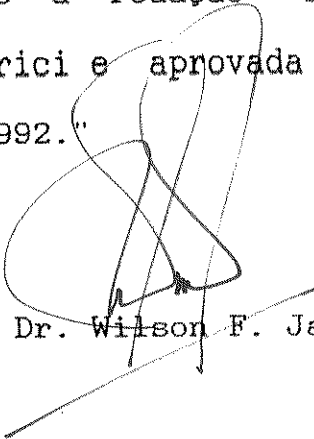


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Rosana Maria Alberici e aprovada pela comissão julgadora no dia 26 de agosto de 1992."



Prof. Dr. Wilson F. Jardim

FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL E FENÓIS CLORADOS  
CATALISADA POR DIÓXIDO DE TITÂNIO

TESE DE MESTRADO

ROSANA MARIA ALBERICI <sup>n</sup>

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim <sup>t</sup>

Agosto

*Aos meus pais,*

*Geraldo e Juana,*

*pelo sacrifício que*

*sempre fizeram para que*

*eu chegasse até aqui,*

*Ao Carlos,*

*pelo seu carinho,*

*amor e compreensão,*

*dedico esta Tese.*

## AGRADECIMENTOS

Ao amigo Prof. Wilson de F. Jardim, com quem aprendi muito e cuja experiência me foi muito valiosa.

Aos amigos de laboratório Marco, Tuca, Sonia, Raquel, Sandra, Vera, Cristina, Fabiana, pela amizade e pela troca de experiência sempre enriquecedora.

Aos colegas do Instituto de Química.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade concedida.

Ao CNPq (830727/91-4) e FAPESP (91/1775-5), pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Nelson Duran, por ter cedido equipamento para o desenvolvimento da Tese.

À Zelinda, pelos espectros de GC/MS.

Ao Edgar, pelos desenhos.

À Normélia, pela reprodução e encadernação da Tese.

À todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

### FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL E FENÓIS CLORADOS CATALISADA POR DIÓXIDO DE TITÂNIO

Autora: Rosana Maria Alberici

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

A fotodegradação de fenol e fenóis clorados foi investigada usando-se um fotorreator de lama (slurry) em fluxo ascendente na presença de dióxido de titânio dopado com prata ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) como catalisador. Lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão foram utilizadas como fonte de irradiação.

A fotodegradação de fenol foi investigada na ausência e presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e observou-se que melhores taxas de oxidação são obtidas quando da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hidroquinona e benzoquinona foram identificados como os principais intermediários de reação.

A otimização da fotodegradação no fotorreator foi conseguida utilizando-se  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ag-TiO}_2$ , uma vazão de recirculação da solução de  $145 \text{ mL min}^{-1}$ , borbulhamento de  $1,7 \text{ L min}^{-1}$  de ar e duas lâmpadas de irradiação. Nestas condições, uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  de fenol foi completamente fotodegradada em menos de 100 min.

Os tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) obtidos para a fotodegradação de soluções  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  de fenol, 2,4-diclorofenol, 2,3,5-triclorofenol e pentaclorofenol foram 14,0, 16,1, 18,9 e 19,5 min respectivamente. Cada grama de fenol requereu 1,70 kW de energia para sua degradação total.

## ABSTRACT

### PHOTODEGRADATION OF PHENOL AND CHLORINATED PHENOLS CATALYZED BY TITANIUM DIOXIDE

Author: Rosana Maria Alberici

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Photodegradation of phenol and chlorinated phenols was investigated using a slurry photoreactor in the presence of Ag-loaded titanium dioxide (Ag-TiO<sub>2</sub>) as catalyst. High-pressure mercury lamps were used as irradiation source.

Phenol photodegradation was investigated in the absence and in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. It was observed that higher oxidation rates were obtained when mediated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hydroquinone and benzoquinone were the main reaction intermediates identified.

The process was optimized for the photoreactor by using 250 mg L<sup>-1</sup> Ag-TiO<sub>2</sub>, recirculation flow of 145 mL min<sup>-1</sup>, 1.7 L min<sup>-1</sup> of air bubbling and irradiated by two lamps. Under these conditions, a 1.0x10<sup>-4</sup> M phenol solution was photodegraded completely in less than 100 min.

The half-life time ( $t_{1/2}$ ) obtained for the photodegradation of 1.0x10<sup>-4</sup> M solution of phenol, 2,4-dichlorophenol, 2,3,5-trichlorophenol and pentachlorophenol were 14.0, 16.1, 18.9 and 19.5 min respectively. To achieve total degradation, each gram of phenol removed required 1.70 kW of energy.

## ÍNDICE

	página
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
I.1- Compostos orgânicos tóxicos no ambiente aquático.....	2
I.2- Fotocatálise heterogênea.....	9
I.3- Objetivos da pesquisa.....	19
CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.....	20
II.1- Reagentes e soluções.....	21
II.1.1- Tampões.....	21
II.1.2- Soluções aquosas submetidas à irradiação.....	21
II.1.3- Outros reagentes.....	22
II.1.4- Amostra real (resíduo do laboratório).....	22
II.2- Equipamentos e acessórios.....	23
II.3- Dopagem de TiO <sub>2</sub> com prata.....	24
II.4- Solução padrão de fenol.....	24
II.5- Métodos.....	25
II.5.1- Análise por injeção em fluxo com detector condutométrico.....	25
II.5.2- Espectrofotometria.....	27
II.5.3- Cromatografia líquida de alta eficiência.....	27
II.5.4- Cromatografia gasosa acoplada à espectro- metria de massa.....	28
II.6- Aparelhagem para fotodegradação.....	29

II.6.1-	Fonte de irradiação.....	29
II.6.2-	Sistema fechado.....	30
II.6.3-	Fotorreator de lama em fluxo ascendente...	31
II.7-	Condições experimentais.....	33
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>		<b>35</b>
III.1-	Avaliação dos métodos de análise.....	36
III.2-	Otimização da fotodegradação de fenol.....	38
III.2.1-	Atividade catalítica do Ag-TiO <sub>2</sub> em diferentes valores de pH.....	39
III.2.2-	Efeito do peróxido de hidrogênio.....	41
III.2.3-	Diferentes condições para fotodegradação.	46
III.2.4-	Efeito da incorporação de prata ao TiO <sub>2</sub> ..	50
III.2.5-	Teste de intra-calibração.....	53
III.2.6-	Identificação de intermediários.....	54
III.2.7-	Proposta de mecanismo para a fotodegradação de fenol.....	59
III.3-	Otimização dos parâmetros operacionais do fotoreator.....	60
III.3.1-	Efeito da quantidade de Ag-TiO <sub>2</sub> .....	60
III.3.2-	Efeito da vazão de recirculação da solução.....	62
III.3.3-	Efeito do borbulhamento de ar.....	63
III.3.4-	Efeito da potência irradiada.....	65
III.4-	Fotodegradação de fenóis clorados e cinética de reação.....	67
III.5-	Fotodegradação do resíduo do laboratório.....	71

CAPÍTULO IV: CONCLUSÃO.....73

CAPÍTULO V: REFERÊNCIAS.....78



CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

## I.1- COMPOSTOS ORGÂNICOS TÓXICOS NO AMBIENTE AQUÁTICO:

A recirculação de material pela superfície da Terra manteve-se inalterada por milhões de anos. Cada elemento ou composto tem seu ciclo biogeoquímico definido de acordo com suas propriedades físico-químicas. Esta perpétua reciclagem de elementos como o carbono, o nitrogênio, o oxigênio e outros tem permitido a manutenção da vida ao longo destes últimos 2 bilhões de anos. No entanto, a atividade humana vem interferindo nos ciclos naturais de forma crescente (Garrels et alii, 1975).

Embora essas modificações tenham começado já com o homem primitivo, foi com o aparecimento do homem civilizado que estas alterações tornaram-se críticas. O extraordinário avanço tecnológico verificado após a Revolução Industrial e o nascimento da Medicina Moderna, proporcionaram um crescimento populacional exagerado (Vesilind, 1979). No início do século XX, a população mundial era de 1,6 bilhões; em 1990 a população mundial ultrapassa 5 bilhões de pessoas e projeções indicam que atingiremos 7 bilhões de habitantes no início do ano 2000 (Fox, 1990).

A atividade agrícola e a produção de bens de consumo tem acompanhado o crescimento populacional. O uso de fertilizantes e pesticidas tem proporcionado um aumento considerável na produção mundial de cereais. Em 1965, a produção mundial de cereais foi de 1,00 bilhão de toneladas; após 25 anos, em 1989, atingiu-se a safra record de 1,88 bilhões de toneladas (Rodenburg, 1990). A

atividade industrial tem produzido centenas de novos materiais a cada ano. Em 1983, a Sociedade Americana de Química registrou um total de 4 milhões de compostos químicos, sendo que a produção comercial anual é de aproximadamente 33.000 compostos orgânicos sintéticos. Tem sido estimado que cerca de 1000 novos compostos químicos entram em produção comercial a cada ano (Manahan, 1984).

Uma das consequências deste avanço tecnológico é a produção de material residual (efluente) que de alguma forma é descartado no ambiente físico, seja na atmosfera (emissão de material particulado e gases), no solo (degradação parcial de pesticidas) ou em águas naturais (efluentes industriais e esgoto doméstico).

A crescente contaminação das águas naturais é um dos maiores problemas da sociedade moderna. A água é essencial para a vida. É utilizada para satisfazer as necessidades fisiológicas e também em atividades domésticas, agrícola e industrial (Ives, 1969). O volume de água total da Terra é de 1,41 bilhões de Km<sup>3</sup>. Embora este valor pareça infinitamente grande, 98% desta água encontram-se como água salgada (oceanos e mares) e apenas 2% como água doce. Desta quantidade, 87% encontram-se na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfícies, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. A utilização da água salgada nas atividades humanas, sem remoção do sal, é dificultosa; os processos para remoção do sal apresentam um alto consumo de energia e são onerosos. Desta forma, apenas 2000 Km<sup>3</sup> de água doce, mais frequentemente na forma de rios, são disponíveis para satisfazer as necessidades humanas (Chapman,

1990).

O crescimento descontrolado das grandes cidades vem acelerando o processo de lançamento de esgotos em rios, lagos e águas costeiras. A utilização de pesticidas na agricultura também produz efluentes (subprodutos tóxicos) que contaminam o solo e de alguma forma alcançam o ambiente aquático. Porém, é a atividade industrial a principal responsável pelo lançamento de poluentes não biodegradáveis no ambiente aquático (Abelson, 1984). A degradação da qualidade das águas naturais vem tornando-a imprópria ao consumo humano e tem despertado a atenção pública (Dickson, 1980).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), levando em consideração a frequência de ocorrência, dados de persistência e toxicidade, elaborou uma lista contendo 129 poluentes prioritários em águas naturais, dos quais 113 são orgânicos (Ruocco et alii, 1987). Os compostos fenólicos constituem uma importante classe de poluentes do sistema aquático e onze fenóis substituídos constam da lista da EPA. Estes compostos são de grande interesse devido à suas toxicidades à vida aquática e à saúde humana.

Muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de se estabelecer a toxicidade de compostos fenólicos. Neste propósito, diferentes organismos tais como bactérias, algas, peixes e roedores têm sido utilizados (Jaworska e Schultz, 1991). O fenol é considerado altamente tóxico e apresenta um LD50 (dose calculada, administrada oral em ratos, responsável pela morte de

50% de uma população animal experimental em um determinado tempo) de 384 mg Kg<sup>-1</sup> de peso do animal. O 2,4,6-triclorofenol embora apresente um valor de LD50 (820 mg Kg<sup>-1</sup>) maior que o de fenol, mostrou-se cancerígeno (composto que provoca o crescimento descontrolado das células) em bioensaios com ratos. O pentaclorofenol, também conhecido como pó-da-China, é um possível teratogênico (composto que provoca defeitos congênitos) e é o fenol substituído mais tóxico, apresentando um LD50 de 50 mg Kg<sup>-1</sup> de peso do animal (Sigma-Aldrich, 1985). Os monoclorofenóis são moderadamente tóxicos para a vida aquática e animal, mas possuem fortes efeitos organolépticos quando presentes em concentrações superiores a 0,1 µg L<sup>-1</sup> (Kovacs et alii, 1984).

A EPA estabelece em 1,0 µg L<sup>-1</sup> a concentração máxima permitida para fenol em águas potáveis. No Brasil, a Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Defesa do Meio Ambiente (CETESB), também estabelece como sendo 1 µg L<sup>-1</sup> o valor máximo para fenol, enquanto a Comunidade Econômica Européia (CEE) recomenda o valor máximo de 0,5 µg L<sup>-1</sup>. A Organização Mundial da Saúde (OMS) é a única entidade a estabelecer a concentração máxima aceitável em águas potáveis de pentaclorofenol e 2,4,6-triclorofenol em 10 µg L<sup>-1</sup>.

Com a finalidade de eliminar estes poluentes tóxicos do ambiente aquático, refinadas tecnologias de tratamento de águas e efluentes foram desenvolvidas nas últimas décadas. Estas tecnologias, em sua maioria, envolvem processos físico-químicos (transferência de fase) para remoção de compostos orgânicos

dissolvidos na água.

