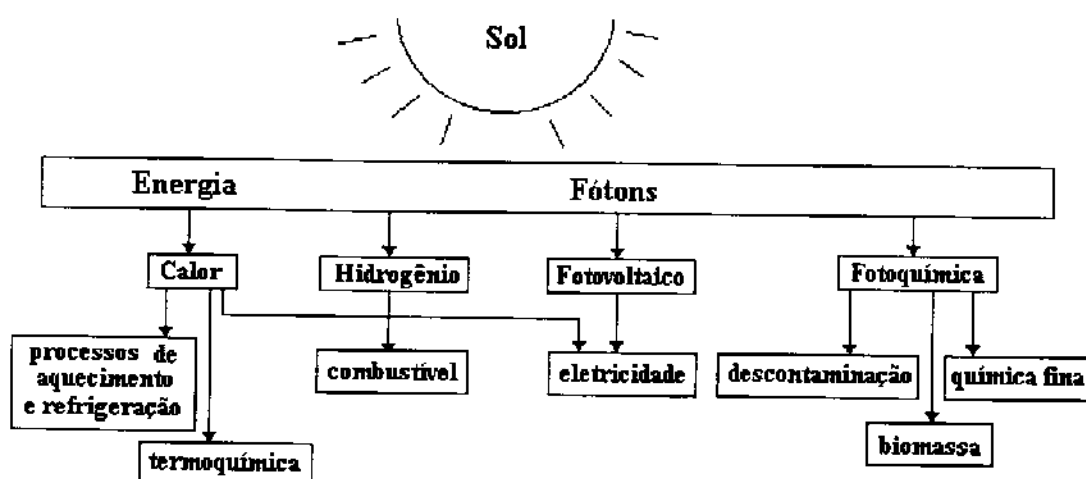
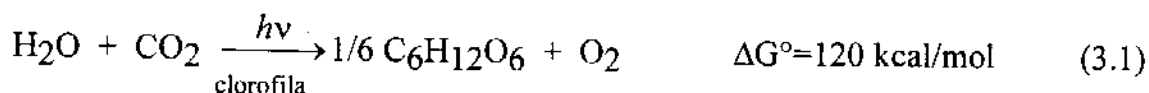


Figura 3.2- Processos de utilização da energia solar (Esser et al., 1994).

3.1.2.1- Fotossíntese

A fotossíntese, realizada por plantas, algas e algumas bactérias, é um processo bem conhecido que mantém a vida na Terra através da utilização da energia solar. A luz solar é absorvida pela clorofila e convertida em energia química, armazenada na forma de carboidratos, através da redução de CO_2 e concomitante oxidação da água para O_2 . A equação geral do processo é representada abaixo:



Moléculas de clorofila atuam como fotocatalisadores, que com absorção de luz, induzem transformações químicas através de sequências de interações sendo os reagentes regenerados.

3.1.2.2- Células fotovoltaicas

A conversão direta da energia solar em eletricidade é possível através do efeito fotovoltaico, produzido quando semicondutores dopados de dois tipos diferentes p (com cargas negativas fixas e positivas móveis) e n (com cargas positivas fixas e negativas móveis) são colocados em contato e expostos à radiação solar. Os elétrons passam pela junção $p-n$ dando origem a uma corrente elétrica. As células solares são feitas de silício com átomos dopantes de fósforo, arsênio ou antimônio do lado negativo e dopantes como boro, alumínio ou gálio do lado positivo (Sizmann *et alli*, 1991).

Entre as vantagens das células solares estão a vida quase que ilimitada, a pouca manutenção requerida e o fato de serem não poluentes. Têm como desvantagem o alto preço, que as tornam pouco atraentes em situações em que a eletricidade convencional está disponível. Apresentam aplicações em estações meteorológicas ou instrumentação remota, onde o acesso para o reabastecimento de combustíveis é dificultado. O desenvolvimento e comercialização destas células depende principalmente da redução dos custos de produção.

3.1.2.3- Obtenção de H_2 por processo fotocatalítico

Sistemas fotocatalíticos artificiais para conversão da energia solar são semelhantes à fotossíntese natural. No entanto produzem combustíveis mais simples que carboidratos, como H_2 . Baseiam-se na clivagem da água através da utilização de semicondutores como fotocatalisadores, que provocam separação de carga semelhante à da fotossíntese.

Para a utilização prática da luz solar, a energia deve ser convertida para uma forma que possa ser transportada e armazenada. Considerando-se este aspecto, acredita-se que a produção de H_2 a partir da água é uma das formas mais promissoras de conversão de energia solar, pois a armazenagem e o transporte são possíveis. O desenvolvimento e sucesso de tais sistemas fotocatalíticos poderia levar a fontes praticamente inesgotáveis de energia. Outras matérias-primas como H_2S ou SO_2 , presentes em efluentes de indústrias químicas e metalúrgicas, também podem ser utilizados na produção de H_2 em processos fotocatalíticos. As estimativas de eficiência máxima de conversão da energia solar em química por métodos fotocatalíticos indicam uma eficiência $\leq 30\%$. Frente a este valor, a produção de H_2 por processo fotocatalítico mostra-se competitiva em relação à conversão direta para

eletricidade através de células fotovoltaicas de semicondutores, que apresentam eficiência $\leq 14\%$ para silício (Parmon e Zamareav, 1989).

A conversão da energia solar através de processo fotocatalítico apresenta grandes perspectivas para o futuro considerando-se que pode ser armazenada e transportada.

3.1.2.4- Processos Térmicos

A conversão da radiação solar em calor pode se dar de várias maneiras e tem várias aplicações. A conversão direta através da absorção de luz consiste basicamente de coletores térmicos para captar a radiação solar, um fluido para o transporte de calor, uma bomba e trocador de calor. Este processo é disponível comercialmente para o aquecimento de água e ambientes. A radiação solar pode também ser transformada em energia elétrica e cinética, que por sua vez podem ser transformadas em energia química, como esquematizado na figura 3.3. A transformação termo-elétrica, utiliza radiação direta concentrada em coletores que através de fluidos trocadores de calor acionam turbinas e geradores. Um exemplo desta aplicação está na Califórnia, onde uma planta baseada no desenho de LUZ (firma Israelense) gera 350 MW de eletricidade a um custo de 3 a 3,5 dólares por Watt, tornando-se competitiva (Shinnar, 1993).

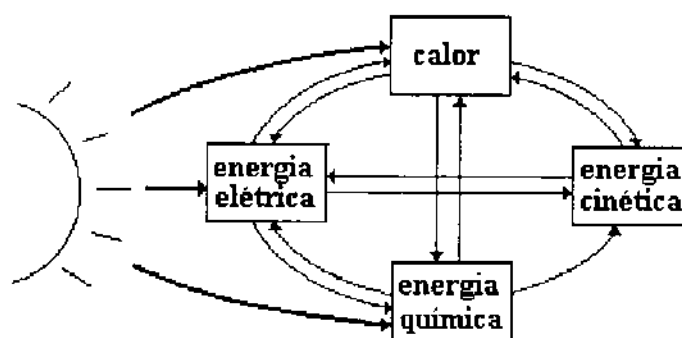


Figura 3.3- Etapas da conversão direta da energia solar.

3.1.2.5- Fotoquímica

Reações fotoquímicas de compostos orgânicos são consideradas hoje ferramentas úteis na química orgânica. A primeira condição para que uma reação fotoquímica ocorra é a de que a molécula absorva luz emitida pela fonte de radiação, consequência de uma transição eletrônica. Várias fontes de radiação podem ser utilizadas, como lâmpadas a vapor de mercúrio, com emissão em 254, 313 e 366 nm. No entanto, a utilização de fótons solares proporciona uma alternativa, onde uma fonte primária de energia é diretamente utilizada em um processo químico.

A limitação da pequena porcentagem de luz UV no espectro solar (em torno de 8% até 400 nm), pode ser superada parcialmente através da concentração da radiação direta resultando em aumento da velocidade das reações. Reações de fotocicloadição, fotooxidação sensibilizada por corantes e reações mediadas por oxigênio singlete são alguns exemplos de reações de grande importância na produção de fármacos, possíveis com iluminação solar e recentemente revisadas por Esser *et alli* (1994).

3.1.2.6- A energia solar em processos de descontaminação ambiental

Nos últimos anos, os programas do Instituto de pesquisas para energia solar (SERI) em Golden, Colorado e Laboratórios Nacionais Sandia, em Albuquerque, Novo México, ambos nos Estados Unidos, têm examinado o potencial de aplicação da energia solar em processos de descontaminação. Dois processos diferentes estão em andamento: descontaminação de águas com energia solar a temperatura ambiente, e destruição de resíduos utilizando alta temperatura através da concentração da luz solar. O primeiro trata-se do processo fotocatalítico onde a água contaminada com compostos orgânicos é exposta à luz solar na presença de um semicondutor. O segundo processo ocorre a altas temperaturas, com alto fluxo de fótons, onde sistemas de concentração da radiação direta podem concentrar a luz solar em até 20000 vezes, atingindo temperaturas da ordem de 1000 °C dentro de um reator químico. Este processo tem sido considerado uma alternativa promissora ao tratamento térmico, como incineração (Gupta e Anderson, 1991; Glatzmaier *et alli*, 1991; Alpert *et alli*, 1991).

Testes em grande escala e o desenvolvimento de uma tecnologia pré-industrial de descontaminação de águas através da fotocatalise, também têm sido realizados na Plataforma Solar de Almeria (PSA), um centro de pesquisa para energia solar no sul da Espanha, pertencente ao Instituto de Pesquisas Espanhol (Blanco *et alli*, 1991).

Alguns semicondutores, como o TiO_2 , o CdS , e o ZnO podem ser utilizados como fotocatalisadores na descontaminação de águas utilizando luz solar, uma vez que possuem absorção na região do visível. Entre eles, especial atenção tem sido dedicada ao TiO_2 , cujo espectro de absorção é caracterizado por forte banda de absorção por volta de 360 nm, e que portanto pode ser fotoexcitado por luz solar. Entretanto, devido ao seu "bandgap" de 3,2 eV, pequena porcentagem do espectro solar, aproximadamente 3 % no nível do mar, é disponível para a fotocatalise. Muitas tentativas têm sido encaminhas no sentido de modificar o TiO_2 para estender seu espectro de absorção para a região do visível através da incorporação de metais à estrutura bem como à superfície do TiO_2 , já mencionados no item 2.1. No entanto ainda existem controvérsias quanto à eficiência de tal modificação.

O CdS é um semicondutor que apresenta menor "bandgap", o que significa maior absorção na região do visível, mas apresenta problema de fotocorrosão (Williams, 1960):



o que faz este semicondutor inviável como fotocatalisador em processos de descontaminação de águas.

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com luz solar, sendo que a velocidade de degradação de alguns corantes e fenol é significativamente maior quando a luz solar natural substitui uma lâmpada de mercúrio de 100 W (Matthews, 1991; Matthews e McEvoy, 1992a). Isto demonstra que a aplicação da luz solar em processos de descontaminação é viável e apresenta vantagens como a redução dos custos operacionais em função da redução do consumo de energia.

Recentemente, a utilização de grandes concentradores de luz solar tem sido estudada com o objetivo de se obter maior eficiência no processo. No entanto, a radiação difusa, ao contrário da direta, não pode ser concentrada em um único ponto, o que poderia resultar em uma perda de radiação com a tentativa de concentrar a luz. Consequentemente, dois tipos básicos de reatores têm sido utilizados para a degradação fotocatalítica de poluentes com luz solar, o reator de placa plana e o de refletor parabólico. Neste último, não é possível o aproveitamento da radiação global. Além disso, sabe-se que a dependência da velocidade de degradação com a intensidade

luminosa é de ordem um, quando em baixas intensidades, e ordem meio sob altas intensidades. Fatores como a dependência da velocidade de degradação com a intensidade luminosa, bem como radiação concentrada *versus* normal foram revisadas por Ollis (1991).

Os primeiros estudos de fotocatalise utilizavam o TiO_2 em suspensão, o que requer uma etapa de filtração para a separação do semicondutor. Mais recentemente, este inconveniente tem sido evitado através da imobilização do TiO_2 a um suporte adequado. Partículas de TiO_2 aderem fortemente ao vidro e esta propriedade tem sido explorada na fotodegradação de contaminantes imobilizando o óxido em pequenas esferas de vidro (Serpone et al., 1986), tubo de vidro espiral (Matthews, 1987b), com constante passagem do contaminante sobre o catalisador. Mais recentemente, areia também foi utilizada para imobilizar TiO_2 em uma placa horizontal (Matthews and McEvoy, 1992) e polímeros (Brezová *et alli*, 1994; Bellobono *et alli*, 1992). Neste capítulo, é estudada a fotodegradação de compostos orgânicos potencialmente tóxicos (COPT) através da fotocatalise utilizando TiO_2 e luz solar. O dióxido de titânio é utilizado na forma imobilizada, utilizando-se uma placa de vidro como suporte. É avaliada a viabilidade de utilização da luz solar na fotodegradação de (COPT) e de efluentes industriais.

3.2- Experimental

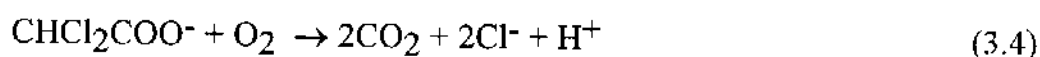
3.2.1-Reagentes

Ácido dicloroacético- Merck
Azul de metileno- Merck
Cloreto de sódio- Químis
Cloreto férrico- Merck
Dióxido de titânio P25- Degussa
Fenol- Nuclear
Metanol- Carlo Erba
Nitrato de sódio- Químis
Nitrato de Prata- Fluka
Peróxido de hidrogênio- Merck
Sulfato ferroso amoniacal- Vetec

3.2.1-Análises

Foram utilizados como modelo na fotodegradação solar os compostos ácido dicloroacético (ADA), fenol e azul de metileno.

Durante a fotodegradação de ADA, ocorre a formação de íons cloreto conforme a equação:

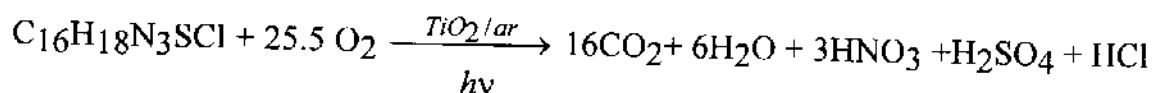


A formação de íons cloreto durante a fotodegradação foi monitorada utilizando-se um eletrodo seletivo para cloreto com um eletrodo de referência de dupla junção. O potencial foi medido sob agitação em força iônica constante (NaNO_3 0,1 mol/L) e a concentração de cloreto determinada através de uma curva de calibração (NaCl) onde o potencial E é lançado em função do logaritmo da concentração dos íons Cl^- .

Análises de COT e CLAE foram realizadas como descrito em 2.2.2 para fenol e ADA e efluentes industriais. Para a análise de ADA por CLAE, utilizou-se como eluente uma solução $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de H_2SO_4 a uma vazão de 1 ml/min e detecção através da absorção em 207 nm.

Testes iniciais foram feitos utilizando-se solução de azul de metileno. Este é um composto de coloração azul intensa, solúvel em água e de análise bastante simples.

total mineralização por O_2 é fotocatalisada por TiO_2 de acordo com a equação abaixo (Matthews, 1989; Nogueira e Jardim, 1993):



Sua análise foi feita espectrofotometricamente através da medida de absorbância em 660 nm ($\epsilon = 66700 \pm 350 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

3.2.2-Imobilização do fotocatalisador

A imobilização do fotocatalisador (TiO_2 P 25, Degussa) foi feita em placa de vidro liso e jateado. A placa de vidro foi cuidadosamente lavada com detergente e ácido nítrico diluído (~10 %). A imobilização foi obtida após sucessivas aplicações (8-10) de suspensão de TiO_2 1 % a pH ~3. Após cada aplicação, a suspensão foi escoada lentamente por gravidade e secada com ar quente. Após a última aplicação, a placa foi secada em estufa a 100° C. Obteve-se então um filme delgado e homogêneo de cerca de 10 g de dióxido de titânio por metro quadrado da superfície da placa. Este filme de TiO_2 absorve 80 % da luz incidente em 365 nm. Placas de vidro jateado apresentaram um filme de aspecto mais homogêneo. No entanto, a sua atividade, bem como a quantidade de fotocatalisador fixado foi aproximadamente a mesma. Este filme de TiO_2 permitiu o escoamento ideal de soluções aquosas, formando uma camada de fluido homogênea sobre sua superfície. O TiO_2 permaneceu extremamente estável durante o escoamento das soluções de fenol, ADA e efluentes industriais sem que se observasse perda de fotocatalisador.

Três tamanhos diferentes de placa foram utilizados nos experimentos, representadas abaixo:

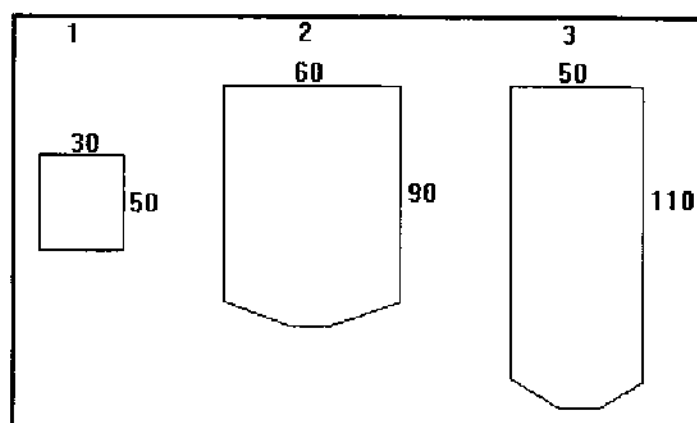


Figura 3.4- Dimensão das placas utilizadas (em centímetros). Área útil aproximada: 1=0,14 m²; 2=0,48 m²; 3=0,49 m².

3.2.3-Fotodegradação

A placa de vidro com TiO₂ suportado foi colocada sobre uma estrutura de madeira direcionada para norte, com um ângulo de inclinação de 22°, de acordo com o esquema da figura 3.5.

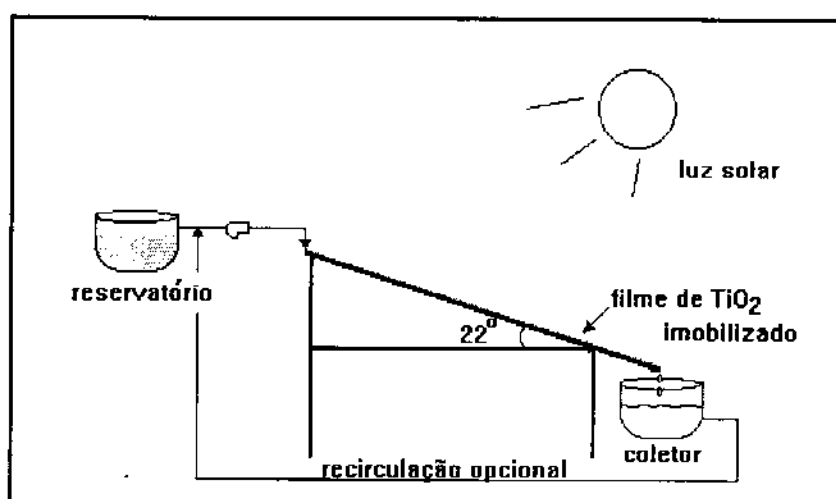


Figura 3.5- Esquema de reator solar de leito fixo.

A solução foi bombeada para o topo da placa através de uma bomba peristáltica (Ismatec IPS-12) e irradiada enquanto escoada por gravidade sobre a superfície do catalisador. Foram realizados dois tipos de experimentos, com passagem única da

solução pela placa e com recirculação. Em se tratando de um reator aberto e de grande área superficial, verifica-se uma redução considerável de volume devido à evaporação de água durante exposição à luz solar. Fez-se então necessário, uma correção de volume para compensar as perdas por evaporação para todos os experimentos realizados. Esta correção correspondeu à razão entre o volume final coletado após exposição e o volume inicial para os experimentos de passagem única. Para os experimentos de recirculação da amostra, foi feita uma curva a partir do volume e tempo inicial e final e assumiu-se evaporação constante para o cálculo nos diferentes tempos de exposição.

A bomba peristáltica foi calibrada variando-se sua velocidade e calculando-se a vazão (Q) correspondente após passagem de água destilada pela placa. O tempo de retenção para as diferentes vazões foi medido cronometrando-se o tempo desde que o fluido começou a escoar pela placa até que o mesmo pudesse ser coletado no final de sua extensão. Tanto a calibração da bomba como a medida do tempo de retenção foram feitas em laboratório para se evitar perdas por evaporação.

A intensidade solar média que atinge a placa foi medida através de um radiômetro (Cole Parmer, 9811-50), em 365 nm, posicionando-se o sensor diretamente sobre a placa para que a medição tivesse o mesmo ângulo de inclinação da placa. Todos os experimentos, salvo os especificados, foram feitos em condições de céu claro.

3.2.4-Fotodeposição de prata ao TiO_2 imobilizado

A fotodeposição de prata ao TiO_2 já imobilizado em placa de vidro foi feita com luz solar. A placa foi imersa em 1 L. de solução de AgNO_3 a pH 3 na presença de 5 % de metanol durante 1 hora. A concentração de Ag^+ utilizada para recobrimento de 1 % da superfície do óxido (valor estimado) foi de 6.10^{-3} mol/L. e concentrações correspondentes para outras porcentagens de prata. A concentração de prata foi estimada considerando-se a densidade de grupos OH superficiais do óxido.

3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1- Influência do ângulo de inclinação da placa

O ângulo de inclinação da placa influi na extensão da fotodegradação devido a dois fatores: espessura do filme de fluido sobre a placa e intensidade luminosa que atinge a placa. A espessura do filme de fluido é maior quanto menor for o ângulo de inclinação uma vez que este flui por gravidade e tende a ficar mais tempo retido sobre a placa diminuindo a vazão de escoamento. Uma maior espessura do filme pode resultar em limitações por transferência de massa, devido à necessidade de difusão do composto para a superfície do TiO_2 , e de luz, de acordo com a lei de Lambert-Beer, a qual pode ter maior ou menor influência dependendo da natureza da amostra. A incidência de radiação solar que atinge a superfície da placa varia de acordo com o horário do dia e época do ano para uma dada inclinação e *vice-versa*. No entanto, em Campinas, a 23° de latitude Sul, a variação da inclinação do Sol durante o ano é pequena, onde um menor ângulo de inclinação da placa resulta em maior aproveitamento da radiação. Análises matemáticas do ângulo de incidência da radiação solar têm sido derivadas para estimar a radiação absorvida (Pinazo, 1992).

No reator solar, só é possível a mudança do ângulo de inclinação entre 22° e 25° devido a limitações da sua construção. Apesar de ser esta uma faixa estreita, que poderia não resultar em diferença significativa na eficiência da fotodegradação, em uma comparação entre a inclinação de 22° e 25° , utilizando azul de metileno ($0,1 \text{ mmol/L}$) como substância modelo, observou-se uma maior porcentagem de degradação quando a inclinação de 22° foi utilizada, atingindo o valor de $95,8 \%$, enquanto que em 25° , 89% foram atingidos. Os experimentos foram feitos em duplicata, com passagem única de solução, em horário próximo de 12:00 horas de um dia de verão. Optou-se então pela inclinação de 22° para todos os experimentos subsequentes.

3.3.2- Atividade do filme de TiO_2

A fotoatividade do filme de TiO_2 adsorvido sobre vidro mostrou-se extremamente estável durante os experimentos de fotodegradação de ADA, fenol bem como de efluentes industriais sem que fosse notada uma perda de atividade por um tempo mínimo de 40 horas de irradiação.

3.3.3- Variações de temperatura e sua influência

A exposição à luz solar durante escoamento único resulta em um aumento de temperatura de 2 a 3° C em um dia de verão. No entanto este aumento não resulta em aumento da velocidade de reação. Alguns trabalhos têm demonstrado que a variação da velocidade inicial de reação na faixa de 278-333 K segue a lei de Arrhenius (Okamoto, 1985b). Ocorre que a energia de ativação é baixa para fenóis e fenóis clorados, o que indica que etapas ativadas termicamente sejam desprezíveis. Para a fotodegradação de fenol, com energia de ativação obtida de 11 kJ/mol, seria necessário um aumento de 54° C para que a constante de velocidade dobrasse seu valor (Matthews, 1987a).

3.3.4- Influência da prata fotodepositada, adição de Fe^{3+} e H_2O_2 na fotodegradação de fenol e ácido dicloroacético

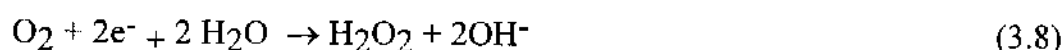
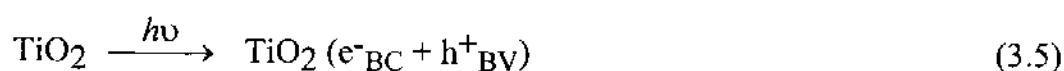
O efeito da adição de alguns reagentes ao sistema como Fe^{3+} e H_2O_2 , bem como da presença de prata depositada em TiO_2 foi testado em alguns experimentos utilizando-se a placa 1 (fig. 3.4) a uma vazão fixa $Q=0,8$ L/h.

Soluções 1 mmol/L de ADA e fenol foram submetidas a escoamento único nas placas com diferentes porcentagens de prata (entre 0 e 10 %) depositada ao TiO_2 . Os resultados obtidos estão mostrados na figura 3.6. Aumentando-se a porcentagem de prata de 0 para 3 %, ocorre um aumento de 22 para 45 % na fotodegradação de fenol, sendo que porcentagens ainda maiores resultam em degradação inferior a 45 %. Para ADA, não se observa diferença tão acentuada, mas a melhor condição está entre 3 e 5 %.