Dois processos tradicionais em tratamentos de efluentes industriais são adsorção em carbono ativado e "air stripping". A adsorção em carbono ativado é um processo de separação líquido-sólido, cujas aplicações envolvem controle de gosto e odor, além da remoção de compostos orgânicos específicos tais como organoclorados e aromáticos (Urano et alii, 1991). Embora o carbono ativado apresente boa capacidade de adsorção para aromáticos halogenados, a frequente necessidade de reativação do carbono torna este processo caro e inconveniente. "Air stripping" é um processo de separação líquido-gás, eficiente para remoção de compostos orgânicos halogenados voláteis. Entretanto, o maior problema com o uso destes dois processos é que ambos envolvem somente a transferência do poluente de uma fase para a outra (Clark et alii, 1988).

Técnicas alternativas mais eficientes têm sido propostas para detoxificação de efluentes. A biodegradação é provavelmente a técnica mais usada. Estudos recentes demonstraram que fenol e fenóis clorados são degradados por luz solar e micróbios em estuários (Hwang e Hodson, 1986). Muitos compostos organoclorados podem ser biodegradados à  $CH_4$  e  $CO_2$ . Entretanto, estes processos geralmente necessitam de tempos longos e etapas de pré-tratamento (Woods et alii, 1989). Um outro fator limitante da aplicabilidade do método é que misturas tóxicas são geralmente letais aos microorganismos, restringindo assim a aplicação do método a alguns efluentes característicos.

Sistemas de destruição térmica têm sido propostos como uma alternativa para destruir compostos orgânicos potencialmente tóxicos presentes em efluentes. A destruição térmica (incineração) envolve a exposição do efluente à temperaturas elevadas (usualmente 900 °C ou maiores) em um ambiente oxidante. A operação destes sistemas, entretanto, apresenta problemas tais como corrosão e a emissão de componentes potencialmente perigosos (dioxinas) os quais são subprodutos resultantes da queima do efluente, além do alto custo de operação e manutenção (Oppelt, 1986).

Processos oxidativos promovem reações que levam à mineralização do poluente à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O processo de oxidação com ar úmido é um método de destruição muito atrativo, porém necessita de altas temperatura e pressão, levando a um alto consumo de energia (Joglekar et alii, 1991). Processos oxidativos que envolvem oxidantes químicos, tais como, O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, têm sido utilizados para a degradação de várias classes de compostos, incluindo os aromáticos e aromáticos clorados. Embora termodinamicamente favoráveis, apresentam baixas taxas de reação, o que os torna impraticáveis sob o ponto de vista econômico (Weber e Smith, 1986). Outro problema associado a este processo é o da formação de intermediários de reação bastante tóxicos.

Nos últimos anos, uma série de novos métodos para purificação de águas e efluentes, chamados processos oxidativos avançados, têm recebido grande atenção, por serem capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas. Dentre estes

destacam-se a radiólise, a fotólise homogênea e a fotólise heterogênea.

No processo da radiólise, utiliza-se uma fonte de radiação de alta energia (raios gama, raios X) para gerar as espécies reativas responsáveis pela degradação do composto orgânico (Bolton, 1991). Este método não é aplicado em escala técnica devido ao seu alto custo energético.

O potencial de destruição de hidrocarbonetos halogenados por fotólise homogênea foi recentemente demonstrado (Ku e Ho, 1990; Gurol e Vatistas, 1987). A associação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/O<sub>3</sub> é bastante atrativa, mas apresenta algumas desvantagens, tais como a alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na água tratada (inapropriada ao consumo humano) e o alto custo de produção de O<sub>3</sub>.

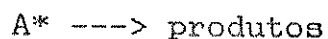
Mais recentemente, a fotólise heterogênea combinando a radiação UV e um semicondutor tem proporcionado com sucesso a destruição de muitos poluentes presentes em águas (Ollis, 1985; Matthews, 1991). A maior desvantagem deste processo é o custo com fonte de energia (lâmpadas de UV). Porém, a combinação da catálise heterogênea com tecnologia solar tem sido muito investigada e mostrado-se um método bastante promissor (Matthews, 1987).



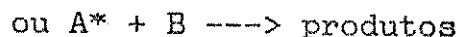
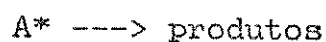
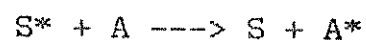
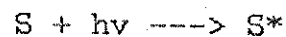
## I.2- FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA:

A fotoquímica de ambientes aquáticos tem sido uma área de vigorosas pesquisas nos últimos trinta anos. Compostos orgânicos introduzidos no ambiente aquático absorvem luz solar e se transformam em novas espécies moleculares. Estes processos são conhecidos como fotólise e podem ser classificados em: direta, que ocorre pela absorção direta do fóton por grupos cromóforos do substrato gerando uma molécula excitada e indireta, onde a reação é iniciada através da absorção de luz por outros grupos cromóforos que não o substrato (Rabek, 1982; Mill e Mabey, 1987). Exemplos esquemáticos destes processos fotoquímicos são:

direta:



indireta:



onde A e B são reagentes, S é um sensibilizador e A\* e S\* representam os estados eletrônicos excitados.

O espectro solar apresenta uma apreciável componente de radiação UV que se estende de 290 à 400 nm e que é particularmente importante na fotodegradação de compostos orgânicos. A atmosfera terrestre funciona como um filtro dos raios solares e as radiações mais energéticas, como os raios

gama, os raios-X e os UV C (190-280 nm) são retidos pela camada de ozônio. Da radiação que atinge a superfície terrestre, os raios UV B (280-320 nm) são os mais enérgicos e capazes de quebrar a maioria das ligações químicas (Roof, 1982).

Embora a fotooxidação de compostos orgânicos seja termodinamicamente favorável, a oxidação completa é de cinética lenta e substâncias como os semicondutores funcionam como catalisadores destas reações (Mill e Mabey, 1987).

Para maior entendimento dos processos fotocatalíticos é importante conhecer certas propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos catalisadores.

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade com que a reação química atinge o equilíbrio sem se alterarem quimicamente. Uma das formas mais frequentes de se caracterizar um sistema catalítico baseia-se nas fases nele existentes. Há dois tipos de sistemas: o homogêneo (ou monofásico), onde tanto o substrato como o catalisador encontram-se em uma mesma fase, e o heterogêneo (ou bifásico), onde o substrato e o catalisador encontram-se em fases distintas, geralmente líquido-sólido (Bond, 1974).

Os sistemas heterogêneos são os mais largamente difundidos e as substâncias catalíticas sólidas podem ser classificadas de acordo com sua condutividade elétrica.

De acordo com a teoria das bandas, a condutividade elétrica dos materiais pode ser explicada pelo ordenamento dos elétrons em orbitais distribuídos em níveis de energia que formam uma banda

de energia. Uma banda "não condutora ou de valência" é aquela constituída por níveis de energia baixos onde os elétrons estão localizados e sem liberdade para se moverem. Uma banda "condutora" é aquela na qual os elétrons estão em níveis altos de energia e tem ampla liberdade para se moverem de um ponto a outro da estrutura do sólido (Droguett, 1983).

Assim, podemos classificar as substâncias em condutoras, semicondutoras e não condutoras, e a figura 1.1 representa esquematicamente suas bandas de energia (Prettre, 1963).

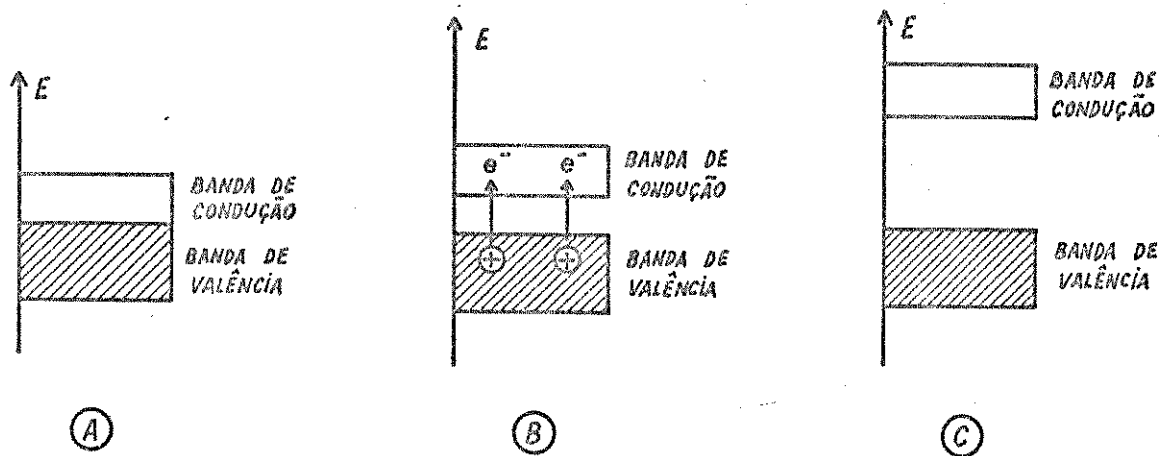


Figura 1.1- Representação das bandas de energia características de materiais condutores (A), semicondutores (B) e não condutores (C).

Nos materiais condutores, os níveis de energia são contínuos e não há separação entre as bandas de valência e de condução. Os materiais não condutores possuem uma lacuna de

energia ("bandgap") entre as bandas muito grande e é impossível a promoção eletrônica. Deste modo, não apresentam condutividade. Nos materiais semicondutores também se observa uma lacuna de energia entre as bandas, porém os elétrons podem superar tal lacuna e apresentar condutividade elétrica. Alguns exemplos de substâncias condutoras, semicondutoras e não condutoras constam da tabela I.1 (Droguett, 1983).

Tabela I.1- Propriedades dos catalisadores sólidos

Classificação do sólido	Condutividade ( $\Omega^{-1}$ cm)	Tipo de sólido	Exemplos
Condutor	$10^6 - 10^4$	metais	Pt, Ni, Ag, Fe, Cu
Semicondutor	$10^2 - 10^{-6}$	óxidos ou sulfetos de metais de transição	NiO, ZnO, CuO, TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CdS, SnO <sub>2</sub> , CdSe, WO <sub>3</sub>
Não Condutor	$10^{-8} - 10^{-16}$	óxidos metálicos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, MgO

A lacuna de energia nos materiais semicondutores pode ser superada pela excitação do elétron através da absorção de energia luminosa ( $h\nu$ ) que exceda a energia de "bandgap" do semicondutor. Uma representação esquemática da partícula esférica de um semicondutor é mostrada na figura 1.2. Quando o semicondutor é

iluminado com radiação UV, pares elétron/lacuna ( $e_{cb}^- / h\nu_{vb}^+$ ) são formados. Estas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador onde podem reagir com espécies adsorvidas. Na presença de pares redox apropriados estas cargas são hábeis para induzir as reações de redução:



ou oxidação:

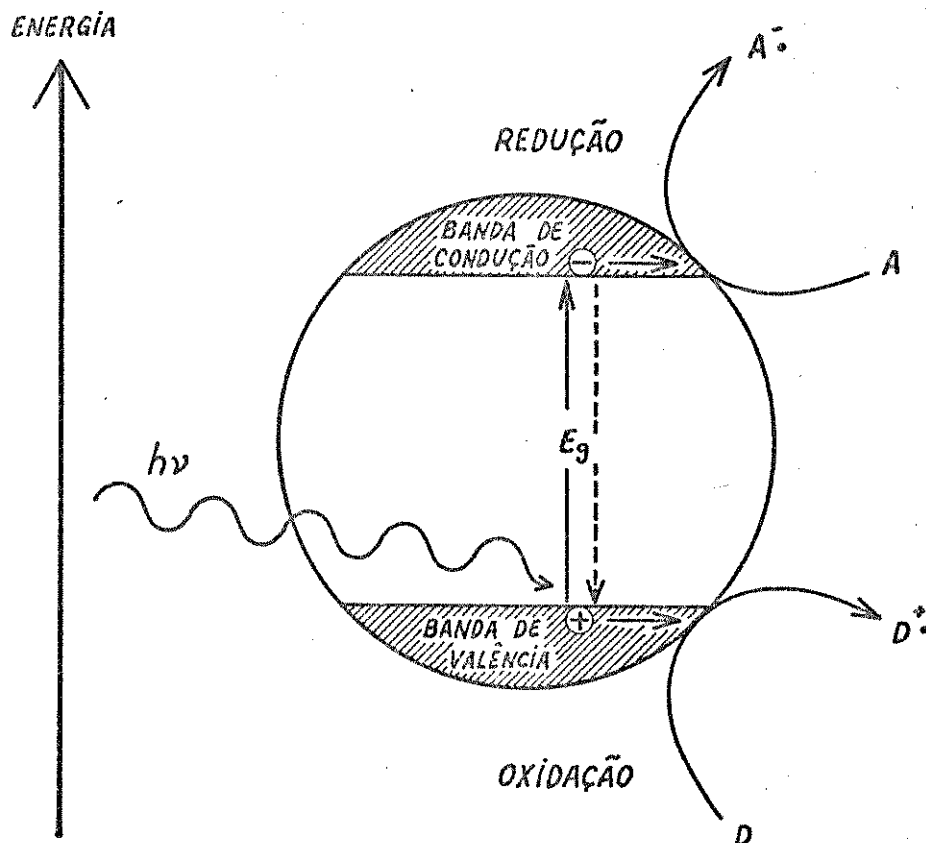


Figura 1.2- Representação esquemática da partícula esférica de um semicondutor, onde A é a espécie aceptora e D a espécie doadora de elétrons.

As reações de transferência de elétrons entre cargas fotogeradas no semiconductor e moléculas de solutos ocorrem na interface sólido/líquido. Portanto, é de relevante importância a química de superfície destas partículas.

A superfície do semiconductor é rapidamente hidroxilada quando este é colocado em meio aquoso. Moléculas de água são adsorvidas na superfície do óxido e sua posterior dissociação gera grupos hidroxila. Estes processos podem ser vistos na figura 1.3 (Bahnmann, 1991).

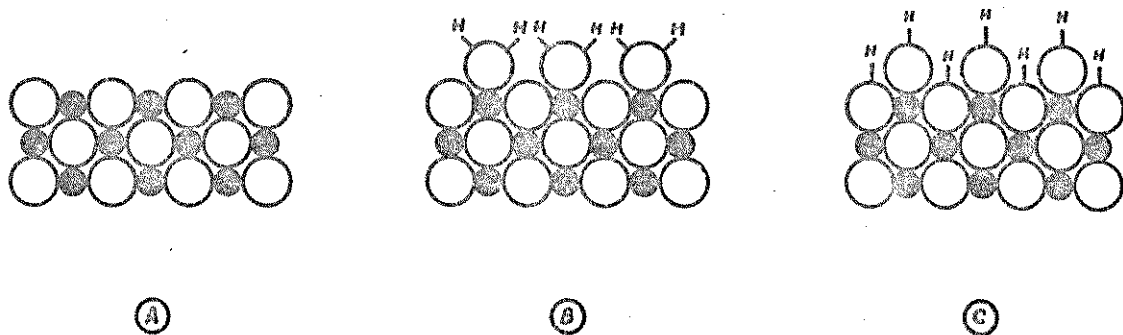
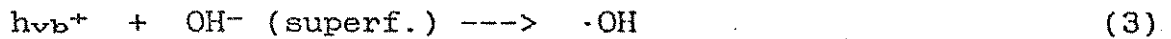
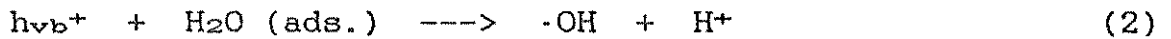
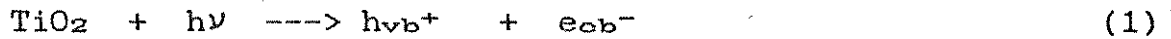


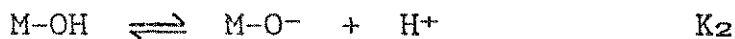
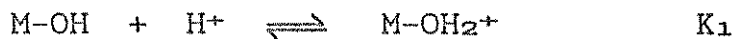
Figura 1.3- Representação esquemática da superfície do óxido metálico, onde (A) superfície livre, (B) H<sub>2</sub>O molecular e (C) H<sub>2</sub>O dissociada.

Uma vez que H<sub>2</sub>O molecular e OH<sup>-</sup> são as espécies mais abundantes adsorvidas na superfície do catalisador, são elas provavelmente que reagem com as espécies fotogeradas, formando os radicais hidroxila, que são os oxidantes primários em reações fotocatalíticas (Turchi e Ollis, 1990):



Os óxidos metálicos semicondutores apresentam um potencial de oxidação extremamente positivo ( $h\nu_{vb}^+$ ) e portanto são oxidantes poderosos frente à várias espécies químicas (Wolff et alii, 1991).

A superfície hidroxilada dos semicondutores apresenta propriedades anfóteras características de hidróxidos metálicos, e dois equilíbrios devem ser considerados:



Cada óxido metálico tem um ponto de carga zero  $\text{pH}_{zpc}$  (definido como o pH onde a concentração de grupos protonados e desprotonados na superfície é igual) específico que pode ser derivado das constantes de equilíbrio ácido-base:

$$\text{pH}_{zpc} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de equilíbrio e o valor de  $\text{pH}_{zpc}$  pode ser obtido experimentalmente por medidas de titulação ácido/base. Os valores de  $\text{pH}_{zpc}$  para alguns óxidos metálicos mais comuns, encontram-se na tabela I.2.

Tabela I.2 - Pontos de carga zero para vários óxidos metálicos  
(valores da literatura)

Material	pH <sub>ZPC</sub>
SiO <sub>2</sub>	2,0
TiO <sub>2</sub>	3,5-6,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5-8,5
ZnO	9,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1
CuO	9,5
MgO	12,5

Na fotocatalise heterogênea o catalisador é ativado pela radiação UV. A tabela I.3 apresenta as energias de "bandgap" e os comprimentos de onda correspondentes, para alguns semicondutores comuns.

Tabela I.3- Alguns semicondutores comuns e suas energias de "bandgap" (pH=0) e correspondentes comprimentos de onda

Semicondutor	"Bandgap" (eV)	$\lambda$ (nm)
TiO <sub>2</sub>	3,2	388
ZnO	3,2	388
CdS	2,4	516
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	539
WO <sub>3</sub>	2,8	443
CdSe	1,7	729



Estudos têm demonstrado que dentre os semicondutores citados, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos nos últimos anos (Matthews, 1986; Pruden e Ollis, 1983; Kormann et alii, 1991).  $TiO_2$  é um catalisador barato, não-tóxico, e apresenta boa estabilidade química numa ampla faixa de pH.

O  $TiO_2$  pode ser encontrado em três modificações cristalinas: anatase, brookite e rutilo. As três formas ocorrem naturalmente, porém o rutilo é o mais comum. Todas podem ser preparadas sinteticamente. Dados cristalográficos mostram que em todas as três formas o átomo de Ti está coordenado octaedricamente por seis átomos de oxigênio equidistantes, e cada oxigênio por três átomos de Ti. O rutilo e a anatase possuem estrutura tetragonal e o brookite ortorrômbica (Clark, 1973).

Algumas propriedades físicas do semicondutor  $TiO_2$  são apresentadas na tabela I.4.

Tabela I.4- Propriedades físicas das formas alotrópicas do  $TiO_2$

Propriedade	Anatase	Brookite	Rutilo
Densidade ( $g\ cm^{-3}$ )	3,90	4,13	4,27
P. de Fusão ( $^{\circ}C$ )	muda para rutilo	muda para rutilo	1855
Dureza (Esc. Mohs)	5,5 - 6,0	5,5 - 6,0	7,0 - 7,5

Ambas as formas, anatase e rutilo, são ativas em reações fotocatalíticas. Embora anatase (3,2 eV) e rutilo (3,0 eV) apresentem energias de "bandgap" similares, a forma anatase apresenta uma maior atividade fotocatalítica. Tem sido sugerido que a atividade fotocatalítica menos favorecida do rutilo está associada à alta taxa de recombinação eletrons/lacunas e à baixa capacidade de adsorção de oxigênio (Matthews, 1991).

Compostos orgânicos de diversas classes têm sido fotodegradados na presença de dióxido de titânio. Exemplos são a degradação de compostos organoclorados (Hsiao et alii, 1983) compostos aromáticos (Okamoto et alii, 1985), soluções contendo lignina (Kobayakawa et alii, 1989), surfactantes (Hidaka et alii, 1989), herbicidas (Pelizzetti et alii, 1990), inseticidas organofosforados (Harada et alii, 1990), compostos orgânicos contendo nitrogênio (Low et alii, 1991), compostos orgânicos contendo fluor (Minero et alii, 1991) e efluentes contendo cianeto (Bhakta et alii, 1992).

Sclafani e colaboradores (1990) demonstraram que a fotorreatividade do  $TiO_2$  pode ser influenciada pelos métodos de preparação do óxido. A literatura tem mostrado que a atividade fotocatalítica do semicondutor  $TiO_2$  pode ser melhorada através da dopagem com íons metálicos, tais como,  $Cu^{2+}$  (Okamoto et alii, 1985),  $Ag^+$  (Chandrasekaran e Thomas, 1984) e  $Pt^{4+}$  (Hisanaga et alii, 1990).

### I.3- OBJETIVOS DA PESQUISA:

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da destruição de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas e águas residuárias. Para isso foi investigado o processo oxidativo, através da combinação do semicondutor dióxido de titânio dopado com prata ( $\text{Ag-TiO}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV, em um fotorreator de lama em fluxo ascendente com 6L de capacidade.

Dentre os compostos orgânicos, maior ênfase foi dada à destruição de fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) e derivados clorados, tais como, 2,4-diclorofenol ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$ ), 2,3,5-triclorofenol ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$ ) e pentaclorofenol ( $\text{C}_6\text{HOCl}_5$ ).

**CAPÍTULO II**

**PARTE EXPERIMENTAL**

## II.1- REAGENTES E SOLUÇÕES:

### II.1.1- Tampões:

#### - Ftalato:

concentração: 0,05 M  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (Merk)

pH: 4,008 (25 °C).

#### - Fosfato:

concentração: 0,025 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merk) e 0,025 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   
(Merk)

pH: 6,865 (25 °C).

#### - Borato:

concentração: 0,01 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Fisher)

pH : 9,180 (25 °C)

### II.1.2- Soluções aquosas submetidas à irradiação:

- Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) Nuclear, utilizado nas concentrações de de  $1,0 \times 10^{-4}$  M ;  $5,0 \times 10^{-4}$  M e  $1,0 \times 10^{-3}$  M.

- 2,4-Diclorofenol ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$ ) Aldrich, utilizado na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  M.

- 2,3,5-Triclorofenol ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$ ) Aldrich, utilizado na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  M.

- Pentaclorofenol ( $\text{C}_6\text{HOCl}_5$ ) Aldrich, utilizado na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  M.

### II.1.3- Outros reagentes:

- Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  - Anatase) Aldrich.
- Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Merk 30%.
- Reagente Folin - Ciocalteau para Fenol, Merk.
- Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) Ecibra, solução estoque de 0,1 M.
- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) Ecibra, utilizado na concentração de 1% (p/v).
- Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) Merk, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Hidroquinona ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) Merk, utilizada nas concentrações de  $1 \times 10^{-6}$  M e  $5 \times 10^{-3}$  M.
- p-Benzoquinona ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) Merk, utilizada nas concentrações de  $1 \times 10^{-6}$  M e  $1 \times 10^{-2}$  M.
- Pirocatecol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) Vetec, utilizado nas concentrações de  $1 \times 10^{-6}$  M e  $1 \times 10^{-2}$  M.
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Merk.
- Hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) Merk.
- Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Merk.
- Álcool Metílico para HPLC ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) Carlo Erba.

### II.1.4- Amostra real (resíduo de laboratório):

A amostra de resíduo aquoso foi obtida junto ao Instituto de Química da UNICAMP. Este resíduo foi analisado previamente e

constatou-se que sua composição era basicamente composta de ácido 2,4-dicloroacético, pentaclorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,3,5-triclorofenol e fenol.

## II.2- EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS:

- Espectrofotômetro UV/Visível Micronal, modelo B-382.
- pHmetro PROCYON digital, modelo PHD-10.
- Eletrodo de vidro combinado Orion, modelo 8104-Ross.
- Bomba peristáltica Ismatec, modelo IPS-12.
- Condutivímetro Digimed, modelo CD-20.
- Registrador ECB, modelo RB-201.
- Bomba de vácuo primar, tipo 2VC, modelo 141.
- Radiometer Cole-Parmer, serie 9811, em 365 e 254 nm.
- Bomba Flex-Flo de múltipla vazão, modelo A-1845V-7N.
- GC/MS HP Systems, 5890 series II.
- HPLC HP Systems, serie 1050.
- Espectrofotômetro de Refletância UV-vis, Macbet Color-Eye.
- Lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão (125 W) GE.
- Filtros Schleicher & Schull,  $\phi$  47 mm e 0,2  $\mu$ m.
- Coluna Capilar de sílica fundida para GC/MS  
Ultra-2 (5% fenil metil silicone)  
(25 m x 0,2 mm x 0,33  $\mu$ m).
- Coluna  $\mu$  Bondapak C18 para HPLC, (3,9 x 300 mm).
- Cubetas de Quartzo de 1 cm, FISHERbrand 14-385-910.

- Microseringa para HPLC (25  $\mu$ L) Sigma.
- Micropipetas (20 - 100  $\mu$ L), (50 - 250  $\mu$ L), (200 - 1000  $\mu$ L) Merk.

### II.3- DOPAGEM DE TiO<sub>2</sub> COM PRATA:

O Ag-TiO<sub>2</sub> 1% (p/p) foi obtido de acordo com o procedimento descrito por Kondo (1990), e que consta das seguintes etapas: à 10 g de TiO<sub>2</sub> adicionaram-se 9,2 mL de uma solução 0,1 M de AgNO<sub>3</sub> e aproximadamente 10 mL de uma solução 1% (p/v) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A suspensão foi seca em estufa à 105 °C e posteriormente mantida por 6h em mufla, à 400 °C.

### II.4- SOLUÇÃO PADRÃO DE FENOL:

O fenol é um sólido cristalino de coloração branca. É uma substância higroscópica e seu ponto de fusão é 43 °C.