Este aumento da atividade fotocatalítica de Ag-TiO_2 para fenol pode ser atribuído a uma maior absorção de luz na região do visível. O efeito da prata também pode ser explicado em termos de separação das cargas fotogeradas, inibindo sua recombinação como comentado no item 2.1 (Sclafani *et alli*, 1991a,b; Ohtani e Nishimoto, 1993). O decréscimo da atividade fotocatalítica em porcentagens acima de 3 % deve-se provavelmente a um grande recobrimento da superfície do semicondutor pelo metal prejudicando a adsorção do composto à superfície do TiO_2 .

O uso de H_2O_2 para aumentar a velocidade de reações fotocatalíticas tem sido bastante estudado (Augugliaro *et alli*, 1990). Radicais $\cdot\text{OH}$ são espécies altamente oxidantes formadas não apenas através das lacunas fotogeradas (eq. 3.5-7), mas também via fotólise de H_2O_2 com luz UV gerado e redução de H_2O_2 (eq. 3.8-10). Um dos métodos oxidativos utilizados para a destruição de compostos orgânicos em meio

aceptor de elétrons que o O_2 e influencia a velocidade da fotodegradação através da abstração de elétrons da superfície do semicondutor, diminuindo a sua taxa de recombinação e aumentando a eficiência da reação de formação de $\cdot OH$ e consequentemente da fotodegradação. A figura 3.7 mostra a fotodegradação de fenol em diferentes concentrações de H_2O_2 onde se observa um aumento da fotodegradação de fenol com o aumento da concentração de H_2O_2 adicionada. A maior concentração de H_2O_2 utilizada resultou em 43% de degradação de fenol.



Considerando-se que íons de metais de transição como Fe^{3+} e Cu^{2+} aumentam a fotodegradação de fenol (Wei *et alli*, 1990), concentrações entre 1.10^{-5} e 10^{-3} mmol/L de Fe^{3+} foram utilizadas na degradação de solução 1 mmol/L de fenol a pH 3. Observou-se que a menor concentração utilizada (2.10^{-5} mols/L) de Fe^{3+} resultou em 41 % de degradação de fenol enquanto que concentrações maiores inibiram a fotodegradação como pode ser visto na figura 3.8. Na presença de excesso de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} , podem ocorrer reações que ocasionam perda de radicais hidroxila como mostrado na eq. 3.13 (Huang *et alli*, 1993).

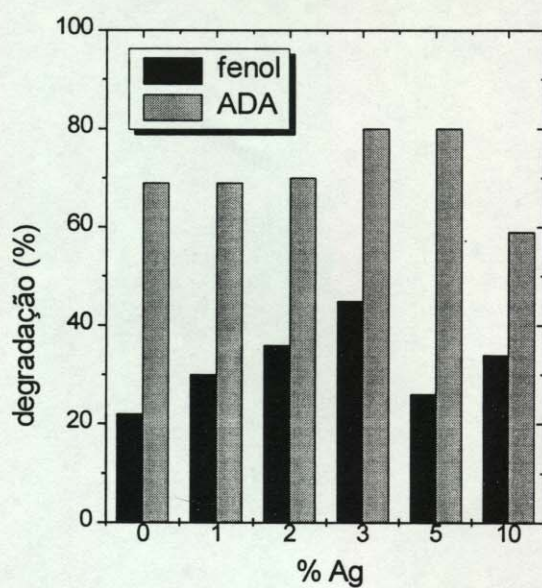


Figura 3.6- Influência da porcentagem de prata na fotodegradação de fenol e ADA.
 $C_0=1$ mmol/L; $Q=0,8$ L/h.

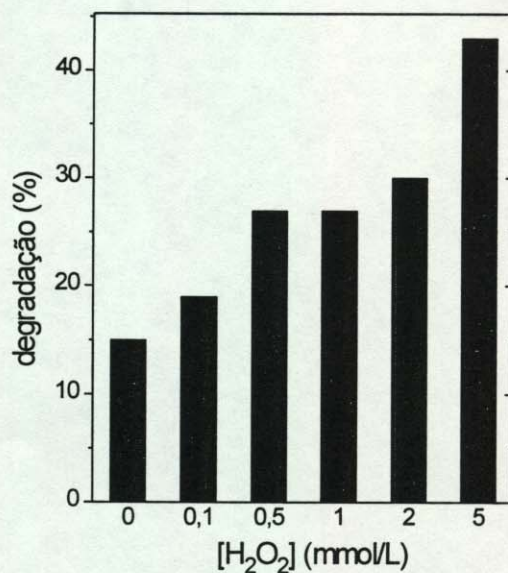
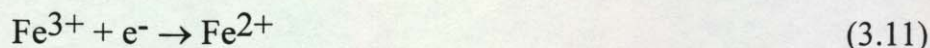


Figura 3.7- Influência da concentração de H_2O_2 na fotodegradação de fenol.
 $C_0=1$ mmol/L; $Q=0,8$ L/h.

De acordo com Sclafani e colaboradores (1991b), íons Fe^{3+} presentes atuam como sequestradores de elétrons de acordo com:



Íons Fe^{2+} formados podem decompor H_2O_2 gerado durante a fotorredução (eq. 3.8), produzindo $\cdot\text{OH}$ (Kormann *et alli*, 1988b), espécie reativa na degradação de fenol, levando à reação de Fenton (eq. 3.12) (item 3.3.6):

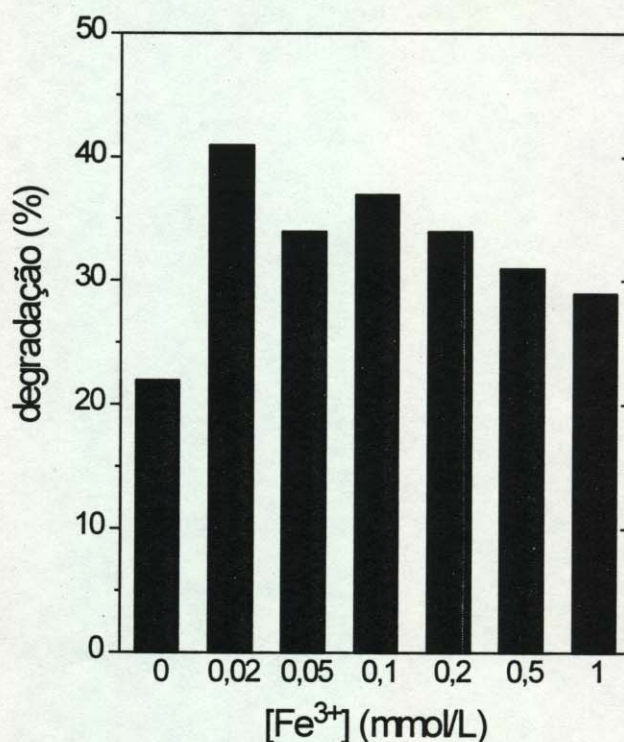
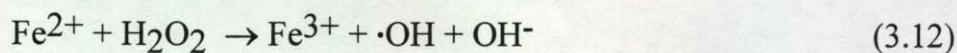
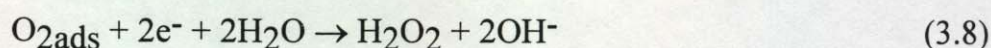


Figura 3.8- Influência da concentração de íons Fe^{3+} na fotodegradação de fenol. $C_0=1 \text{ mmol/L}$; $Q=0,8\text{L/h}$.

3.3.5- Influência da intensidade luminosa solar

Vários autores têm constatado, em experimentos com luz artificial, que o aumento da intensidade luminosa resulta em um aumento da velocidade de degradação. Em intensidades luminosas mais baixas, verifica-se uma dependência linear, enquanto que em intensidades mais altas, uma dependência com a raiz quadrada é verificada (Ollis, 1991; Blake *et alli*, 1991; Okamoto *et alli*, 1985b). Este fato apresenta-se como uma desvantagem para sistemas que utilizam luz concentrada, o que impede que com a concentração de luz solar seja obtido um aumento da velocidade de degradação de mesmo fator da concentração.

Uma solução 5 mmols/L de ADA foi irradiada a uma vazão de 5 L/h em um dia de outono de céu claro. A variação da intensidade foi obtida pela variação do horário do dia entre 9 e 12 horas, posicionando-se o reator na direção do Sol. A intensidade medida corresponde à média da radiação global solar em 365 nm, durante passagem única da solução pelo reator, por um período de tempo de 5 minutos. A intensidade aumenta conforme o Sol aproxima-se do zenite (12:00 h.), quando a extensão da massa de ar diminui. A variação da porcentagem de degradação de ADA com o aumento da intensidade luminosa é mostrada na figura 3.9 A. Observa-se uma variação linear na faixa de intensidade entre 20 e 30 W/m² onde uma correlação R=0,98 foi encontrada. Isto indica que nesta concentração, um aumento de 10 W/m² na intensidade luminosa, representa um aumento de aproximadamente 11 % de degradação para ADA na vazão de 5 L/h. No entanto, abaixo desta faixa, foi observada uma variação menor da porcentagem de degradação. O gráfico B mostra o rendimento quântico (Φ) da reação de fotodegradação de ADA, em função da intensidade luminosa, cujo valor encontrado foi de aproximadamente 3,4 % para as intensidades dentro desta faixa. Este foi calculado a partir da razão entre o balanço de massa do reator, dado pela variação da concentração de ADA após passagem única pela placa, $\Delta[\text{ADA}]$ ($\mu\text{mols/L.m}^2$), multiplicado pela vazão Q (L/s) e a intensidade luminosa, I ($\mu\text{Einstein/s.m}^2$) de acordo com:

$$\Phi(\%) = \frac{\Delta[\text{ADA}] \cdot Q}{I} \quad (3.14)$$

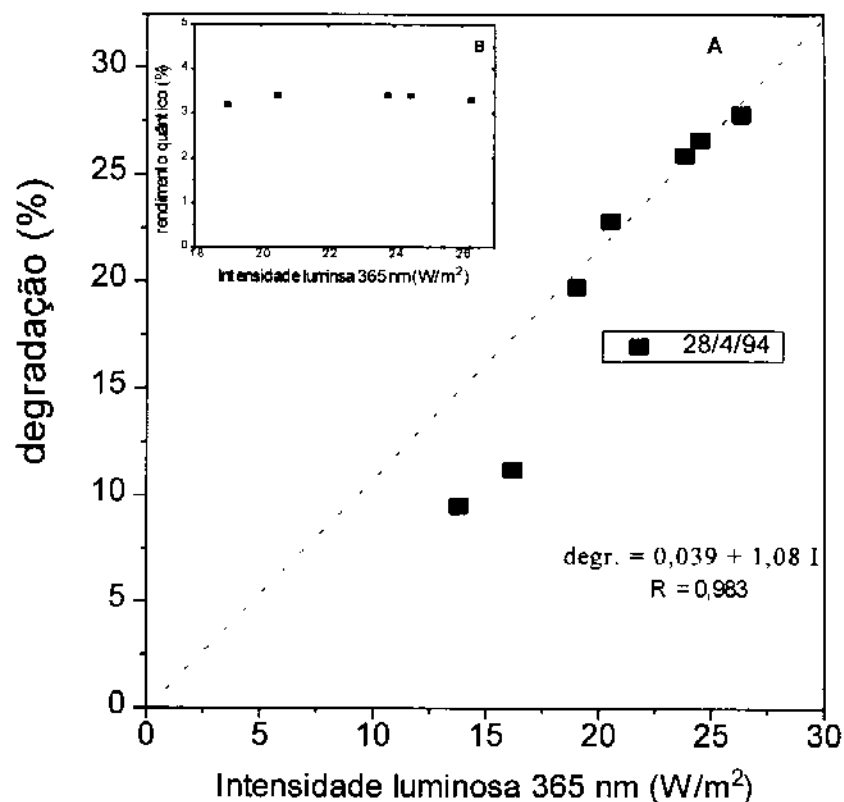


Figura 3.9- A: Influência da intensidade luminosa média na fotodegradação de ADA.
B: rendimento quântico em função da intensidade luminosa. $\text{Co} = 5$ mmols/L. $\text{Q} = 5$ L/h.

A intensidade luminosa de 14 W/m^2 corresponde a um experimento realizado sob céu nublado. A intensidade foi medida em intervalos de 15 s devido à sua grande variação com o tempo. Observa-se que apesar de céu nublado, a degradação atingiu a porcentagem de 10 % contra 28 % sob a intensidade de 27 W/m^2 .

3.3.6- Fotodegradação de efluentes industriais

Nesta etapa foi investigada a viabilidade de aplicação do processo fotocatalítico a efluentes industriais (amostras reais), utilizando o reator solar de leito fixo (placa 2). Foram testados 2 efluentes diferentes:

Efluente 1

Fenol: 30 ppm

Carbono Orgânico Total: 150 ppm

Metil *t*-butil éter: 100 ppm

pH 2,4

Para este efluente, foram feitos experimentos com escoamento único em dois valores de pH e os respectivos controles na ausência de TiO_2 . A fotodegradação de fenol foi avaliada através das análises de COT e CLAE. Os resultados são mostrados na tabela 3.1.

Os resultados demonstraram que a fotodegradação do efluente foi favorecida em meio básico (pH 8) atingindo 68,6% de remoção de fenol contra 34,3 % quando em meio ácido (pH 2). No entanto esta remoção representa a soma de fotodegradação (direta e catalítica) e evaporação, constatada nos experimentos de controle sem TiO_2 , onde 56 % de COT foram removidos (meio ácido) principalmente por evaporação, considerando-se o baixo ponto de ebulição (55°C) de um dos componentes da amostra, o metil *t*-butil éter. Quanto ao fenol, 10,7 % também foram removidos na ausência de TiO_2 (meio ácido) como consequência de evaporação e fotólise direta já que o espectro de absorção de fenol apresenta uma banda em 270 nm ($\epsilon=1434 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Radiação deste comprimento de onda está presente no espectro solar, ainda que em baixa intensidade e pode causar a fotólise de fenol, como foi descrito por Hwang *et alli* (1987) para fenol e fenóis clorados em águas de estuarinas.

Em meio básico, a remoção de 3,7 % de fenol em pH 8 deve-se então à fotólise direta uma vez que a evaporação é desfavorecida devido à formação de íon fenolato de acordo com:

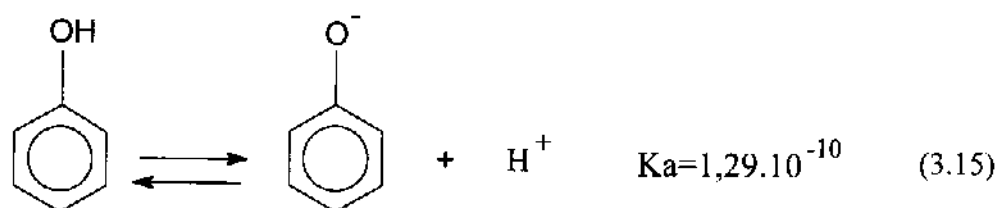


Tabela 3.1 - Fotodegradação do efluente 1 com luz solar.

	pH	I (W/m ²)	COT (mg C/L)	remoção (%)	fenol (mmols/L)	remoção (%)
inicial	2,42	32,0	151,1	-	0,309	-
final	2,45		55,9	63,0	0,203	34,3
cont.i.	2,42	31,0	151,1	-	0,309	-
cont.f.	2,42		66,5	56,0	0,276	10,7
inicial	8,14	31,3	151,1	-	0,309	-
final	5,27		51,8	65,7	0,097	68,6
cont.i.	8,04	31,0	124,7	-	0,321	-
cont.f.	7,52		71,3	42,8	0,309	3,7

Experimentos realizados com solução padrão de fenol na concentração inicial de 1 mmol/L em diferentes valores de pH mostraram que a degradação é favorecida na faixa de pH 6-8 (figura 3.10), com uma degradação de 30,4 % de COT e 55,1 % de fenol. A menor porcentagem de remoção de COT do que de fenol (5,11 min), deve-se à formação de intermediários como hidroquinona (3,36 min.) e pirocatecol (4,22 min.) gerados durante a fotodegradação, como pode ser visto no cromatograma da figura 3.11. Estes intermediários foram determinados por comparação com os tempos de retenção de padrões. A fotodegradação de fenol com TiO₂, tem sido bastante estudada e intermediários de reação como hidroquinona, pirocatecol, bem como benzoquinona já foram determinados, e sua posterior fotodegradação constatada (Okamoto, 1985a; Alberici, 1992).

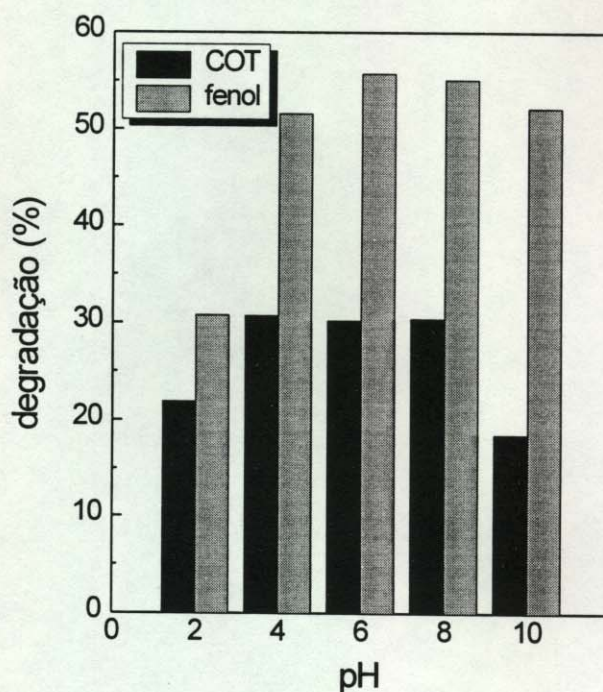


Figura 3.10- Influência do pH na fotodegradação de fenol com luz solar.

$C_0=1$ mmol/L; $Q=2,7$ L/h.

Outro experimento foi realizado com o objetivo de aumentar a eficiência do processo, utilizando o reagente de Fenton (200 mg/L de peróxido de hidrogênio e 5 mg/L de Fe^{2+} a pH 3,5). A reação de Fenton contribui para a formação de radicais hidroxila (eq. 3.12), conforme comentado no capítulo 1 (1.2.3).

O reagente foi preparado *in situ* e após o período de 30 minutos, o efluente foi irradiado no reator solar.

O período de reação somente com o reagente de Fenton resultou em 10 % de degradação de fenol e de COT, sendo que após irradiação no reator, 96,7 % de degradação de fenol e 67,5 % de COT foram atingidos. Observa-se que ocorre um efeito sinérgico entre o reagente de Fenton e a fotocatalise (figura 3.12) para a fotodegradação de fenol, considerando-se que a irradiação do efluente sem adição do reagente atinge 34,1 % de fenol. Este efeito positivo observado pode ser atribuído à abstração de elétrons por íons Fe^{3+} gerados (eq. 3.12) evitando a recombinação do par

elétron/lacuna na superfície de TiO_2 durante irradiação, resultando em uma reação em cadeia regenerando íons Fe^{2+} , além de uma produção extra de $\cdot\text{OH}$. A figura 3.13 mostra cromatogramas da fotodegradação do efluente 1 em pH 2, pH 8 e com reagente de Fenton.

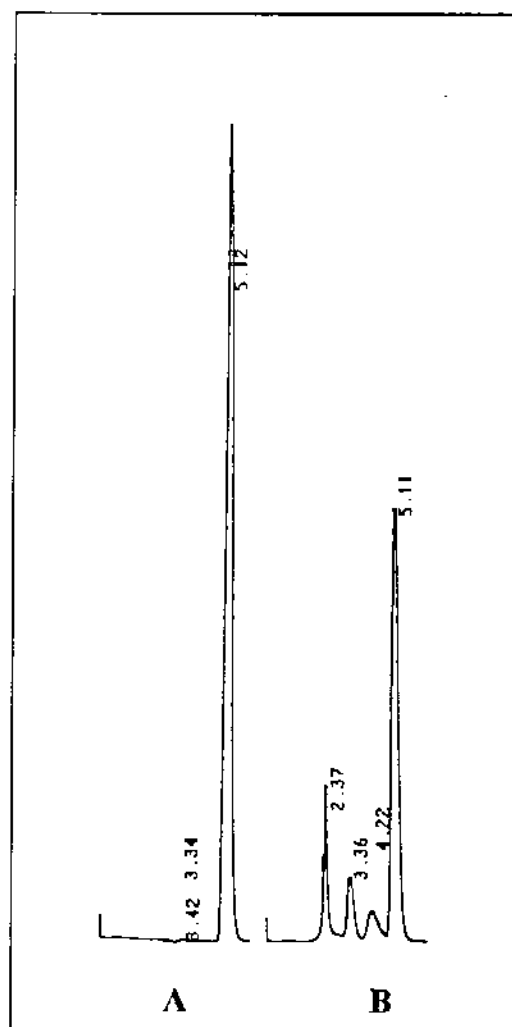


Figura 3.11- Cromatogramas CLAE antes (A) e após (B) fotodegradação de fenol em pH 8,0. $\text{Co} = 1 \text{ mmol/L}$.

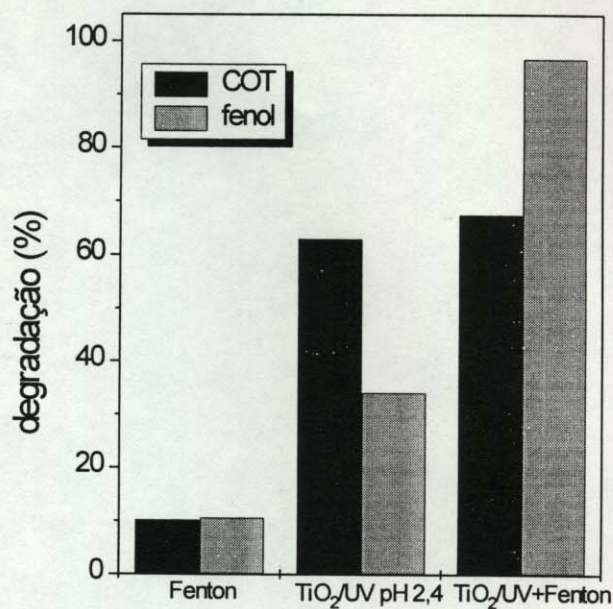


figura 3.12- Efeito da adição do reagente de Fenton durante fotodegradação de fenol presente em efluente industrial. $Q=2,7 \text{ L/h}$.

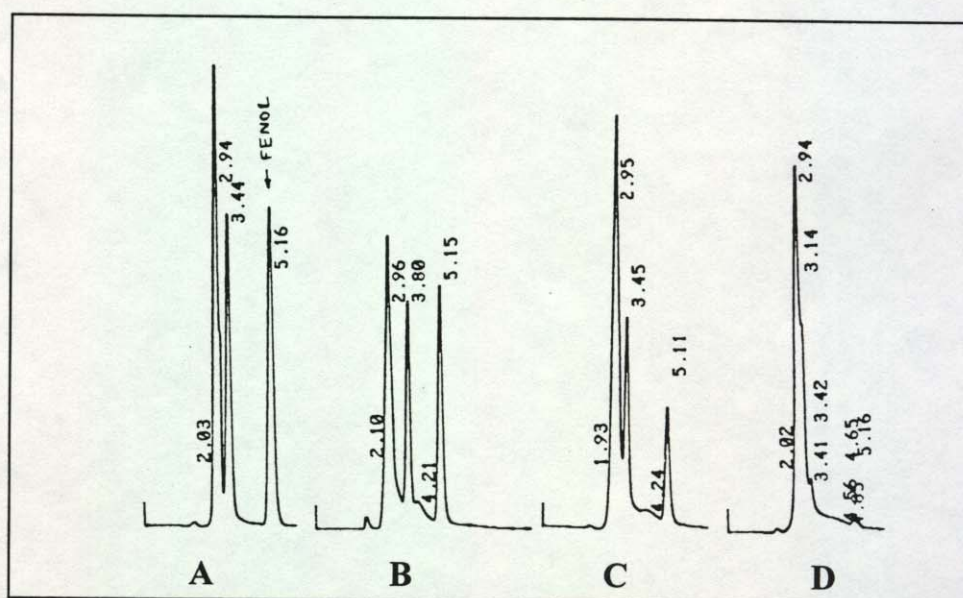


Figura 3.13- Cromatogramas de fotodegradação de efluente 1. A: antes da irradiação; B: pH 2; C: pH 8; D: com reagente de Fenton (pH 3,5).

Efluente 2

Carbono Orgânico Total: 70 - 140 ppm

Ácido Amino Metil Fosfônico: 100 ppm

pH 8

Para a fotodegradação do efluente 2 utilizou-se um volume de 1,5 L, sendo que a amostra original foi diluída 1:1, na presença de 200 ppm de H_2O_2 . Esta diluição foi feita devido ao fato de a amostra apresentar conteúdo de carbono orgânico biótico, já que esta é proveniente de tratamento biológico. Isto poderia levar a uma adsorção deste material à superfície do TiO_2 , bem como a uma limitação de transferência de luz uma vez que a amostra apresentava certa turbidez e coloração. Estes experimentos foram feitos com recirculação da amostra por um período de 4 horas. A título de comparação, foi feito um experimento com luz artificial onde se utilizou um reator de fotólise com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W e TiO_2 em suspensão. Os experimentos foram feitos em dois valores de pH, e os resultados são apresentados na figura 3.14.

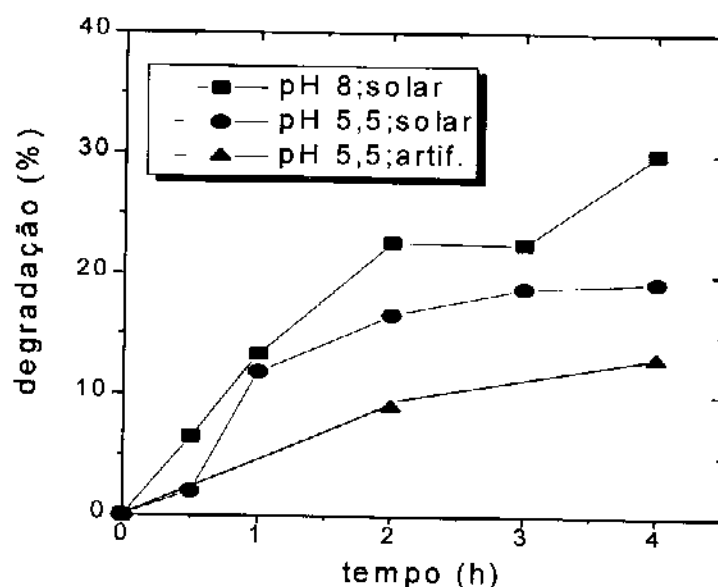


Figura 3.14- Fotodegradação do efluente 2 com luz artificial (suspensão) e em reator solar. $Q=2,7$ L/h.