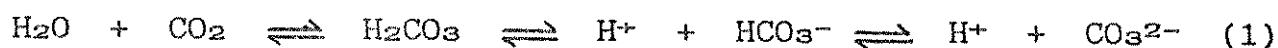
Por ser altamente higroscópico, durante a pesagem dos cristais para preparação da solução padrão, pode ocorrer a absorção de água. Para contornar este problema, após a solução ser preparada, a concentração foi determinada e eventualmente corrigida através de leitura em espectrofotômetro. Segundo Williams (1966), uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  M de fenol apresenta um  $\epsilon_{\text{máx}}$  de 1450 UA em 1 cm de caminho ótico a 270 nm.



## II.5- MÉTODOS:

### II.5.1- Análise por injeção em fluxo com detector condutométrico:

O método FIA (do inglês, Flow Injection Analysis) utilizado foi o desenvolvido por Jardim e colaboradores (1991) para determinação de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em soluções aquosas. Um volume (300  $\mu\text{L}$ ) de amostra contendo as espécies carbônicas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) é injetada num fluxo carregador (água deionizada) o qual conflui com outro fluxo de ácido sulfúrico diluído (0,1 M). O meio ácido favorece o equilíbrio no sentido da formação de  $\text{CO}_2$  (eq. 1). O gás formado, ao passar pela cela de difusão, permeia por uma membrana de teflon e atinge um fluxo de água deionizada, deslocando o equilíbrio para a formação de íons bicarbonato e carbonato. A condutividade deste fluido que vinha sendo monitorada constantemente, é então alterada devido ao  $\text{CO}_2$  presente na amostra. A mudança na condutância é proporcional à concentração total de  $\text{CO}_2$  presente na amostra.



O sistema é mostrado de forma esquemática na figura 2.1.

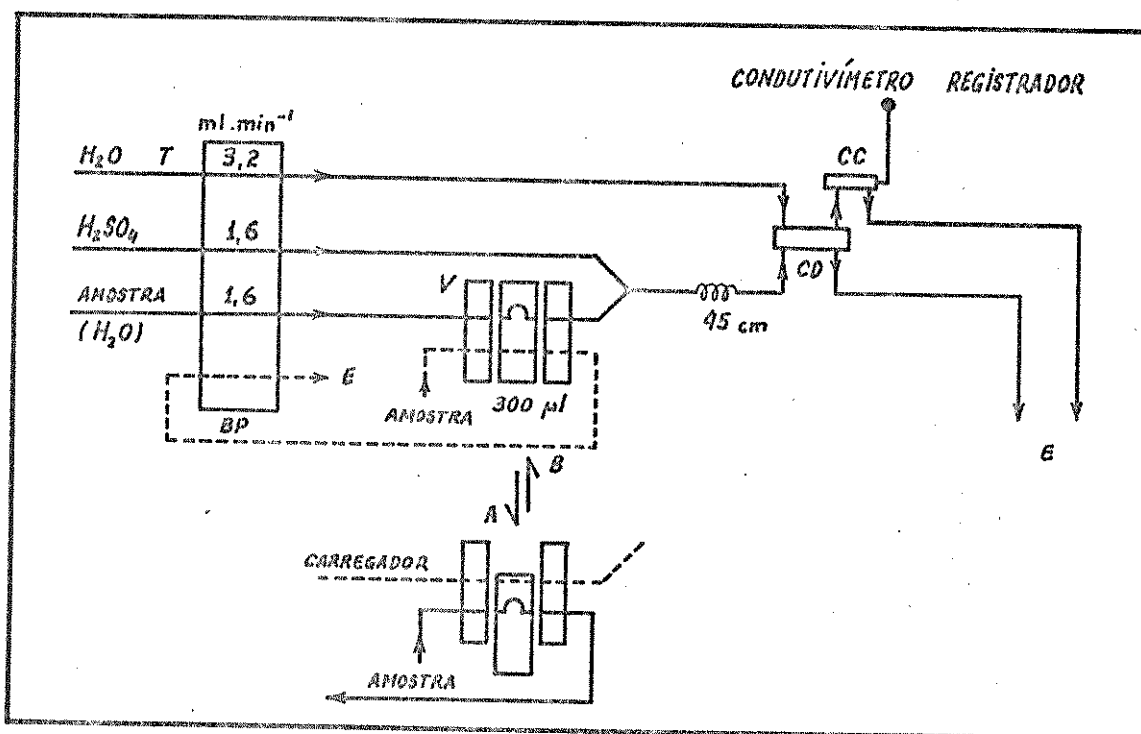


Figura 2.1- Esquema de funcionamento do sistema FIA-condutométrico. O sistema consta de tubos de polietileno (T), bomba peristáltica (BP), cela de difusão (CD), cela de condutividade (CC) e descarte da amostra (E). A válvula de injeção (V) funciona em dois estágios: (A) coleta a amostra e (B) introduz a amostra no fluido carregador.

### II.5.2- Espectrofotometria:

O método colorimétrico utilizado para a determinação da concentração de Fenol baseia-se no emprego do reagente Folin-Ciocalteau (Box, 1983).

O reagente Folin-Ciocalteau contém os ácidos fósforo-molibdico e fósforo-tungstico que em presença de substâncias fenólicas são reduzidos para heteropoli-azul em solução alcalina. O composto azul gerado pode ser medido espectrofotometricamente em 750 nm.

O procedimento consiste em adicionar a um volume de 10 mL de amostra, 1,5 mL de uma solução de carbonato de sódio (200 g L<sup>-1</sup>) e 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteau. A mistura deve ser agitada e em seguida colocada em repouso. O desenvolvimento da coloração se completa em 60 minutos. A leitura em 750 nm é realizada em cubeta de 1 cm de caminho ótico. Uma curva de calibração e um branco de reação são necessários para a interpolação do resultado obtido para a amostra.

### II.5.3- Cromatografia líquida de alta eficiência:

A técnica cromatográfica atualmente mais utilizada para separação e quantificação de fenol e fenóis substituídos em águas é a cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC (do inglês, high performance liquid chromatography) (Ong et alii, 1989).

As condições analíticas utilizadas nos experimentos foram:

- a) coluna de fase-reversa C<sub>18</sub> (Lee et alii, 1988).
- b) eluente: 50% e 90% metanol/água para determinação de fenol e fenóis clorados respectivamente.
- c) vazão de 1,00 mL min<sup>-1</sup> do eluente.
- d) pressão de 112 bar.
- e) comprimento de onda utilizado para determinar fenol, 2,4-diclorofenol, 2,3,5-triclorofenol e pentaclorofenol foi de 270, 284, 288 e 290 nm, respectivamente.

A mistura usada como eluente foi previamente desgaseificada num ultrassom. Para a quantificação de fenol foi realizada a construção de uma curva de calibração. As amostras foram filtradas antes da injeção.

A amostra real foi analisada nos comprimentos de onda de 207 e 270 nm que correspondem à absorção de compostos orgânicos e compostos fenólicos respectivamente. A fase móvel utilizada foi 70% metanol/H<sub>2</sub>O.

#### II.5.4- Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa:

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa - GC/MS (do inglês, gas chromatography/ mass spectrometry) é uma técnica útil para separar e identificar compostos orgânicos através de suas massas moleculares.

As condições analíticas utilizadas nos experimentos foram:

- a) coluna ultra-2 indicada para compostos fenólicos.

- b) temperatura programada: uma rampa de 35 °C (1 min) ---> (20 °C min<sup>-1</sup>) ---> 280 °C.
- c) temperatura do injetor: 250 °C.
- d) temperatura do detector: 250 °C.
- e) gás de arraste: He.
- f) volume injetado: 0,5 µL.
- g) faixa de massa: 40-200.
- h) modo de varredura "SIM" (Specific Ion Molecular)

Diclorometano foi utilizado como solvente para extrair os compostos orgânicos da solução aquosa. A amostra previamente filtrada e acidificada até pH 2 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi extraída 3 vezes com diclorometano, conforme descrito por Taras et alii, 1971.

## II.6- APARELHAGEM PARA FOTODEGRADAÇÃO:

### II.6.1- Fonte de irradiação:

Como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão, de 125 W de potência, com o bulbo removido. O espectro de emissão desta lâmpada encontra-se na figura 2.2 (Kondo, 1990).

Como pode ser visto, esta lâmpada tem o máximo de emissão na região do UV em 366 nm, bastante próximo à energia necessária para promoção de elétrons no semicondutor TiO<sub>2</sub> (3,2 eV).

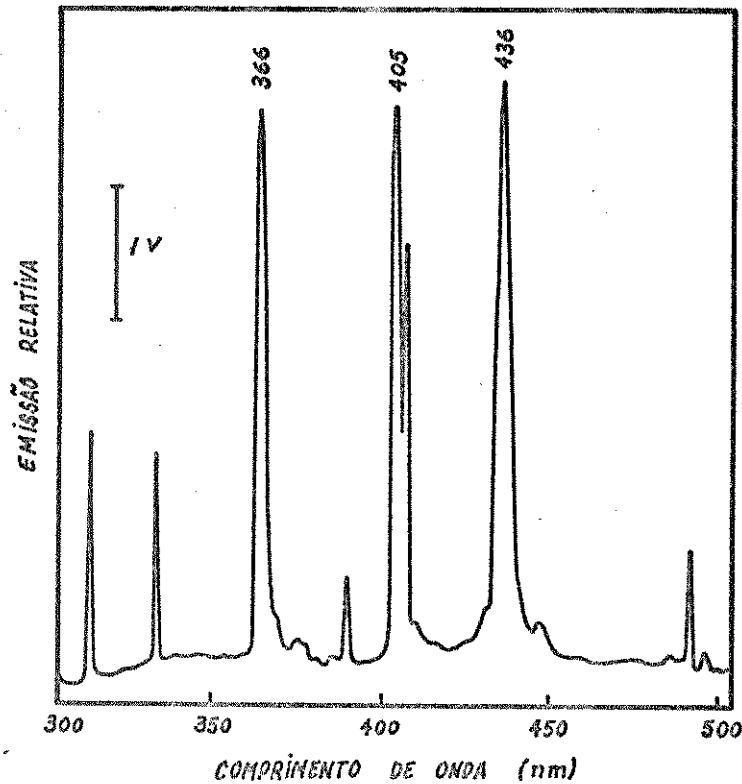


Figura 2.2- Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) com o bulbo removido.

#### II.6.2- Sistema fechado:

Os experimentos preliminares para a determinação das condições ideais de fotodegradação de fenol foram realizados utilizando-se um sistema fechado que consiste de uma camisa refrigerada, onde a lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) é introduzida. Oito tubos de quartzo fechados (1,8 cm de diâmetro interno e 10,5 cm de comprimento), sem "head-space", formam um sistema carrossel em torno da fonte. Estes frascos contêm a suspensão aquosa fenol/TiO<sub>2</sub> a ser fotodegradada. Este sistema é mostrado na figura 2.3.

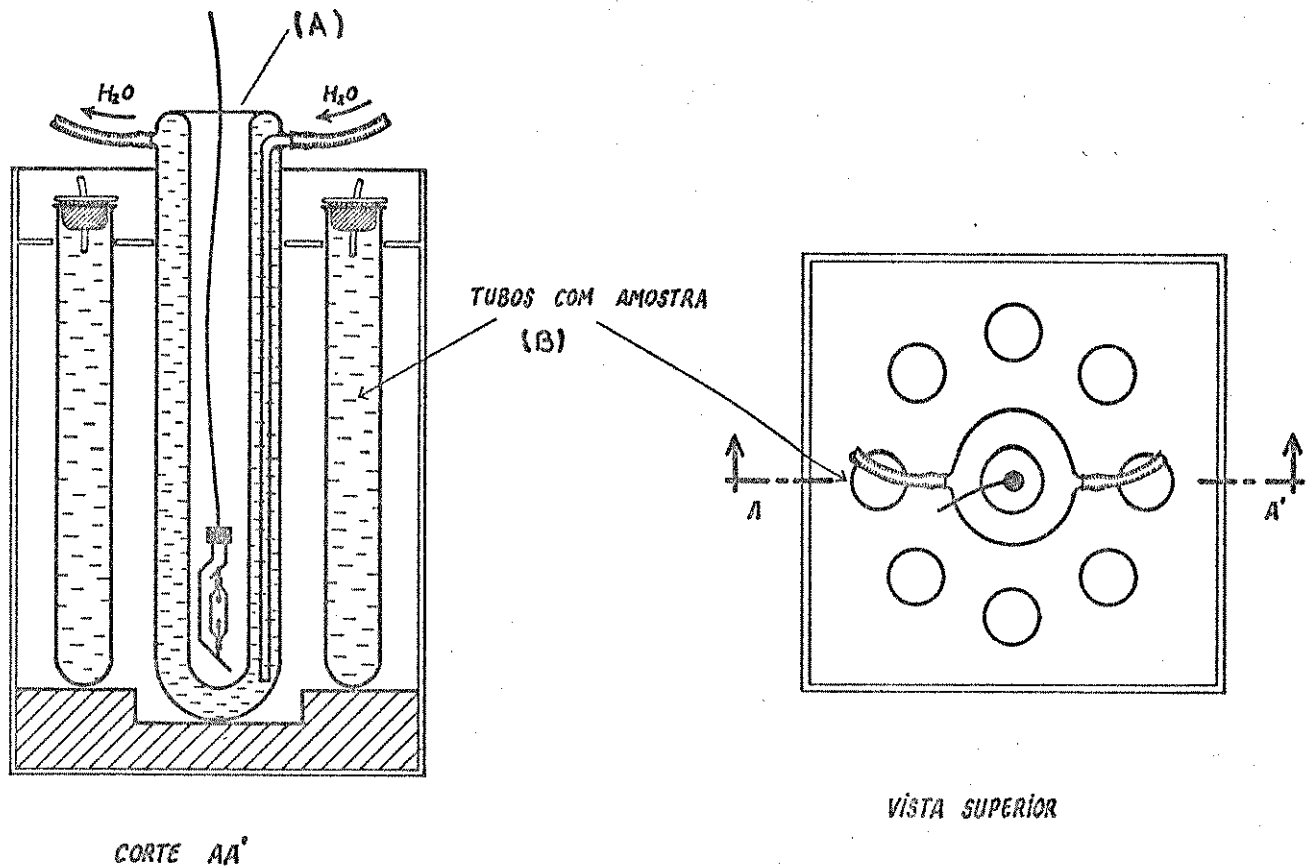


Figura 2.3- Fotorreator utilizado nos experimentos pr6vios, contendo, (A) fonte de irradia7ao protegida pela camisa e (B) recipientes para as amostras.

### II.6.3- Fotorreator de lama em fluxo ascendente:

O fotorreator foi constru6do com um cilindro em acr6lico de 13,5 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Foram feitos tr6s orif6cios diametralmente opostos, nos quais foram encaixados tubos de vycor (que permitem a passagem da luz UV) fechados em uma das extremidades. No interior destes tubos foram colocadas as lâmpadas a vapor de merc6rio com o bulbo removido. O esquema do

sistema utilizado para a fotodegradação é mostrado na figura 2.4. O fotorreator opera com até seis litros de solução e é completamente misturado através de recirculação da solução por uma bomba de múltipla vazão. Esta recirculação é feita em fluxo ascendente.

A dissipação de calor, com as três lâmpadas ligadas, é da ordem de  $1900 \text{ cal min}^{-1}$ , o suficiente para elevar a temperatura a uma taxa de  $25 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ . Deste modo, utilizou-se de um sistema trocador de calor, que consiste de uma serpentina de vidro de capacidade para 300 mL e um banho de gelo, que manteve a temperatura constante em torno de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durante os experimentos.

A construção do fotorreator em acrílico teve a finalidade de impedir a passagem da radiação UV, que é prejudicial à saúde (olhos e pele), ao ambiente físico. Para comprovar esta propriedade do acrílico, foram realizadas medidas de intensidade luminosa em dois comprimentos de onda, 254 e 365 nm, correspondentes à região do ultra-violeta.

A intensidade luminosa medida em 254 nm no interior do fotorreator foi de  $2,40 \text{ mW cm}^{-2}$ , e não-detectada na superfície externa do reator. Em 365 nm, obteve-se  $2,70 \text{ mW cm}^{-2}$  no exterior e  $3,50 \text{ mW cm}^{-2}$  no interior do fotorreator. Estes resultados comprovam a importância da confecção do fotorreator em acrílico, que além de impedir a passagem do UV, permite acompanhar o processo devido a sua transparência.



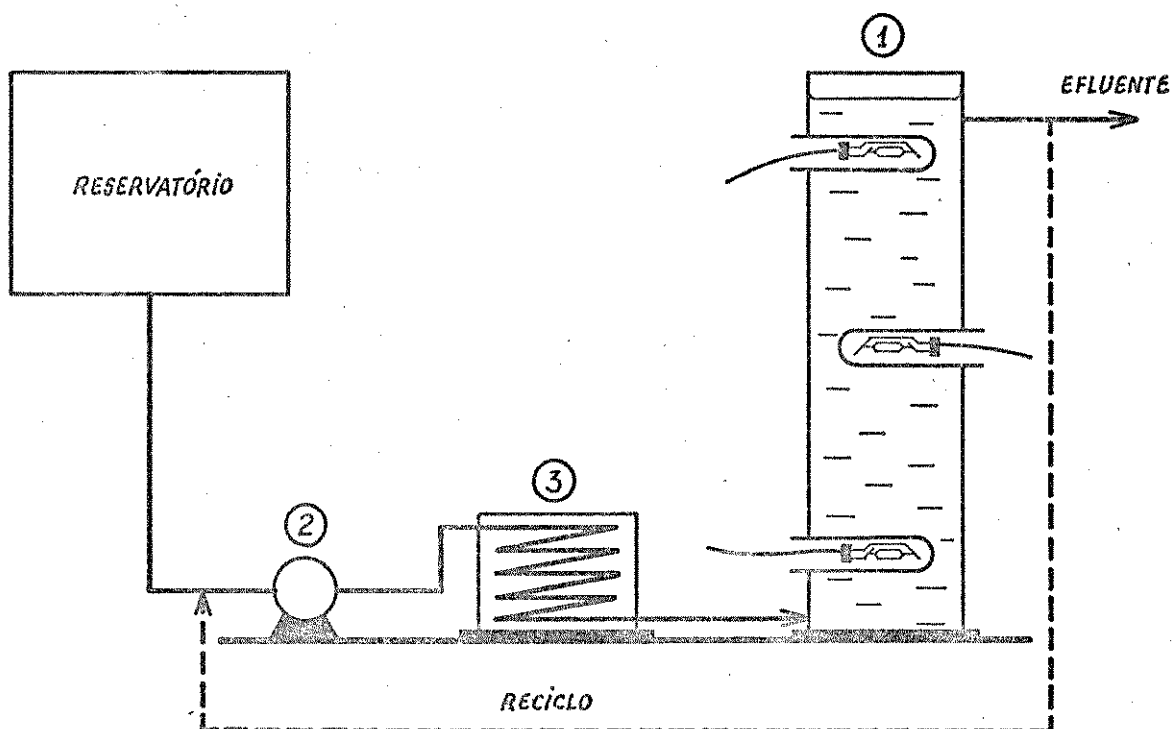


Figura 2.4- Esquema do sistema para fotodegradação utilizado, sendo, (1) fotorreator de seis litros de capacidade, (2) bomba peristáltica e (3) trocador de calor.

## II.7- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Nos experimentos realizados utilizando o sistema fechado, a uma solução padrão de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M foi adicionado 0,1% (p/v) do catalisador  $TiO_2$  ou  $TiO_2$  dopado com prata ( $Ag-TiO_2$ ), formando assim uma suspensão aquosa. Quando necessário, foi realizado o ajuste do pH utilizando-se NaOH ou  $H_2SO_4$ . A irradiação foi feita

por um período médio de 4 horas, tomando-se periodicamente alíquotas para análise. Com exceção da análise de CO<sub>2</sub>, as alíquotas foram filtradas em membrana 0,2 µm antes de serem analisadas.

O monitoramento da fotodegradação de fenol neste sistema foi realizado através da quantificação de CO<sub>2</sub> produzido (imediatamente após à coleta da alíquota) bem como pelo decréscimo da concentração de fenol no meio reacional.

Após a otimização das condições para a fotodegradação do fenol no sistema fechado, passou-se à utilização do fotorreator de lama em fluxo ascendente, onde foram investigadas as melhores condições para a operação do reator. Neste sistema, a fotodegradação de fenol e fenóis clorados foi acompanhada somente pelo decréscimo da concentração inicial do composto, uma vez que o sistema é aberto e a quantificação de CO<sub>2</sub> é prejudicada. O decréscimo da concentração de fenol foi acompanhado pelo método colorimétrico e fenóis clorados pela técnica de HPLC.

A equação estequiométrica descrita para a degradação de fenol é a seguinte (Okamoto et alii, 1985):



### CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

### III.1- AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE:

A literatura tem mostrado ser possível o acompanhamento da fotodegradação de fenol por medidas de absorção da solução na região UV (270 nm) (Davis e Huang, 1990).

Neste estudo, em princípio, a fotodegradação de fenol foi acompanhada pela absorção no UV e pelo método colorimétrico. Foi observada uma diferença significativa entre os resultados, como pode ser visto na figura 3.1.

Com a finalidade de identificar qual dos dois métodos apresentava interferências, foram realizados experimentos nos quais a solução foi analisada por HPLC. Estes resultados também podem ser vistos na figura 3.1.

Pode-se observar uma correspondência aceitável entre as medidas obtidas pelo método colorimétrico e HPLC, mostrando que a absorção no UV não é um método conveniente para o acompanhamento da fotodegradação de fenol.

Estudos da fotodegradação de fenol utilizando  $TiO_2$  têm mostrado a formação de muitos intermediários de reação. Okamoto e colaboradores (1985) detectaram, na fotodegradação de fenol, a formação de hidroquinona, pirocatecol, benzoquinona e outros. Estas substâncias possuem o grupamento fenólico e portanto podem ser as espécies interferentes no método baseado na absorção no UV.

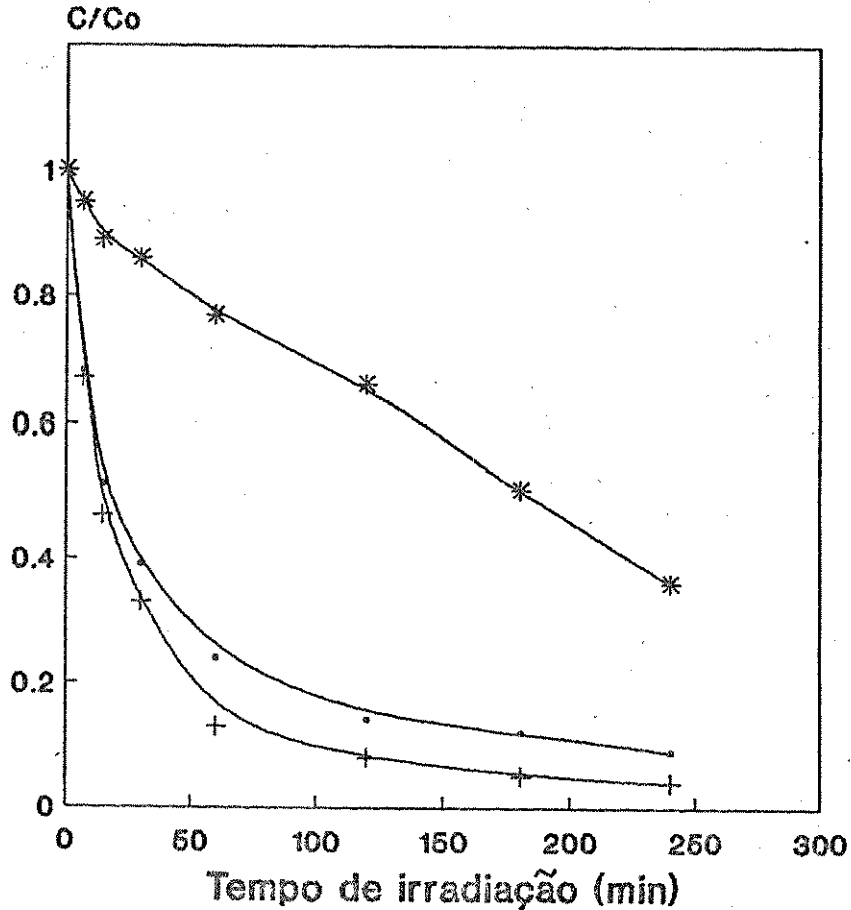


Figura 3.1- Acompanhamento da fotodegradação da solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M por: (\*) absorção no UV, (•) método colorimétrico e (+) HPLC. Condições experimentais: Ag-TiO<sub>2</sub> 0,1 % (p/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $2,0 \times 10^{-4}$  M.

De acordo com Box (1983), o reagente Folin-Ciocalteu para fenol pode oxidar uma série de substâncias que possuam o grupamento fenólico. Assim sendo, os prováveis intermediários de reação também são capazes de reagir com o reagente Folin-Ciocalteu. Estes intermediários podem ser os responsáveis pela

pequena diferença obtida entre as metodologias colorimétrica e HPLC.

Desta forma, embora o método colorimétrico apresente uma certa interferência, ele superestima a concentração de fenol e devido à não disponibilidade do HPLC para as determinações rotineiras, a fotodegradação de fenol foi acompanhada, na maioria dos experimentos, pelo método colorimétrico.

### III.2- OTIMIZAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL:

A otimização da fotodegradação de fenol foi realizada levando-se em consideração os resultados obtidos por Kondo (1990) para a fotodegradação de clorofórmio e uréia. Neste estudo, vários parâmetros foram investigados, entre eles, a influência do pH do meio na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , a utilização de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ag-TiO}_2$  como catalisador e a fotodegradação na presença e ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com o intuito de monitorar o  $\text{CO}_2$  produzido, que é uma medida muito importante da mineralização do composto, estes experimentos foram realizados utilizando-se o sistema fechado e serão descritos à seguir neste capítulo até à página 59.

### III.2.1- Atividade catalítica do Ag-TiO<sub>2</sub> em diferentes valores de pH:

Um parâmetro importante na cinética de reações que se processam sobre a superfície dos semicondutores em meio heterogêneo é o pH da suspensão. Devido ao caráter anfótero dos óxidos metálicos, a superfície do semicondutor está predominantemente carregada de cargas positivas em valores de pH abaixo do  $pH_{zpc}$  e de cargas negativas acima deste (Bahnemann, 1991).