A porcentagem de degradação atingiu 30% após 4h de irradiação em meio básico. Já em meio ácido, este valor caiu para 19% tomando-se por base o valor da

remoção do COT. Mais uma vez a degradação do efluente foi favorecida em meio básico devido ao favorecimento da formação de radicais $\cdot\text{OH}$. Além disso, a adsorção de sulfato presente no efluente, à superfície do TiO_2 é desfavorecida em meio básico, favorecendo a adsorção do ácido amino metil fosfônico presente.

3.3.7- Cinética de fotodegradação de ácido dicloroacético e análise do reator

O ácido dicloroacético foi escolhido como modelo nesta etapa do trabalho devido a uma série de fatores como: a) alta solubilidade em água; b) sua fotodegradação não resulta na formação de intermediários, o que facilita a quantificação da extensão da reação quando comparado a diferentes condições; c) não ocorrem perdas por evaporação quando escoado na placa; d) facilidade de quantificação de um produto de sua mineralização (íons cloreto).

3.3.7.1- Influência do pH na fotodegradação de ADA

A carga elétrica total na superfície do TiO_2 é significativamente afetada pelo pH de soluções aquosas influenciando a adsorção dos compostos. No entanto, a velocidade de reação não é fortemente dependente do pH (Herrmann *et alli*, 1993). No caso do ácido dicloroacético, uma pequena diferença na porcentagem de fotodegradação foi observada. Soluções de concentração 20 mmols/L de ADA, a pH natural 1,90 e pH 3,00 (ajustado com NaOH) foram irradiadas com passagem única pela placa. Observou-se uma maior degradação em pH 1,90 (20 %), enquanto que em pH 3,0, 15 % de degradação foram atingidos para uma mesma intensidade luminosa média (experimentos em duplicata). O pH natural de solução 1 mmol/L (concentração mais baixa utilizada) é 3,0 e optou-se, portanto, por este valor para os experimentos subsequentes.

3.3.7.2- Reator em fluxo com recirculação da amostra

A etapa de filtração para separação do catalisador após fotodegradação de solução aquosa de poluentes pode ser uma etapa difícil, considerando-se que o TiO_2 é um pó bastante fino. A imobilização do fotocatalisador em um suporte estacionário apresenta-se como uma solução para este problema, onde a etapa de filtração é suprimida, simplificando o processo. Além disso, a imobilização do semicondutor proporciona uma alta relação de TiO_2 iluminado/ TiO_2 imobilizado uma vez que toda a

superfície é irradiada durante todo o tempo. Partículas de TiO_2 aderem fortemente ao vidro e esta propriedade tem sido explorada na fotodegradação de contaminantes imobilizando o óxido em diversos tipos de suportes, como já comentado em 3.1.2.6. No entanto, muitos autores têm chamado a atenção para limitações por transferência de massa, uma vez que a reação se dá na superfície do catalisador. Esta limitação é desprezível em suspensões 0,1 % (p/v) de catalisador já que a distância entre o reagente e o catalisador é muito pequena (em torno de 0,5 μm , para TiO_2 P 25) para que haja uma limitação da velocidade de reação (Turchi e Ollis, 1988). De maneira geral, o processo em um sistema catalítico sólido-líquido é resultado de 5 etapas (Levenspiel, 1972):

- 1: Transporte de reagentes da fase líquida para a interface sólido-líquido.
- 2: Adsorção dos reagentes no catalisador sólido.
- 3: Reação na superfície do catalisador sólido.
- 4: Dessorção dos produtos da superfície para a interface líquido-sólido.
- 5: Transporte dos produtos da interface para o fluxo líquido.

Uma indicação de que a limitação por transferência de massa ocorre em um sistema é o aumento da velocidade de reação com o aumento da vazão. Este comportamento foi observado por Matthews (1987a,b) em sistema onde o TiO_2 foi imobilizado em tubo de vidro espiral por onde passava uma solução de ácido salicílico. Foi verificado que um aumento de três vezes na vazão do sistema, resulta em um aumento de duas vezes na constante de velocidade de fotodegradação de ácido salicílico. Em um sistema aberto utilizando placa horizontal com TiO_2 imobilizado em areia, também foi observado um aumento da velocidade de degradação com o aumento da vazão (Matthews, 1991a; Matthews e McEvoy, 1992a). Em ambos os casos, a grande espessura de filme de fluido (de 1,5 a 3 cm para a placa horizontal) dificulta a difusão dos reagentes resultando em limitação da velocidade devido à transferência de massa, como foi apontado pelos autores.

Para verificar se o presente sistema de fluxo apresenta limitação por transferência de massa, dois experimentos foram realizados utilizando valores extremos de vazão para o sistema (2 e 6 L/h). Um volume de 1 L de solução de ADA, de concentração inicial 5 mmols/L foi recirculada por 1 hora nas duas diferentes vazões, utilizando-se a placa 2. Deve-se aqui salientar que o tempo de reação (tempo de exposição à luz) neste sistema difere do tempo total do experimento, uma vez que a reação só ocorre durante o tempo em que a solução é escoada sobre a placa com TiO_2

imobilizado. O tempo de exposição está relacionado ao tempo total pela razão entre o volume do reator (volume de fluido irradiado) e o volume total:

$$t_{\text{exposição}} = t_{\text{total}} \cdot V_{\text{reator}} / V_{\text{total}} \quad (3.16)$$

Um diagrama esquemático de um sistema em fluxo (PFR, do inglês "Plug Flow Reactor") combinado a um reservatório onde ocorre a mistura continuamente com recirculação é mostrado na figura 3.15. A concentração no reservatório de mistura no tempo de exposição t_{exp} é dada por C_1 , a concentração após exposição à luz é dada por C_2 e a vazão, por Q . Neste sistema, a velocidade de degradação para altas conversões é limitada pelo tempo de exposição à luz e não pela cinética da reação, sendo a verdadeira constante de velocidade uma função do volume do reator, volume total e da vazão. Uma dedução sobre o cálculo da constante de velocidade para sistemas como este é apresentada por Davis e Hao (1991) que foi posteriormente comentada por Wolfrum e Turchi (1992).

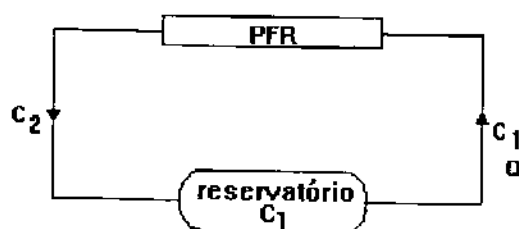


Figura 3.15- Diagrama esquemático de fotorreator em fluxo (PFR) com reservatório completamente misturado.

A figura 3.16 mostra o decaimento da concentração de ADA nas duas vazões em função do tempo de exposição à luz solar e a correspondente formação de íons clorcto. Nota-se que a velocidade inicial de degradação de ADA é a mesma nas duas vazões, o que indica que o sistema não apresenta limitações por transferência de massa nessas condições. Após 1,5 min de irradiação, observa-se que a degradação nas duas vazões difere ligeiramente sendo maior para a vazão de 2 L/h. Esta diferença deve-se provavelmente a uma menor intensidade da luz solar nos tempos de exposição após 1,5 minutos para a vazão de 6 L/h.

A cinética de fotodegradação segue em geral cinética de pseudo-primeira ordem (Matthews, 1987a,b; Sabin, 1992).

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (3.17)$$

sendo a forma integrada:

$$\ln C / C_1 = k \cdot t \quad (3.18)$$

As constantes de velocidade para reação de primeira ordem para as duas vazões foram determinadas graficamente através de $\ln C_{\text{inic}}/C_1$ pelo tempo de exposição e os valores encontrados foram de 0,49 ($R=0,9997$) e $0,39 \text{ min}^{-1}$ ($R=0,9997$) para as vazões de 2 e 6 L/h respectivamente. Ao contrário do sistema mostrado por Matthews, onde a espessura do filme sobre a placa chega a 3 cm, no presente sistema, a espessura do filme varia de 55 a 73 μm (Tab. 3.3) para vazões de 2 a 6 L/h respectivamente, não ocasionando limitações de transferência de massa nesta faixa de vazão.

Observa-se ainda na figura 3.16 que a formação de íons cloreto corresponde à oxidação total de ADA, ou seja, em 2,7 minutos de exposição, 6,8 mmol/L de cloreto são gerados durante a fotodegradação de 3,3 mmols/L de ADA para a vazão de 6 L/h. Na vazão de 2 L/h, uma pequena quantidade de cloreto (0,12 mmol/L) é adsorvida na superfície do TiO_2 sobre a placa.

A transferência de massa de reagentes do fluido para a superfície do catalisador é dependente da velocidade do fluido, tamanho de partícula e da difusão do reagente. Esta limitação ocorre quando a reação é muito rápida e a transferência de massa é lenta. Uma das maneiras para avaliar a transferência de massa é através do número adimensional de Reynolds, que indica a turbulência do sistema, definido como:

$$\text{Re} = \frac{v \cdot \rho \cdot l}{\mu} \quad (3.19)$$

onde v é a velocidade do filme (cm/s), ρ (g/cm^3) é a densidade do fluido, l (cm), o comprimento da placa e μ (g/s.cm), a viscosidade dinâmica do fluido. A transição entre fluxo laminar e turbulento é determinada através do número de Reynolds, o qual é de 50 para reatores de leito fixo (Turchi e Ollis, 1988). A tabela 3.2 mostra a variação do número de Reynolds para as placas 2 e 3.

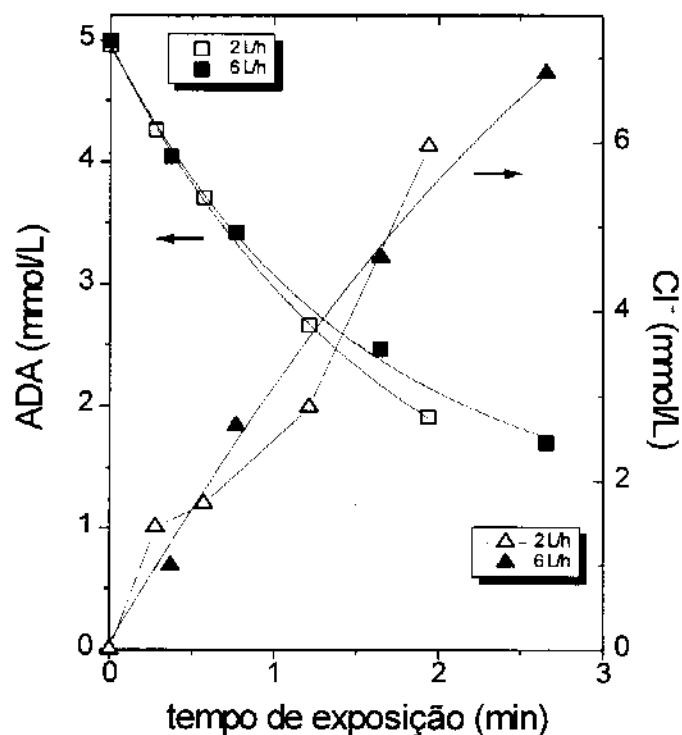


Figura 3.16- Influência da vazão na fotodegradação de ADA.

Como pode ser visto na tabela 3.2, o número de Reynolds máximo calculado para o sistema, correspondente à vazão de 6 L/h, é de 4,16, indicando um fluxo laminar, onde a conversão não é significativamente afetada pela velocidade do fluido (Hill, 1977).

Tabela 3.2- Dependência do número de Reynolds com a vazão.

Q(L/h)	número de Reynolds	
	placa 2	placa 3
2	1,16	1,39
3	1,74	2,08
4	2,31	2,77
5	2,89	3,46
6	3,47	4,16

3.3.7.3- Reator em fluxo com escoamento único

Uma outra possibilidade para o reator em fluxo é de que este seja com escoamento único, sem que ocorra recirculação com mistura da amostra. Neste caso, é possível um tratamento contínuo do efluente, desde que as condições de vazão, área e comprimento da placa de fotocatalisador estejam otimizadas para que o sistema seja eficiente a ponto de ao final do tratamento estar dentro da faixa de concentração aceitável para determinado composto. Neste sistema de fluxo contínuo, a influência de alguns parâmetros como vazão, concentração e comprimento da placa de fotocatalisador foi investigada.

Um diagrama esquemático de um sistema em fluxo com escoamento único é mostrado na figura abaixo:



Figura 3.17- Diagrama esquemático do reator em fluxo com escoamento único.

Nesta etapa foram utilizadas as placas 2 e 3 de área aproximadamente igual, porém de comprimentos diferentes.