Esta propriedade ácido-base da superfície dos óxidos metálicos tem consequências importantes sobre as propriedades de adsorção/desorção do óxido, que implicam em atividades fotocatalíticas diferentes, dependendo do pH do meio.

Muitos trabalhos têm demonstrado a influência do pH na fotodegradação de compostos orgânicos. Pruden e Ollis (1983) demonstraram que prótons inibem a degradação de clorofórmio sobre TiO<sub>2</sub> iluminado. Terzian e colaboradores (1991) estudaram a fotodegradação de o-cresol sobre TiO<sub>2</sub> em três valores de pH e observaram que a taxa de oxidação é favorecida em meio básico. Matthews (1986) observou uma maior taxa de produção de CO<sub>2</sub> quando o pH do meio foi elevado de 2,8 para 4,0, na degradação de compostos orgânicos sobre TiO<sub>2</sub>.

A figura 3.2 mostra a fotodegradação de uma solução de fenol ( $1,0 \times 10^{-4}$  M) utilizando Ag-TiO<sub>2</sub>, em três valores de pH (pH 3,5, pH ~ 6,5 e pH 10,0). A fotodegradação foi acompanhada pelo

monitoramento do  $\text{CO}_2$  produzido. Como pode ser observado a taxa de produção de  $\text{CO}_2$  é aumentada, tanto em pH 3,5 como em pH 10,0, com uma leve vantagem para pH 3,5. De acordo com a equação (4), pode-se calcular o rendimento da mineralização; após 4h de irradiação houve 38% de mineralização em pH  $\sim$  6,5, 49% em pH 10,0 e 55% em pH 3,5.

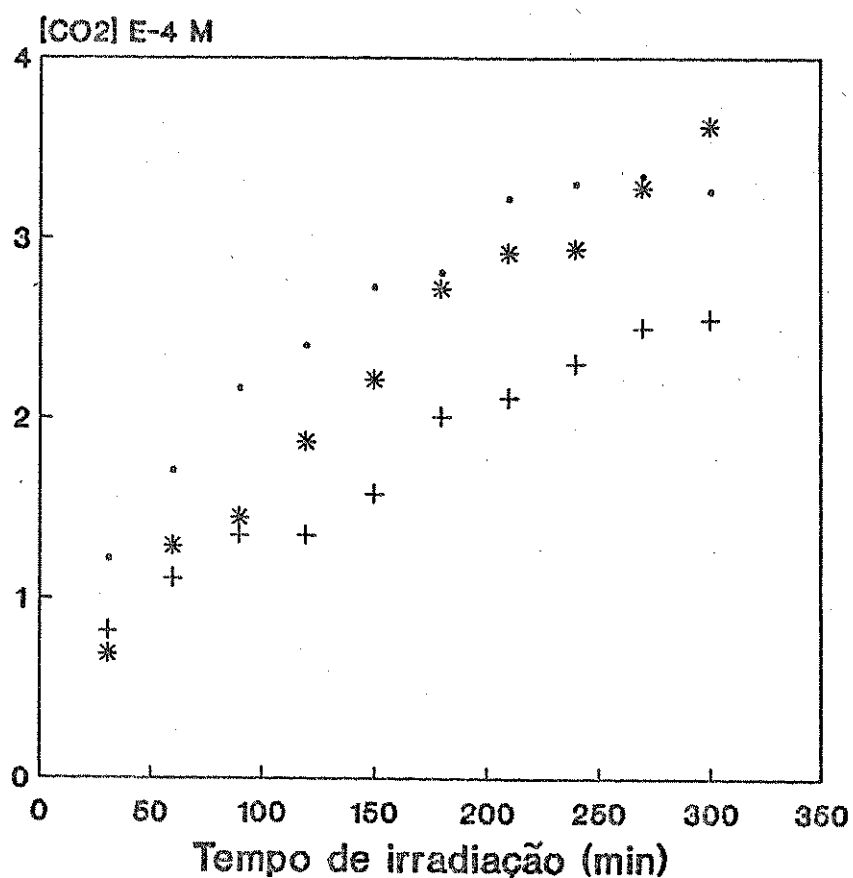


Figura 3.2- Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M na presença de  $\text{Ag-TiO}_2$  0,1 % (p/v) em (·) pH 3,5, (+) pH  $\sim$  6,5 e (\*) pH 10,0.



Fenol e fenóis substituídos não apresentam carga, exceto em valores de pH alto, onde o fenol está desprotonado ( $pK_a = 9,89$ ). O aumento da velocidade de degradação em meio básico, pode ser explicado pela maior reatividade do íon fenolato presente e pelo aumento da concentração de íons  $OH^-$  na superfície do  $TiO_2$ , uma vez que radicais hidroxila podem ser formados, e estes são as espécies oxidantes primárias na fotodegradação. Este fato também foi observado por D'Oliveira e colaboradores (1990) na fotodegradação do 3-clorofenol usando  $TiO_2$ .

Em meio ácido, o aumento da velocidade de degradação pode ser atribuído ao favorecimento dos fenômenos de superfície (adsorção do composto), uma vez que esta está carregada positivamente. Além disso, outros fenômenos da química de solução (eq. 6-9) podem favorecer a formação de radicais hidroxila em meio ácido. Okamoto e colaboradores (1985) também demonstraram que o pH ótimo para a fotodegradação de fenol é 3,5. Sclafani e colaboradores (1991) utilizaram soluções em pH 3 para facilitar a degradação de fenol sobre  $TiO_2$ .

Estes resultados demonstram que na catálise heterogênea, a fotodegradação do composto é um resultado da somatória da química de solução e da química de interface sólido/líquido.

### III.2.2- Efeito do peróxido de hidrogênio:

A combinação de  $H_2O_2$  e radiação UV tem sido utilizada para oxidar poluentes orgânicos em meio aquoso (Ho, 1986). A

decomposição de fenol com  $H_2O_2$  é efetiva mas não é utilizada industrialmente devido ao seu alto custo.

Recentemente, Auguliaro e colaboradores (1990) propuseram a adição de  $H_2O_2$ , em suspensão aquosa de  $TiO_2$  iluminado por radiação UV, para acelerar a taxa de degradação de alguns poluentes orgânicos. Wei e colaboradores (1990) demonstraram que a fotodegradação de fenol utilizando  $TiO_2/UV$  é acelerada pela adição de  $H_2O_2$  na presença de íons  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

Neste estudo, a fotodegradação de uma solução de fenol utilizando a combinação  $Ag-TiO_2/UV$  foi acompanhada com e sem adição de  $H_2O_2$  e os resultados podem ser vistos na figura 3.3. Na ausência de  $H_2O_2$ , mineralizaram-se 22,5 % do fenol inicial após 2h de irradiação, enquanto na presença de  $H_2O_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M) este valor aumentou para 69,8 % após o mesmo período de irradiação.

Hisanaga e colaboradores (1990) observaram que o efeito máximo na taxa de degradação de solventes organoclorados é obtido pela adição de  $1 \times 10^{-3}$  M de  $H_2O_2$  para soluções contendo  $5 \times 10^{-4}$  M do composto orgânico. Para a determinação da concentração de  $H_2O_2$  ideal neste trabalho, testaram-se as concentrações de  $2,0 \times 10^{-4}$ ,  $6,0 \times 10^{-4}$  e  $6,0 \times 10^{-3}$  M. Os resultados, podem ser visto na figura 3.3. As concentrações de  $2,0 \times 10^{-4}$  e  $6,0 \times 10^{-3}$  M foram as que mais favoreceram a fotodegradação de fenol.

Uma vez que não se observou um aumento substancial na taxa de produção de  $CO_2$ , quando a concentração de  $H_2O_2$  aumenta de  $2,0 \times 10^{-4}$  para  $6,0 \times 10^{-3}$  M, foi utilizada neste estudo, a concentração de  $2,0 \times 10^{-4}$  M para soluções de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M.

Estas condições são similares às aquelas relatadas por Hisanaga e colaboradores (1990) para a degradação de compostos organoclorados.

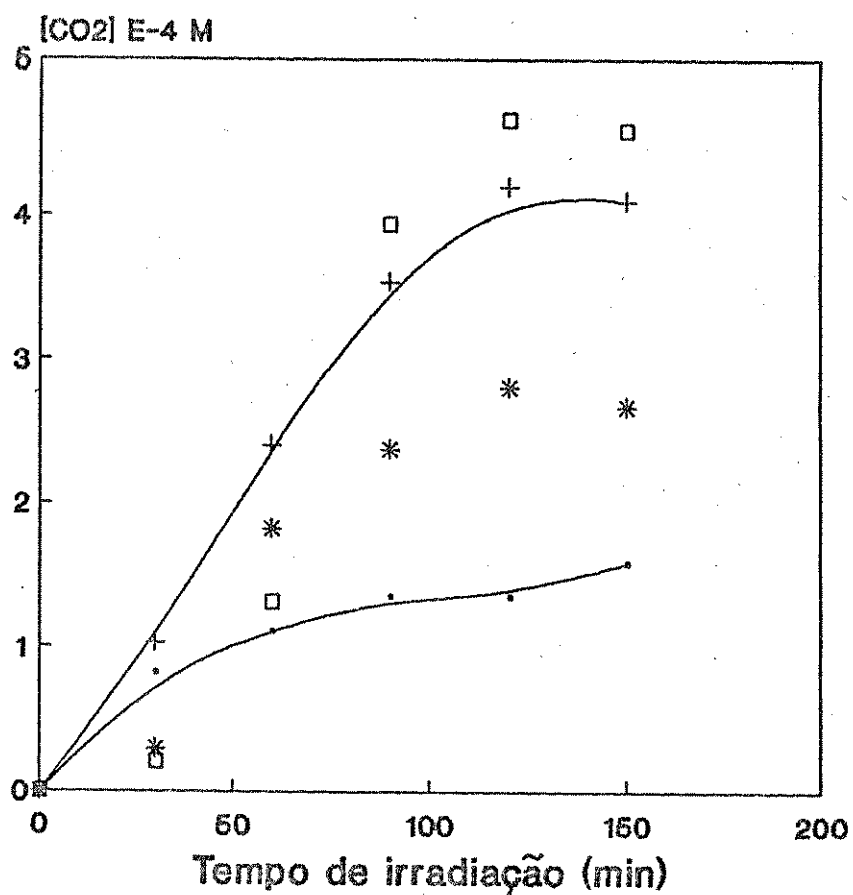


Figura 3.3- Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M na presença de Ag-TiO<sub>2</sub> 0,1 % (p/v) (·) sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com adição de (+)  $2,0 \times 10^{-4}$  M, (\*)  $6,0 \times 10^{-4}$  M e (□)  $6,0 \times 10^{-3}$  M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Auguliaro e colaboradores (1990) fotodegradaram fenol em meio ácido (pH 3) com adição de  $H_2O_2$ . Como já descrito anteriormente, o melhor pH encontrado para a fotodegradação de fenol foi 3,5. Deste modo, a fotodegradação de fenol foi avaliada em pH 3,5 e mediada por  $H_2O_2$  ( $2,0 \times 10^{-4}$  M). Nesta situação, mineralizou-se 39,5 % da concentração inicial de fenol após 2h de irradiação, enquanto em pH  $\sim$  6,5, a mineralização foi de 69,8 % após o mesmo período de irradiação. Estes resultados indicam, que nas condições experimentais utilizadas, a combinação  $H_2O_2$  e meio ácido, não favoreceu a fotodegradação de fenol.

Há evidências que radicais hidroxila são oxidantes poderosos de compostos aromáticos (Turchi e Ollis, 1990). Radicais hidroxila podem ser formados pela reação do  $h^+$  fotogerado na camada de valência com espécies adsorvidas ( $H_2O$  e  $OH^-$ ) na superfície do semicondutor.

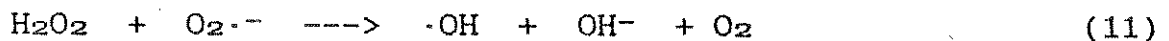
Recentemente, Okamoto e colaboradores (1985) sugeriram que estes radicais hidroxila não são formados apenas via  $h^+$ , mas também via  $H_2O_2$  através do íon-radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ). O oxigênio tem um papel importante em reações mediadas por semicondutores por abstrair  $e^-$  da camada de condução, formando  $O_2^{\cdot-}$ , evitando desta forma, o processo de recombinação  $e^-/h^+$ .



As etapas de formação de  $H_2O_2$  são as seguintes (Okamoto et alii, 1985):



A posterior decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produz radical hidroxila, como mostrado nas equações abaixo:



Na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a concentração de  $\cdot\text{OH}$  gerados via  $\text{H}_2\text{O}_2$  é desprezível quando comparada àquela formada via  $h^+$ . Este fato se deve à dificuldade de reduzir  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre  $\text{TiO}_2$ . Quando da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a geração de  $\cdot\text{OH}$  via eq. 10-11 é um resultado direto (Wei et alii, 1990).

Outra possibilidade de formação de radicais hidroxila é a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela incidência da luz:



Entretanto, esta pode ser considerada desprezível, uma vez que o coeficiente de excitação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é extremamente baixo no comprimento de onda (300-400 nm) utilizado neste estudo.

O maior problema associado ao  $\text{TiO}_2$  é o processo de recombinação  $e^-/h^+$ . Uma maneira de aumentar a eficiência catalítica do  $\text{TiO}_2$  é adicionar aceptores de elétrons na mistura

reacional, o que assegura que  $h^+$  estejam livres para a produção de radicais hidroxila (Al-Ekabi e Serpone, 1988). Como pode-se observar pela eq. 10, o  $H_2O_2$  funciona como acceptor de elétrons, e além de desfavorecer a recombinação  $e^-/h^+$ , ainda propicia a formação de  $\cdot OH$ .

Com todas estas evidências, concluiu-se que a participação principal do  $H_2O_2$ , quando adicionado no meio reacional, é como acceptor de elétrons.

### III.2.3- Diferentes condições para fotodegradação:

A fotodegradação de uma solução de fenol foi realizada em diferentes condições:

- a) utilizando apenas UV
- b) utilizando apenas Ag-TiO<sub>2</sub>
- c) utilizando TiO<sub>2</sub>/UV
- d) utilizando Ag-TiO<sub>2</sub>/UV
- e) utilizando a mistura TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV
- f) utilizando a mistura Ag-TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O acompanhamento destes experimentos foi realizado pela quantificação do CO<sub>2</sub> produzido (mineralização) que pode ser visto na figura 3.4.a e pelo decréscimo da concentração inicial de fenol, apresentado na figura 3.4.b.

Em ambos acompanhamentos, a condição mais favorável para a fotodegradação de fenol é a que utiliza a mistura Ag-TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Nos experimentos realizados utilizando TiO<sub>2</sub>/UV e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

/UV, as taxas de degradação encontradas foram similares e neste caso, a adição de  $H_2O_2$  não favoreceu a taxa de degradação. Por esta razão os resultados do experimento utilizando  $TiO_2/H_2O_2/UV$  não foram incluídos nas figuras 3.4.a e b.

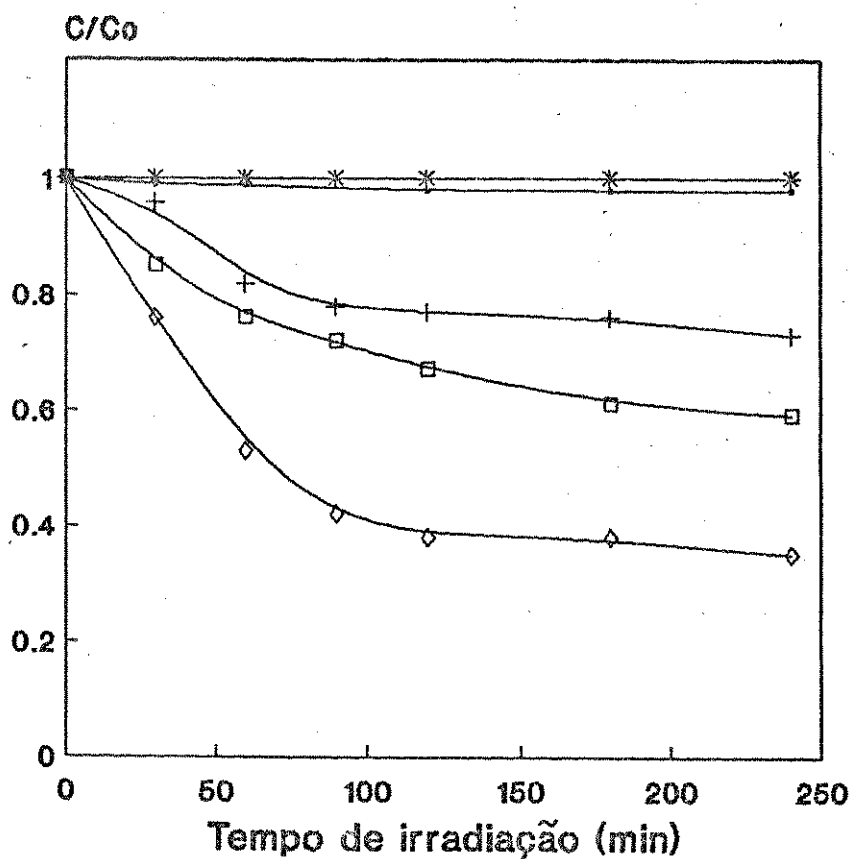


Figura 3.4.a - Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M, utilizando-se: (-) apenas UV, (\*) apenas Ag-TiO<sub>2</sub>, (+) TiO<sub>2</sub>/UV, (□) Ag-TiO<sub>2</sub>/UV e (◇) Ag-TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $2,0 \times 10^{-4}$  M)/UV. Acompanhamento pela quantificação de CO<sub>2</sub> produzido.

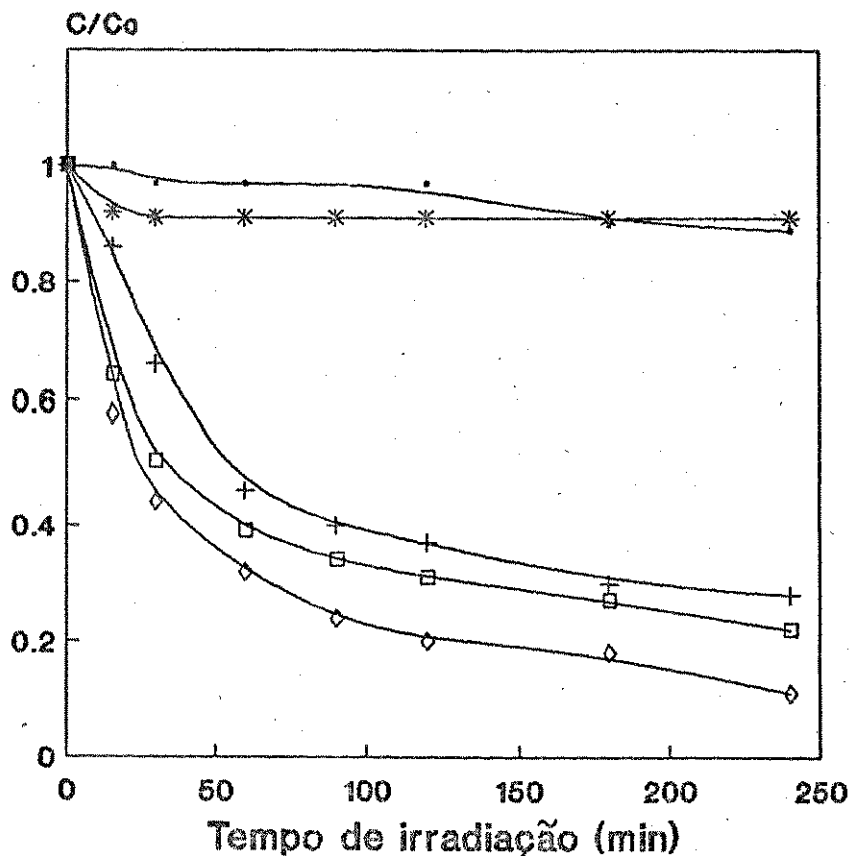


Figura 3.4.b - Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M, utilizando-se: (-) apenas UV, (\*) apenas Ag-TiO<sub>2</sub>, (+) TiO<sub>2</sub>/UV, (□) Ag-TiO<sub>2</sub>/UV e (◇) Ag-TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $2,0 \times 10^{-4}$  M)/UV. Acompanhamento pelo decréscimo da concentração de fenol.

A figura 3.4.b mostra um leve decaimento da concentração inicial de fenol quando da utilização de Ag-TiO<sub>2</sub> sem iluminação. Este fato pode ser explicado pela adsorção de fenol sobre a superfície do semiconductor, comprovando que nestes processos, a



adsorção inicial do composto orgânicos na superfície do catalisador possa ser o passo limitante.

De acordo com a equação estequiométrica para a fotodegradação de fenol (eq. 4), para cada mol de  $C_6H_5OH$  fotodegradado, seis moles de  $CO_2$  são formados. A tabela III.1 mostra um estudo da estequiometria proposta:

Tabela III.1- Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M e fotoprodução de  $CO_2$  após 2h de irradiação (Os números indicam concentrações expressas em  $10^{-4}$  moles  $L^{-1}$ ).

	Ag-TiO <sub>2</sub> /UV		Ag-TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	Avaliação pela		quantificação de	
	Fenol	CO <sub>2</sub>	Fenol	CO <sub>2</sub>
Inicial	1,0	---	1,0	---
Produção esperada	---	6,0	---	6,0
Observado ao final	0,3	2,0	0,2	3,7
Rendimento (%)	70	33	80	62

Analisando-se os dados da tabela III.1, observa-se que quando da utilização de Ag-TiO<sub>2</sub> na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, há uma diferença razoável entre o rendimento calculado pela

CO<sub>2</sub> produzido (33%). Por estes dados pode-se deduzir que da concentração inicial de fenol, 70% foram fotodegradado, mas apenas 33% passaram à CO<sub>2</sub>. Portanto, cerca de 37% do fenol fotodegradado provavelmente passaram à espécies intermediárias.

Quando a fotodegradação foi realizada com Ag-TiO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o rendimento da fotodegradação aumentou de 70% para 80%, enquanto o rendimento da mineralização passou de 33% para 62%. Isto mostra que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelera a passagem de fenol pelas formas intermediárias chegando mais rapidamente à CO<sub>2</sub>. Este fato também foi observado por Kochany-Lipczynska e Bolton (1992) quando estudaram a fotooxidação de 4-clorofenol mediada por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os autores descreveram que na fotólise direta do composto, benzoquinona foi o único subproduto detectado, uma vez que, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as reações de hidroxilação formam intermediários menos estáveis.

#### III.2.4- Efeito da incorporação de prata ao TiO<sub>2</sub>:

A literatura tem mostrado ser possível melhorar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> pela incorporação de íons metálicos, especialmente íons de metais de transição. Resultados reportados por Kondo e Jardim (1991) demonstraram um aumento substancial no efeito catalítico do óxido de titânio quando da incorporação de prata.

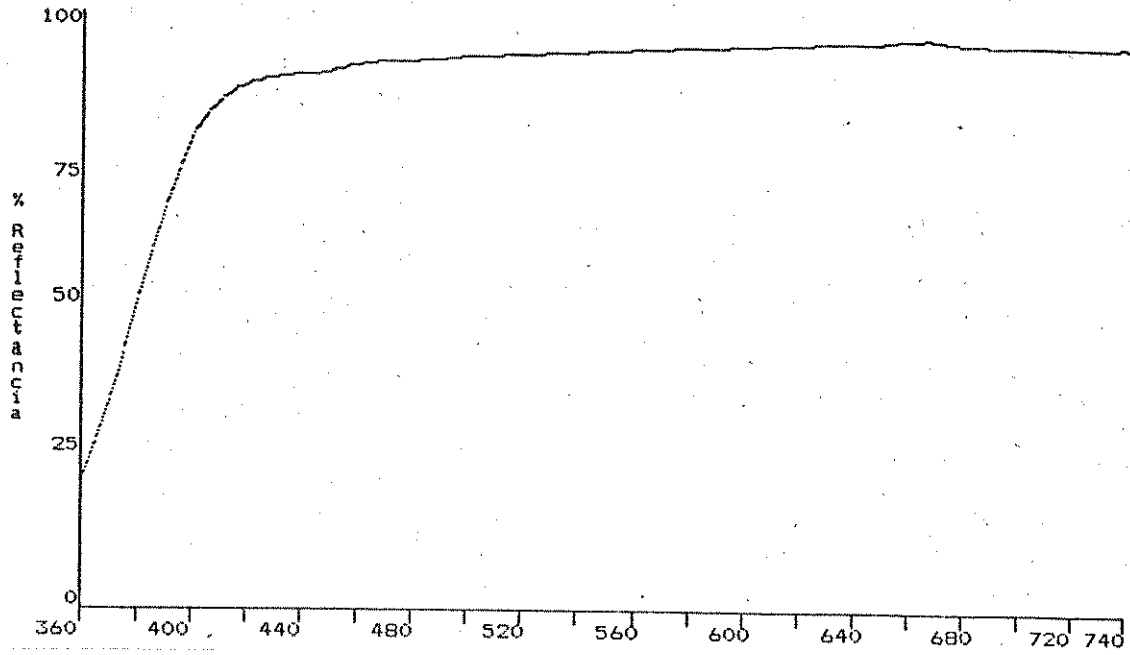
Neste estudo, como descrito anteriormente, este fato também foi observado, e com a finalidade de se caracterizar a diferença

entre os óxidos dopado e não dopado realizaram-se medidas de reflectância em ambos os óxidos. Os espectros podem ser vistos na figura 3.5.

Como se pode observar, a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com prata, estendeu o espectro de absorção do óxido para a região do visível. Este é um aspecto bastante importante quando da utilização do  $\text{TiO}_2$  para aplicação com energia solar, pois é na região do visível (400-700 nm) que se concentra a maior parte da radiação solar incidente (Wong e Malati, 1986).