A tabela 3.3 mostra a variação do tempo de retenção (θ), o volume do reator (V), a espessura do filme (δ) de solução para as placas 2 e 3 respectivamente, calculados de acordo com as equações abaixo, através da medida do tempo de retenção e vazão para cada caso:

$$\frac{V}{Q} = \theta \quad (3.20)$$

$$\frac{V}{A} = \delta \quad (3.21)$$

Tabela 3.3- Variação do tempo de retenção, volume do reator e espessura do filme de fluido em função da vazão.

Q(L/h)	placa 2			placa 3		
	$\theta(\text{min})$	$V_{\text{reator}}(\text{L})$	$\delta(\mu\text{m})$	$\theta(\text{min})$	$V_{\text{reator}}(\text{L})$	$\delta(\mu\text{m})$
2	0,78	0,026	55	0,98	0,033	67
3	0,58	0,029	61	0,80	0,040	82
4	0,47	0,031	65	0,66	0,044	90
5	0,40	0,033	69	0,56	0,047	96
6	0,35	0,035	73	0,48	0,048	98

Como mostrado na tabela 3.3, a placa 3, de maior comprimento, apresenta maior tempo de retenção, volume irradiado e consequentemente, maior espessura do filme de fluido.

As constantes de velocidade para a fotodegradação de ADA foram determinadas graficamente através da inclinação da curva de $\ln C_{\text{inicial}}/C_{\text{final}}$ versus tempo de retenção (θ), mostradas na tabela 3.4. Observou-se que para concentrações de 1 e 5 mmol/L, a fotodegradação de ADA segue cinética de pseudo-primeira ordem, enquanto que para concentrações acima deste valor, a degradação segue cinética de ordem zero. Este fato é consequência de que a altas concentrações a fotodegradação é limitada pela extensão da adsorção do composto ao TiO_2 .

Tabela 3.4- Constantes de velocidade para reação de primeira ordem para fotodegradação de ADA com escoamento único.

[ADA] (mmols/L)	placa 2		placa 3	
	k (min^{-1})	R	k (min^{-1})	R
1	2,17	0,996	2.58	0,998
5	0,78	0,996	1.76	0,998

A constante de velocidade encontrada para escoamento único é maior do que com recirculação (item 3.3.7.2) para uma mesma concentração de ADA (5 mmol/L). No sistema com recirculação, a amostra é diluída quando ocorre a mistura antes de sofrer nova passagem pela placa, resultando em menor velocidade de degradação. Em

reatores de fluxo contínuo, existe um gradiente contínuo de concentração dos reagentes na direção do fluxo. Consequentemente, para a mesma carga de composição, a velocidade de reação será geralmente maior.

As figuras 3.18 A e B mostram a variação da porcentagem de degradação de ADA com o aumento da vazão para as placas 2 e 3. Observa-se que em maiores vazões, a porcentagem de degradação diminui para uma mesma concentração, como resultado de um menor tempo de exposição. Um aumento de três vezes na vazão, resulta em uma diminuição de duas vezes a porcentagem de degradação para a placa 2. No entanto, esta diminuição está relacionada a uma maior carga de composto (produto da concentração inicial e vazão do sistema) em maiores vazões e não à vazão em si, como pode ser visto na figura 3.19 onde é mostrada a porcentagem de degradação em função da carga (mmols ADA/min) para diferentes vazões.

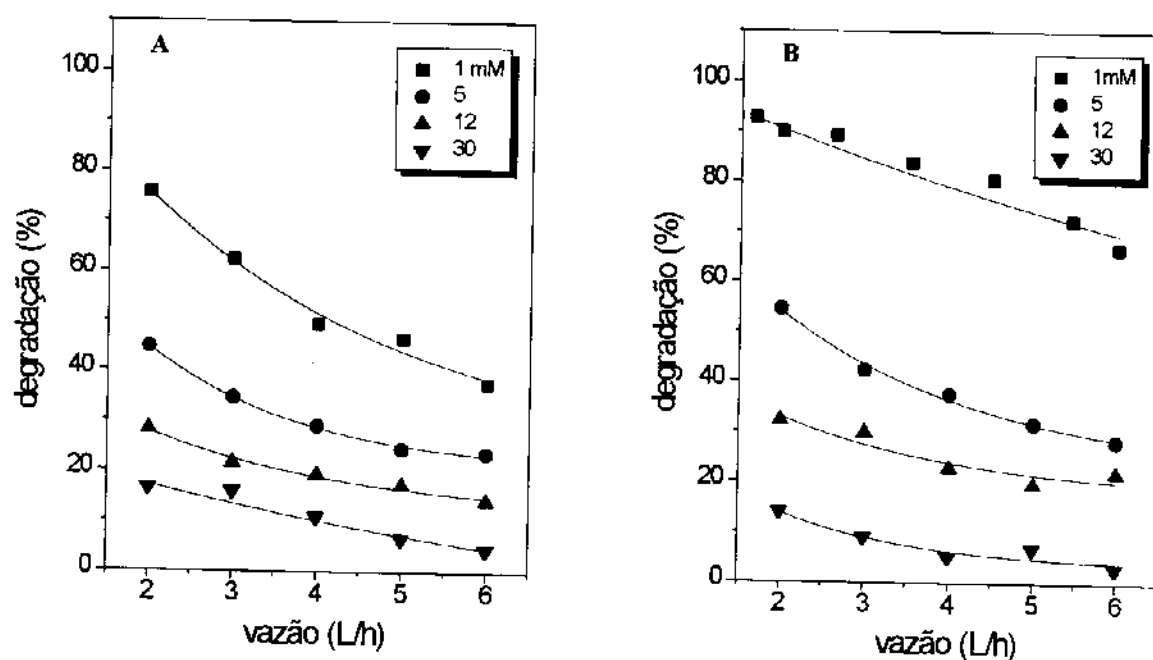


Figura 3.18- Variação da porcentagem de degradação em função da vazão para diferentes concentrações iniciais. **A:**placa 2; **B:**placa 3.

Observa-se que existe uma só curva para as diferentes vazões, ou seja, a porcentagem de degradação não varia com a vazão e sim com a carga de material que

entra no sistema. Esta é mais uma indicação de que não ocorrem limitações por transferência de massa. A porcentagem de degradação decai exponencialmente com o aumento da carga de ADA atingindo um patamar. Este patamar indica a saturação da superfície de TiO_2 , quando a capacidade máxima de degradação é atingida.

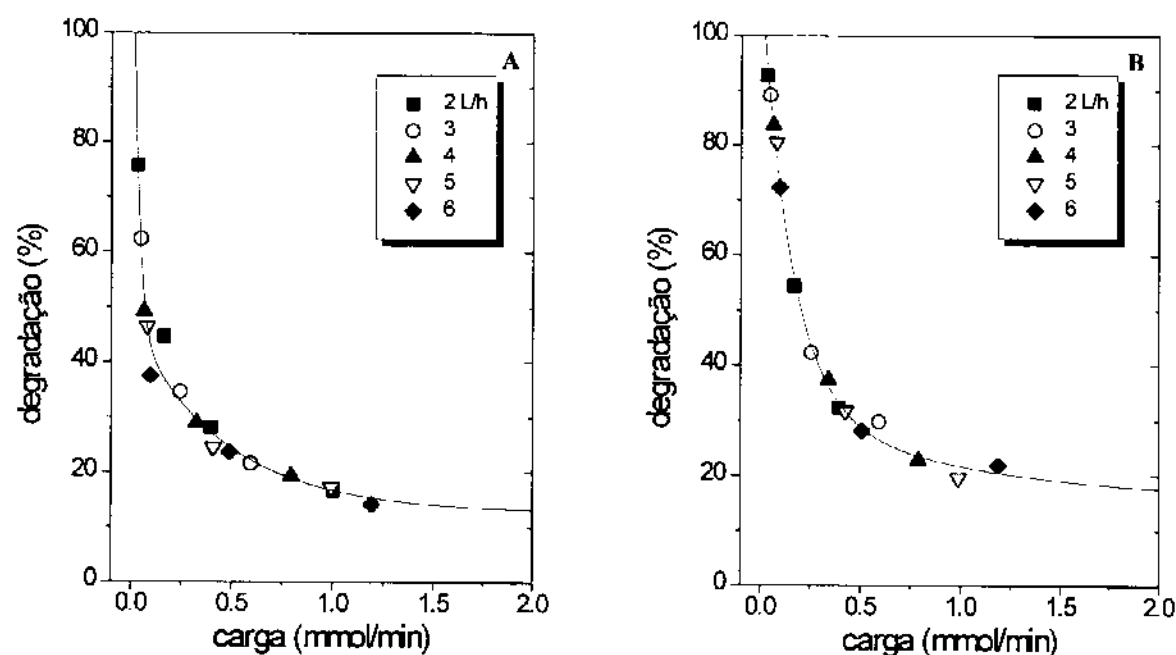


Figura 3.19- Porcentagem de degradação em função da carga de ADA para diferentes vazões. A: placa 2; B: placa 3.

Através de um ajuste dos dados experimentais de porcentagem de degradação em função da carga de entrada de ADA no reator para as diferentes vazões, obtém-se uma curva de decaimento exponencial cuja função é:

$$\text{placa 2: } f(x) = 12,81 + 98,23e^{-38,46x} + 34,21e^{-2,16x} \quad (3.22)$$

$$\text{placa 3: } f(x) = 15,44 + 76,32e^{-6,41x} + 17,46e^{-0,96x} \quad (3.23)$$

Com as curvas obtidas, é possível determinar a porcentagem de degradação para uma dada carga de ADA, ou a vazão máxima que pode ser utilizada para que seja obtida certa porcentagem de degradação para uma dada concentração de ADA. De acordo com as funções obtidas, observa-se que para a placa 2, a porcentagem de

degradação mínima é de 12,81 %, enquanto que para a 3 é de 15,44 %. Esta diferença aumenta à medida que a carga de material diminui.

Ocorre que em cargas baixas de até 0,015 mmol/min aproximadamente, a degradação é a mesma para as duas geometrias de placa, sendo função somente da área da placa. Em uma faixa intermediária, a geometria da placa influi, sendo a eficiência da placa de maior comprimento resultado do maior tempo de retenção e maior volume de filme sobre a placa. Mas à medida que a carga aumenta, a capacidade de degradação tende a uma saturação e a geometria não mais influi e sim somente a área.

A figura 3.20 mostra a porcentagem de degradação em função da carga de ADA para as três placas (valores experimentais para placa 1 e calculados pelas eq. 3.22 e 3.23 para 2 e 3 respectivamente). Observa-se que a porcentagem de degradação aumenta para uma maior área de placa de fotocatalisador, no entanto este aumento é mais acentuado para baixas cargas do composto. A placa 3, apesar de área 3,5 vezes maior que a 1, apresenta degradação 1,7 vezes maior para carga de 0,13 mmol/L.

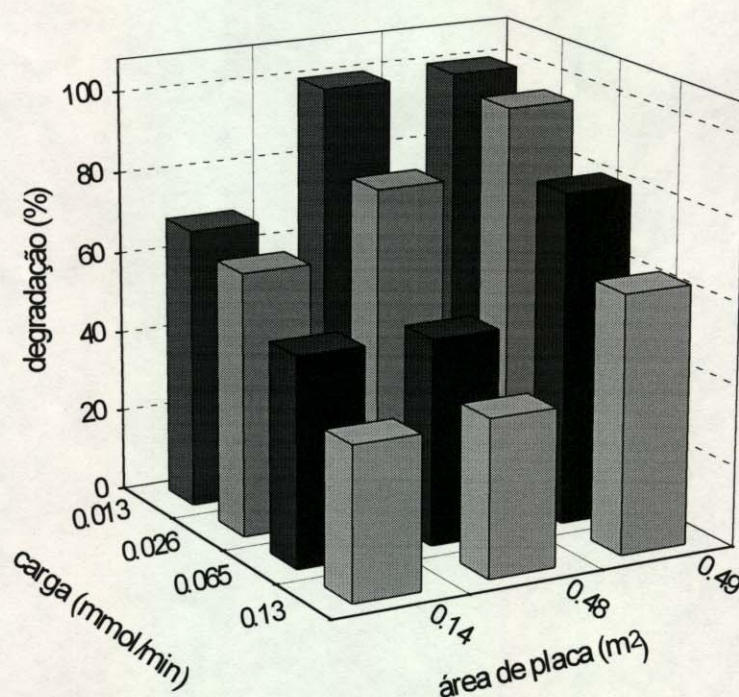


Figura 3.20- Relação entre carga de ADA, degradação e área da placa de fotocatalisador.

3.4- Conclusão

A utilização da luz solar para a fotodegradação de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO_2 imobilizado em placa de vidro mostrou-se viável. Fatores como vazão, área da placa de fotocatalisador, carga de composto e intensidade luminosa são determinantes na porcentagem de degradação.

No caso específico de fenol, a fotodegradação é favorecida em pH 8 resultando em 55 % de degradação de fenol e 30 % de carbono orgânico total, quando uma solução de concentração inicial 1 mmol/L é irradiada com escoamento único pelo reator, a uma intensidade solar média de $31,2 \text{ W/m}^2$ e vazão de 2,7 L/h. A adição de peróxido de hidrogênio e de íons Fe^{3+} resulta num aumento da porcentagem de degradação sendo maior para altas concentrações de peróxido e baixas concentrações de Fe^{3+} (0,02 mmol/L). A presença de prata depositada ao TiO_2 também favorece a fotodegradação de fenol, sendo que em porcentagem de 3 % ocorre um aumento de 22 % para 45 % na fotodegradação de fenol. A adição do reagente de Fenton ao efluente fenólico resultou em 96,7 % de degradação de fenol, como resultado de um efeito sinérgico entre o reagente de Fenton e o sistema TiO_2 /luz solar.

A fotodegradação de ADA segue cinética de primeira ordem para concentrações de até 5 mmols/L, enquanto que em concentrações mais altas verifica-se cinética de ordem zero. Foi observada uma relação linear da porcentagem de degradação com o aumento da intensidade luminosa solar em 365 nm na faixa de 20 a 30 W/m^2 .

O reator solar de leito fixo não apresenta limitações por transferência de massa devido ao fluxo laminar resultante de um filme fino de fluido sobre a placa do fotocatalisador. A porcentagem de degradação decai exponencialmente com a carga de composto que entra no sistema e não com a vazão. A geometria do reator influencia a fotodegradação em baixas cargas de alimentação no reator, enquanto que em cargas mais altas, a fotodegradação depende somente da área da placa de fotocatalisador.

Capítulo 4

Conclusão geral

5- CONCLUSÃO GERAL

A conscientização do problema da contaminação tem levado ao interesse por métodos não convencionais de tratamento de efluentes que resultem em destruição dos contaminantes em produtos inócuos, e a fotocatálise, entre os processos oxidativos avançados, surge como uma alternativa bastante promissora considerando as várias publicações que descrevem o processo como capaz de mineralizar uma grande variedade de compostos.

A possibilidade de utilização da luz solar tem sido mais um estímulo ao estudo deste método, uma vez que a radiação solar é inesgotável e ainda uma fonte de energia pouco explorada, principalmente no Brasil, onde devido à sua posição geográfica, é privilegiado com relação à quantidade de radiação que atinge seu território. Além da vantagem econômica, a radiação solar é vista atualmente como ecologicamente correta, sendo que o seu desenvolvimento para utilização prática tem sido incentivado.

Neste trabalho, foram estudados dois pontos fundamentais da fotocatálise aplicada à descontaminação: a) a influência da prata fotodepositada no sistema coloidal, visando um maior aproveitamento da radiação solar e b) o desenvolvimento de um reator solar de leito fixo utilizando TiO_2 P 25 para a destruição de poluentes através da utilização da radiação solar global. O sistema coloidal é geralmente adequado para estudos mecanísticos utilizando técnicas resolvidas no tempo que permitem a detecção de espécies transientes, com o objetivo de entender as reações de transferência de elétrons que ocorrem na superfície da partícula do semicondutor. No entanto, o sistema coloidal difere consideravelmente do sistema TiO_2 P 25 devido à diferença de tamanho de partícula entre estas duas formas de TiO_2 e à maior penetração de luz no sistema coloidal. Neste trabalho, foi observada uma maior atividade fotocatalítica para o TiO_2 coloidal em relação a P 25 considerando-se a fotodegradação de fenol. A fotodeposição de prata ao TiO_2 coloidal não resultou em maior atividade devido à dissolução da prata metálica durante irradiação, enquanto que para o TiO_2 P 25 utilizado no reator solar, resultou em 45 % de degradação quando 3 % de prata fotodepositada eram utilizados, contra 22 % para TiO_2 puro, ambos frente à fotodegradação de fenol 1 mmol/L.

O reator solar de leito fixo, devido a uma espessura de filme de fluido bastante reduzido sobre a superfície do fotocatalisador (50-100 μm), não ocasiona limitações por transferência de massa. Este mostrou-se viável como uma alternativa eficiente para a fotodegradação de efluentes utilizando a luz solar, com uma dependência linear da porcentagem de degradação com a intensidade luminosa. O efeito sinérgico entre

TiO₂/luz solar e o reagente de Fenton, que resultou em 96,7 % de degradação de fenol contra 50 % na ausência do reagente, é uma alternativa para aumentar a eficiência do processo através da geração de radicais hidroxila. Verificou-se um decaimento exponencial da porcentagem de degradação com o aumento da carga de alimentação do reator. Este fato resulta em maior eficiência, em termos de porcentagem de degradação, para baixas cargas, fazendo-se necessária uma menor vazão quando altas concentrações estão presentes, para uma mesma área e geometria de reator. Entretanto, acredita-se que a médio prazo, cargas cada vez menores de efluentes serão gerados, tendo em vista a tendência do setor industrial à minimização de resíduos através da adaptação e otimização dos processos de produção. Isto faz com que a aplicação do processo fotocatalítico ao setor industrial seja bastante promissor.

Capítulo 5

Referências

5- REFERÊNCIAS

- AL EKABI, H., SERPONE, N. (1988). Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix. **J. Phys. Chem.**, 92: 5726-5731.
- ALBERICI, R. (1992). Fotodegradação de fenol e fenóis clorados catalisada por dióxido de titânio. Tese de mestrado. Instituto de Química - UNICAMP.
- ALBERICI, R. e JARDIM, W. F. (1994). Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag- TiO_2 in a slurry reactor. **Wat. Res.**, 28:1845-1849.
- ALPERT, D. F., SPRUNG, J. L., PACHECO, J. E., PRAIRIE, M. R. REILLY, H. E., MILLNE, T. A., NIMLOS, M. R. (1991). Sandia National Laboratories' work on solar detoxification of hazardous wastes. **Sol. Energy Mater.**, 24:594-607.
- AUGUGLIARO, V., DAVI, E., PALMISANO, L., SCHIAVELO, M. e SCLAFANI, A. (1990). Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion. **J. Appl. Catal.**, 65:101-116.
- BAHNEMANN, D., HENGLEIN, A., LILIE, J. e SPANHEL, L. (1984). Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO_2 . **J. Phys. Chem.**, 88:709-711.
- BAHNEMANN, D. W., MÖNIG, J. e CHAPMAN, R. (1987). Efficient photocatalysis of the irreversible one-electron and two-electron reduction of haloethane on platinized colloidal titanium dioxide in aqueous suspension. **J. Phys. Chem.**, 91:3782-3788.
- BAHNEMANN, D. W. (1993). Quantum size metal oxides: preparation, photophysical characterization and photocatalytic properties. **Isr. J. Chem.**, 33:115-136.
- BARAL, S., FOJTIK, A., WELLER, H. e HENGLEIN, A. (1986). Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors 12. Intermediates of the

- BARAL, S., FOJTIK, A., WELLER, H. e HENGLEIN, A. (1986). Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors 12. Intermediates of the oxidation of extremely small particles of CdS, ZnS e Cd₃P₂ and size quantization effects (a pulse radiolysis study). **J. Am. Chem. Soc.**, 108:375-378.
- BELLOBONO, J. R., BONARDI, M., CASTELLANO, L., SELLI, E. e RIGHETTO, L. (1992). Degradation of some chloro-aliphatic water contaminants by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide. **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, 67:109-115.
- BLAKE, D. M., WEBB, J. TURCHI, C. e MAGRINI, K. (1991). Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. **Sol. Energy Mater.** 24:584-593.
- BLANCO, J., MALATO, S., SÁNCHEZ, M., VIDAL, A., SÁNCHEZ, B. (1991). PSA's work in solar photocatalytic water detoxification. Solar World Congress, vol. 2, Parte II. M. E. Arden, S. M. A. Burley e M. Coleman (Eds.), p 2097-2102.
- BREZOVÁ, V., JANKOVICOVÁ, M., SOLDÁN, M., BLAZKOVÁ, A., REHÁKOVÁ, M., SURINA, I., CEPPAN, M., HAVLÍNOVÁ, B. (1994). Photocatalytic degradation of *p*-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide. **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, 83:69-75.
- CAI, R., HASHIMOTO, K., KIMINORI, I., KUBOTA, Y. e FUJISHIMA, A. (1991). Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ Powder. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 64:1268-1273.
- CHEN, L-C. e CHOU, T-C. (1993). Kinetics of photodecolorization of methyl orange using titanium dioxide as catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32:1520-1527.
- CUNNINGHAM, J. e SEDLÁK, P. (1994). Interrelationships between pollutant concentration, extent of absorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives. 1. Aqueous monochlorophenol-TiO₂(P25) suspensions. **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, 77: 225-263.

- DABESTANI, R. WANG, X., BARD, A. J., CAMPION, A., FOX, M. A., WEBBER, S. E. e WHITE, J. M. (1982). Photoinduced oxidation of bromide to bromine on irradiated platinized TiO₂ powders and platinized TiO₂ particles supported in nafion films. **J. Phys. Chem.**, 86:172-175.
- DAVIS, A. P. e HAO, O. J. (1991). Reactor Dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics. **J. Catal.**, 131:285-288.
- DAVIS, R. J., GAINER, J. L., O'NEAL, G. e WU, I-W. (1994). Photocatalytic decoloration of wastewater dyes. **Wat. Environ. Res.**, 66:50-53.
- DEMPSEY, C. R. e OPPELT, E. T. (1993). Incineration of hazardous waste: A critical review update. **Air & Waste**, 43: 25-73.
- D'OLIVEIRA, J-C., AL-SAYYED, G. e PICHAT, P. (1990). Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions. **Environ. Sci. Technol.**, 24:990-996.
- ENVIRONMENTAL SIENCE & TECHNOLOGY (1995). Dioxin Risk. 29:24A-35A.
- ESSER, P., POHLMANN, B. e SCHARF, H-D. (1994). The photochemical synthesis of fine chemicals with sunlight. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 33:2009-2023.
- FENTON, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **J. Chem. Soc.**, 65:899-910.
- FENTON, H. J. H. (1899). Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. **Proc. Chem. Soc.**, 15:224.
- FOLHA DE SÃO PAULO (1994). Usinas de lixo - Ambientalistas apontam risco de câncer. Folha de São Pulo, 20/6/94.
- FOSTER, N. S., NOBLE, R. D. e KOVAL, C. A. (1993). Reversible photoreductive deposition and oxidative dissolution of copper ions in titanium dioxide aqueous suspensions. **Environ. Sci. Technol.**, 27:350-356.

- FOX, M. A. (1983). Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. **Acc. Chem. Res.**, 16:314-321.
- FOX, M. A. (1992). Photocatalysis: Decontamination with sunlight. **Chemtech**, Nov: 680-685.
- FOX, M. A. e DULAY, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. **Chem. Rev.**, 93:341-357.
- FUJISHIMA, A. e HONDA, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature** (London), 238:37-38.
- GLATZMAIER, G., MILNE, T. A., TYNER, C. e JEROME, S. (1991). Innovative solar technologies for treatment of concentrated organic wastes. **Sol. Energy Mater.**, 24:672-673.
- GONZALEZ, M. C., BRAUN, A. M. PREVOT, A. B. PELIZZETTI, E. (1994). Vacuum ultraviolet (VUV) photolysis of water: mineralization of atrazine. **Chemosphere**, 28:2121-2127.
- GRÄTZEL, M. (1989). Colloidal semiconductors in "Photocatalysis: Fundamentals and applications". Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 123-157.
- GRÄTZEL, M., HOWE, R.F. (1990). Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids. **J. Phys. Chem.**, 94:2566-2572.
- GUPTA, B. P. e ANDERSON, J. V. (1991). Solar detoxification of hazardous waste - an overview of the U.S. Department of Energy program. **Sol. Energy Mater.**, 24:40-61.
- HABER, F. e WEISS, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proc. R. Soc. A**, 147:332.
- HAGFELDT, A. e GRÄTZEL, M. (1995). Light induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chem. Rev.**, 95:49-68.

- HARADA, K., HISANAGA, T. e TANAKA, K. (1990). Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions. **Wat. Res.**, 24:1415-1417.
- HELLER, H. G. e LANGAN, J. R., (1981). A new reusable actinometer. **EPA Newsletter**, Oct., 71-73.
- HENGLEIN, A. (1979). Reactions of organic free radicals at colloidal silver in aqueous solution. Electron pool effect and water decomposition. **J. Phys. Chem.**, 83:2209-2216.
- HENGLEIN, A. (1988). Mechanism of reactions on colloidal microelectrodes and size quantization effects. **Top. Curr. Chem.**, 143:113-180.
- HENGLEIN, A. (1989). Small-particle research: physico-chemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. **Chem. Rev.**, 89:1861-1873.
- HERMANN, J-M., DISDIER, J. e PICHAT, P. (1988). Photocatalytic deposition of silver on powder titania: consequences for the recovery of silver. **J. Catal.**, 113:72-81.
- HERMANN, J-M., GUILLARD, C. e PICHAT, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, 17:7-20.
- HIDAKA, H., YAMADA, S., SUENAGA, S., KUBOTA, H., SERPONE, N., PELIZZETTI, E., GRÄTZEL, M. (1989). Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **J. Photochem. Photobiol., A:Chem.** 47:103-112.
- HIDAKA, H. e ZHAO, J. (1992). Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor. **Colloids and Surfaces**, 67:165-182.
- HIDAKA, H., ZHAO, J., PELIZZETTI, E. e SERPONE, N. (1992). Photodegradation of surfactants. 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic and

- sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyldodecyldimethylammonium chloride on the TiO_2 surface. **J. Phys. Chem.**, 96:2226-2230.
- HILL, C. G. (1977). "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", Wiley, New York.
- HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W. e BAHNEMANN, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, 95:69-96.
- HUANG, C. P., DONG, C. e TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, 13:361-377.
- HUSTERT, K. e ZEPP, R. G. (1992). Photocatalytic degradation of selected azo dyes. **Chemosphere**, 24:335-342.
- HWANG, H-M., HODSON, R. E. e LEE, R. F. (1987). Photolysis of phenol and chlorophenols in estuarine water in "Photochemistry of Environmental aquatic systems." Rod G. Zika, William J. Cooper, Eds. **ACS Symposium Series**, 327: p. 27-43.
- IRELAND, J. C., KLOSTERMANN, P. RICE, E. W. e CLARK, R. M. (1993). Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. **App. Environ. Microbiol.**, 59:1668-1670.
- JAKOB, L., HASHEM, T. M., BÜRKL, S. GUINDY, N. M. e BRAUN, A. M. (1993). Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol. **J. Photochem. Photobiol.**, A: Chem., 75:97-103.
- JUDIN, V. P. S. (1993). The lighter side of TiO_2 . **Chemistry in Britain**, June:503-505.
- KAMAT, P. V. (1993). Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. **Chem. Rev.**, 93:267-300.

- KONDO, M. M. e JARDIM, W. F. (1991). Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. **Wat. Res.**, 25:823-827.
- KORMANN, C., BAHNEMANN, D. e HOFFMANN, M. (1988a). Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. **J. Phys. Chem.**, 92:5196-5201.
- KORMANN, C., BAHNEMANN, D. e HOFFMANN, M. (1988b). Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2 , ZnO and desert sand. **Environ. Sci. Technol.**, 22:798-806.
- KRAEUTLER, B. e BARD, A. J. (1978). Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on TiO_2 powder and other substrates. **J. Amer. Chem. Soc.**, 100:4317-4318.
- KU, Y. e HSIEH, C-B. (1992). Photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous TiO_2 suspensions. **Wat. Res.**, 26:1451-1456.
- LARSON, R. A. e ROCKWELL, A. L. (1979). Chloroform and chlorophenol production by decarboxilation of natural acids during aqueous chlorination. **Environ. Sci. Technol.**, 13:325-329.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E. e BRAUN, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, 93: 671-698.
- LEIFER, A. (1988). The kinetics of environmental aquatic photochemistry. (ACS professional reference book), p.13-30.
- LEVENSPIEL, O., (1972). "Chemical Reaction Engineering". Wiley, New York.
- LEWIS, N. S. e ROSENBLUTH, M. L. (1989). Theory of semiconductors in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Scrpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 45-98.
- LUIZ, A. M. (1985). "Como aproveitar a energia solar". Editora Edgard Blücher, São Paulo.

- McCARTHY, P. L. e SMITH, D. P. (1986). Anaerobic wastewater treatment. **Environm. Sci. Technol.**, 20:1200-1206.
- MASTEN, S. J. e DAVIS, S. H. R. (1994). The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, **Environ. Sci. Technol.**, 28:180A-185A.
- MATTHEWS, R. W. (1987a). Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. **J. Phys. Chem.**, 91:3328-3333.
- MATTHEWS, R. W. (1987b). Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO_2 as a stationary phase. **Sol. Energy**, 38:405-413.
- MATTHEWS, R. W. (1988). Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. **J. Catal.**, 111:264-272.
- MATTHEWS, R. W. (1989). Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO_2 . **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1**, 85:1291-1302.
- MATTHEWS, R. W., ABDULLAH, M. e LOW, G. K. C. (1990). Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. **Anal. Chim. Acta.**, 233: 171-179.
- MATTHEWS, R. W. (1991a). Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO_2 on sand. **Wat. Res.**, 25: 1169-1176.
- MATTHEWS, R. W. (1991b). Environment: Photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds. in "Photochemistry Conversion and Storage of Solar Energy", E. Pelizzetti e M. Schiavello (eds.), p. 427-449.
- MATTHEWS, R. W. e McEVOY, S. R. (1992a). Destruction of phenol in water with sun, sand and photocatalysis. **Sol. Energy**, 49:507-513.
- MATTHEWS, R. W. e McEVOY, S. R. (1992b). Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide. **J. Photochem. Photobiol. A:Chem.**, 64:231-246.

- MATTHEWS, R. W. (1990). Purification of water with near illuminated suspensions of titanium dioxide. **Wat. Res.**, 24, 653-660.
- MEMMING, R. (1988). Photoelectrochemical solar energy conversion. **Top. Curr. Chem.**, 143:81-112.
- MILANO, J. C., BERNAT-ESCALLON E VERNET, J. L. (1990). Photolysis of 1,2-dibromo-3-chloro propane in water. **Wat. Res.**, 24:557-564.
- MILLS, A., DAVIES, R. H. e WORSLEY, D. (1993a). Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, 22:417-425.
- MILLS, A., MORRIS, S., DAVIES, R. (1993b). Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates. **J. Photochem. Photobiol., A:Chem**, 70:183-191.
- MILLS, G. e HOFFMANN, M. R. (1993). Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ particles: identification of intermediates and mechanism of reaction. **Environ. Sci. Technol.**, 27:1681-1689.
- MOREIRA, J. G. S. e ROSA, L. P. (1986). Energia solar: Por que? **Energia, fontes alternativas**, 41/42:14-21.
- MOSER, J., GRÄTZEL, M. e GALLAY, R. (1987). Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites. **Helv. Chim. Acta**, 70:1596-1604.
- NAIR, M., LUO, Z. H. e HELLER, A. (1993). Rates of photocatalytic oxidation of crude oil on salt water on buoyant, cenosphere-attached titanium dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32:2318-2323.
- NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. (1993). Photodegradation of Methylene Blue using solar light and semiconductor (TiO₂). **J. Chem. Educ.**, 70: 861-862.
- OHTANI, B., Okugawa, Y., Nishimoto, S-I e Kagiya, T. (1987). Photocatalytic activity of TiO₂ powders suspended in aqueous silver nitrate solution.

- Correlation with pH-dependent surface structures. **J. Phys. Chem.**, 91, 3550-3555.
- OHTANI, B., ZHANG, S., HANDA, J., KAJIWARA, H., NISHIMOTO, S. e KAGIYA, T. (1992) Photocatalytic activity of titanium (IV) oxide prepared from titanium (IV) tetra-2-propoxide: reaction in aqueous silver salt solutions. **J. Photochem. Photobiol., A:Chem.** 64:223-230.
- OHTANI, B. e NISHIMOTO, S-I. (1993). Effect of surface adsorption of aliphatic alcohols and silver ion on the photocatalytic activity of TiO₂ suspended in aqueous solutions. **J. Phys. Chem.**, 97: 920-926.
- OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H. e TANAKA, M. e ITAYA, A. (1985a). Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 58:2015-2022.
- OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H. e ITAYA, A. (1985b). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 58:2023-2028.
- OLIE, K., VERMEULEN, P. L. e HUTZINGER, O. (1977). Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. **Chemosphere**, 6:455.
- OLLIS, D. F., PELIZZETTI, E. E SERPONE, N. (1989). Heterogeneous photocatalysis in the environment: Application to water purification in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 603-637.
- OLLIS, D. F. (1991). Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions in "Photochemistry Conversion and Storage of Solar Energy", E. Pelizzetti e M. Schiavello (eds.), 593-622.
- OLLIS, D. F., PELIZZETTI, E. e SERPONE, N. (1991). Photocatalytic destruction of water contaminants. **Environ. Sci. Technol.**, 25:1522-1529.

- PALMISANO, L., AUGUGLIARO, V., SCLAFANI, A. e SCHIAVELLO, M. (1988). Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation. **J. Phys. Chem.**, 92:6710-6713.
- PALZ, W. (1981). Energia solar e fontes alternativas, Norberto de Paula Lima, Paris, p. 21-58.
- PARMON, V. N. e ZAMAREAV, K. I. (1989). Photocatalysis in energy production in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 565-601.
- PASSOS, J. A. L., PEREIRA, F. A. e TOMICH, S. (1994). Approaches and practices related to hazardous waste management, processing and final disposal in Germany and Brazil. **Wat. Sci. Tech.**, 29:105-116.
- PELIZZETTI, E., MINERO, C., CARLIN, M., VINCENTIN, M., PRAMAURO, E. e DOLSI, M. (1992). Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-Triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. **Chemosphere**, 24:891-910.
- PELIZZETTI, E., MINERO, C., BORGARELLO, E., TINUCCI, L. e SERPONE, N. (1993). Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: photooxidation of phenol and atrazine. **Langmuir**, 9:2995-3001.
- PERAL, J. OLLIS, D. F. (1992). Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde and *m*-xylene oxidation. **J. Catal.**, 136:554-565.
- PERAL, J. e DOMENECH, X., (1992). Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper cyanide solutions over TiO₂ and ZnO. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 53:93-96.
- PICHAT, P. (1994). Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases. **Catal. Today**, 19:313-334.

- PINAZO, J. M., CAÑADA, J. E. e ARAGO, F. (1992). Analysis of the incident angle of the beam radiation on CPC. **Solar Energy**, 49:175-179.
- PRUDEN, A. L. e OLLIS, D. F. (1983a). Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environ. Sci. Technol.**, 17:628-631.
- PRUDEN, A. L. e OLLIS, D. F. (1983b). Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **J. Catal.**, 83:404-417.
- RITTMANN, B. L. (1987). Aerobic biological treatment. **Environ. Sci. Technol.**, 21: 128:136.
- SABATE, J., ANDERSON, M.A., HIKKAWA, H., C-MARCH, Q.XU e Hill Jr., C.G. (1992). Nature and properties of pure and Nb-doped TiO₂ ceramic membranes affecting the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid as a model of halogenated organic compounds. **J.Catal.**, 134:36-46.
- SABIN, F. TÜRKE, T. E. e VOGLER, A. (1992). Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 63:99-106.
- SCLAFANI, A., MOZZANEGA, M-N e PICHAT, P. (1991a). Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. **J. Photochem. Photobiol., A:Chem.** 59:181-189.
- SCLAFANI, A., PALMISANO, L. e DAVÌ, E. (1991b). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ e Ag⁺ on the reaction rate. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 56:113-123.
- SERPONE, N. e PELIZZETTI, E. (1989). Photocatalysis, Fundamentals and Applications. Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York.

- SERPONE, N., BORGARELLO, E. HARRIS, R., CAHILL, P. e BORGARELLO, M. (1986). Photocatalysis over TiO_2 supported on a glass substrate. **Sol. Energy Mater.**, 14:121-127.
- SERPONE, N., LAWLESS, D., DISDIER, J. e HERRMANN, J-M. (1994). Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO_2 colloids: naked and with the lattice doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} , and V^{5+} cations. **Langmuir**, 10:643-652.
- SHINNAR, R. (1993). The rise and fall of LUZ. **Chemtech**, 1:50-53.
- SIZMANN, R., KÖPKE, P. e BUSEN, R. (1991). Solar radiation conversion in "Solar Power Plants, Fundamentals-Technology-Systems-Economics". C-J. Winter, R.L. Sizmann, L.L. Vant-Hull, Eds.; Springer-Verlag, Berlim, Heidelberg, p.17-83.
- SUGIMURA, Y. e SUSUKI, Y. (1988). A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. **Mar. Chem.**, 24:105-131.
- SUNDSTROM, D. W., WEIR, B. A. e KLEI, H. E. (1989). Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Environ. Progress**, 8:6-11.
- SUNDSTROM, D. W., WEIR, B. A. e REDIG, K. A. (1990). Destruction of mixtures of aromatic pollutants by UV light catalysed oxidation with hydrogen peroxide, in "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management: Chapter 5". ACS Symposium Series, 422:67.
- TOPUDURTI, K. V., LEWIS, N. M. E HIRSH, S. R. (1993). The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater. **Environ. Progress**. 12:54-60.
- TSENG, J. M. e HUANG, C. P. (1991). Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation. **Wat. Sci. Tech.**, 23:377-387.

- TURCHI, C. S. e OLLIS, D. F. (1988). Photocatalytic reactor design: An example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. **J. Phys. Chem.**, 92:6852-6853.
- WEI, T.-Y., WANG, Y.-Y. e WAN, C.-C. (1990). Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders. **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, 55:115-126.
- WEI, T.-Y. e WAN, C.-C. (1991). Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30:1293-1300.
- WEI, T.-Y. e WAN, C.-C. (1992). **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, 69: 241.
- WILLIAMS, R. (1960). Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. **J. Phys. Chem.**, 32:1505-1514.
- WINTER, C.-J. (1991). The energy heptagon in "Solar Power Plants, Fundamentals-Technology-Systems-Economics". C.-J. Winter, R.L. Sizmann, L.L. Vant-Hull, Eds.; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 1-16.
- WOLFRUM, E. J. e TURCHI, C. S. (1992). Comments on "Reactor Dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics". **J. Catal.**, 136:626-628.
- WONG, W. K. e MALATI, M. A. (1986). Doped TiO₂ for solar energy applications. **Sol. Energy**, 36:163-168.