Por outro lado, nos experimentos em que se utiliza radiação UV artificial (300-400 nm) é de pouca significância o fato da dopagem estender o espectro de absorção para a região do visível. Neste caso, há duas explicações possíveis para o aumento da fotoatividade quando da dopagem. Primeiro, que o  $\text{Ag-TiO}_2$  apresenta uma melhor atividade fotocatalítica, devido a presença de metais de transição na superfície do óxido, diminuírem o "bandgap" do semiconductor favorecendo a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Kondo e Jardim, 1991). Segundo, que cátions metálicos, devido ao seu potencial redox, podem ser reduzidos por elétrons livres na superfície do semiconductor (Herrmann et alii, 1988) evitando o processo de recombinação  $e^-/h^+$ , o que proporciona um maior rendimento quântico (Matthews, 1991).

Padrao: ALDRICH PURO



Padrao: ALDRICH Ag

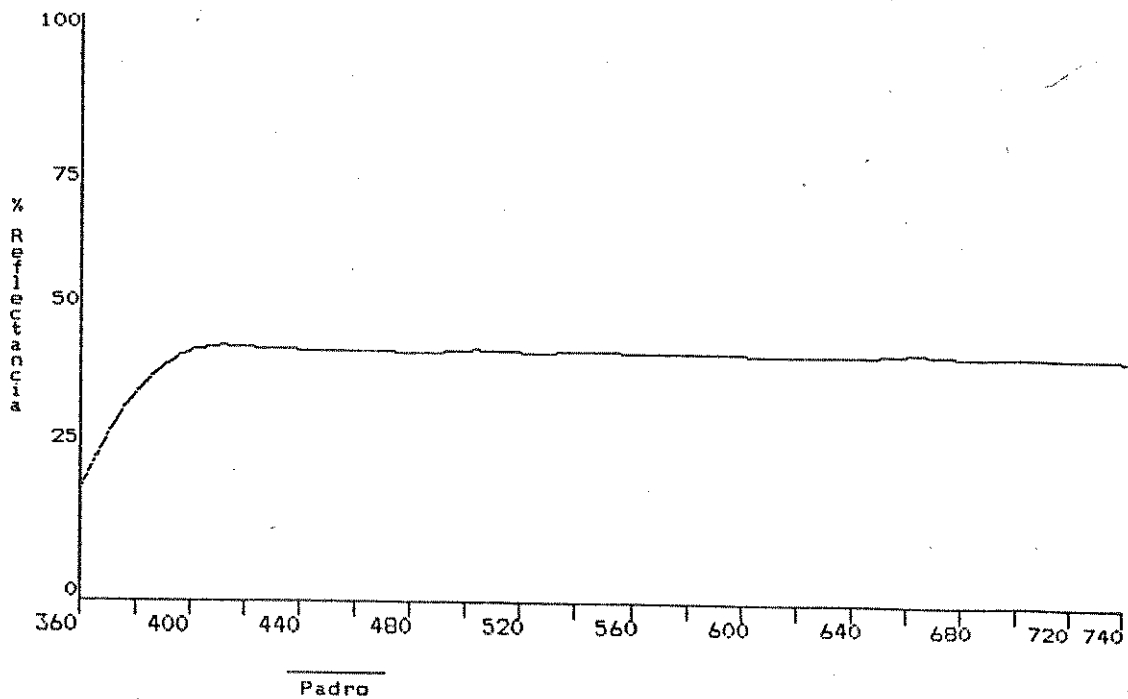


Figura 3.5- Espectros de reflectância do  $TiO_2$  e  $Ag-TiO_2$

### III.2.5- Teste de intra-calibração:

Com as condições otimizadas para a fotodegradação de fenol, realizou-se o mesmo experimento por três vezes, em condições experimentais similares, com a finalidade de se determinar a repetibilidade dos resultados. Nestes experimentos, a fotodegradação foi acompanhada pela quantificação de CO<sub>2</sub>. Os resultados encontram-se na figura 3.6. As barras simétricas indicam a estimativa de desvio padrão (n=3). O desvio padrão médio obtido nestes experimentos foi  $2 \times 10^{-5}$  M. Em média, mineralizaram-se 57% da concentração inicial de fenol, após 2 horas de irradiação.

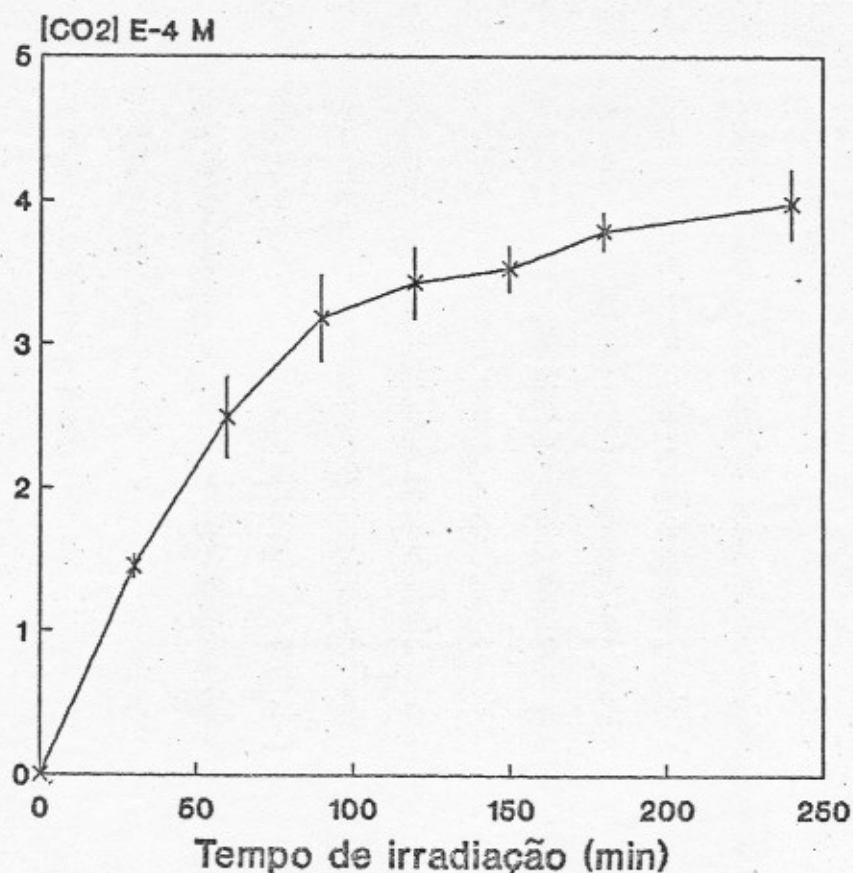


Figura 3.6- Teste de intra-calibração. Condições experimentais: fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M, Ag-TiO<sub>2</sub> 0,1% p/v e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $2,0 \times 10^{-4}$  M.

### III.2.6- Identificação de intermediários de reação:

Okamoto e colaboradores (1985) detectaram vários intermediários de reação na fotodegradação de fenol, dentre eles, hidroquinona, pirocatecol, benzenotriol, benzoquinona e pirogallol. A fotodegradação de fenóis clorados também apresenta a formação de espécies intermediárias. Na fotodegradação de 4-clorofenol, hidroquinona, benzoquinona e dihidroxiclorobenzeno foram identificados como os principais intermediários (Al-Ekabi et alii, 1989, Al-Sayyed et alii, 1991).

Nos experimentos de fotodegradação de fenol monitorados por HPLC foram detectados alguns intermediários de reação, como pode ser visto na figura 3.7. O fenol apresentou um tempo de retenção de 5.29 min. Três intermediários de reação foram identificados como sendo hidroquinona (3.19 min), benzoquinona (3.83 min) e pirocatecol (3.99 min), determinados por comparação dos tempos de retenção obtidos para substâncias padrão.

Com o intuito de comprovar a presença destas substâncias como intermediários de reação, foram realizados experimentos utilizando a técnica GC/MS. Os cromatogramas e espectros de massa obtidos constam da figura 3.8. Os tempos de retenção obtidos para padrões foram: benzoquinona 5.34 min, fenol 5.88 min, pirocatecol 7.85 min e hidroquinona 11.72 min.

Os cromatogramas da figura 3.8 indicam a presença de dois intermediários de reação, que foram identificados como sendo benzoquinona e hidroquinona. Os respectivos espectros de massa comprovam as duas substâncias. Os demais intermediários de reação, conforme descrito por Okamoto e colaboradores (1985) não foram detectados, provavelmente por estarem presentes em concentrações não detectáveis nas condições utilizadas.

Os intermediários de reação são subprodutos indesejáveis na fotodegradação de compostos tóxicos. Porém, como pode-se observar nos cromatogramas obtidos por HPLC e GC/MS, eles tem sua concentração diminuída com o decorrer da fotodegradação, o que comprova que são também fotodegradados. Maior prova disso é a produção de CO<sub>2</sub> durante a fotodegradação.

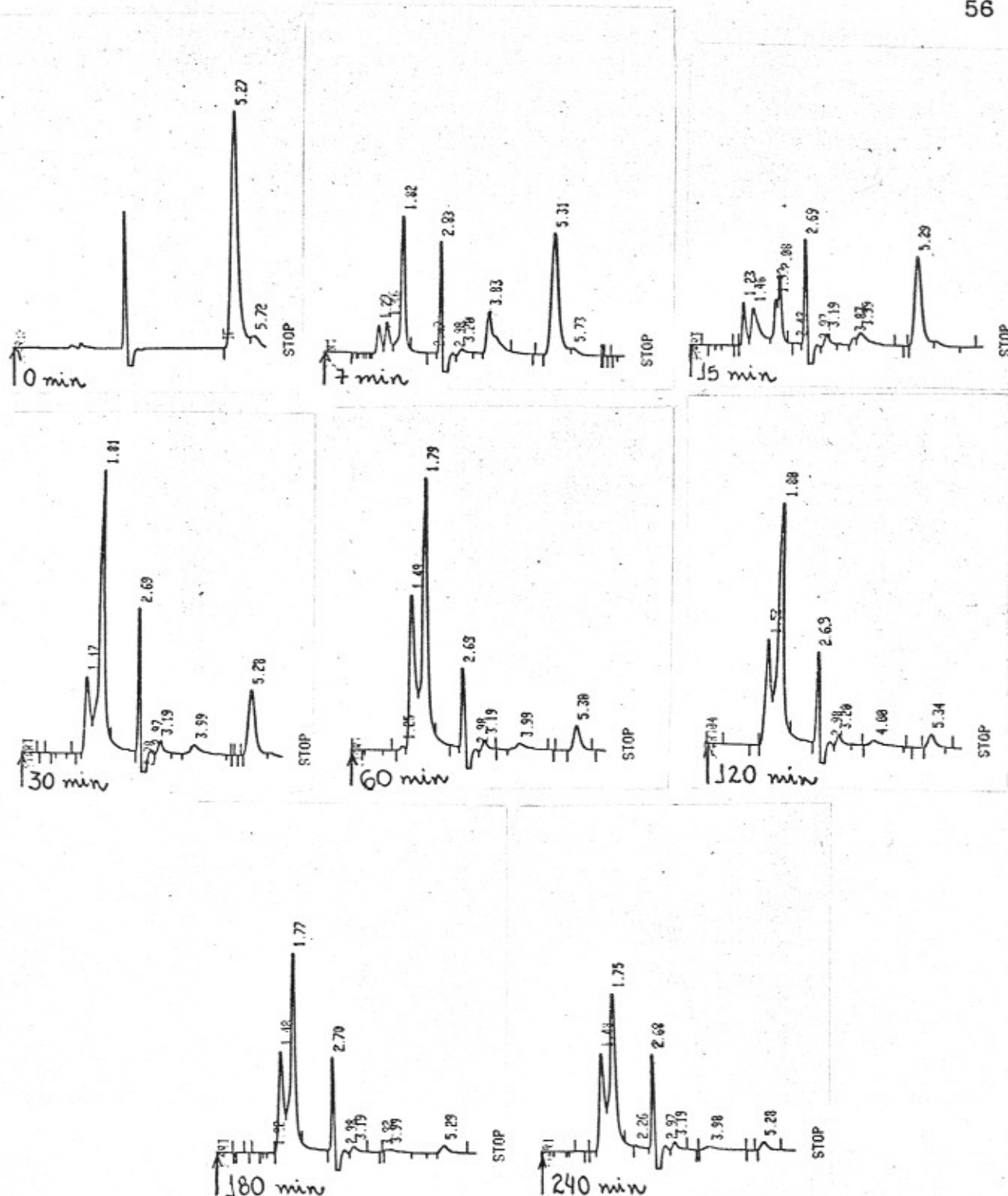
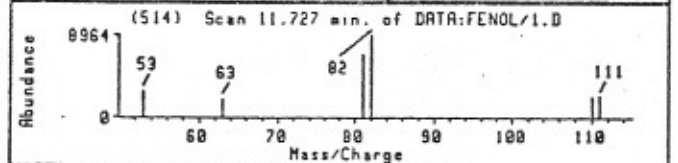
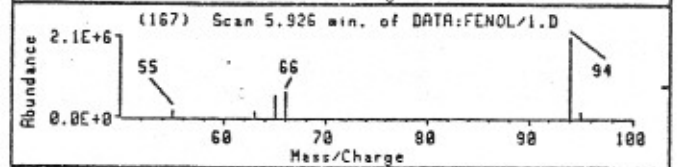
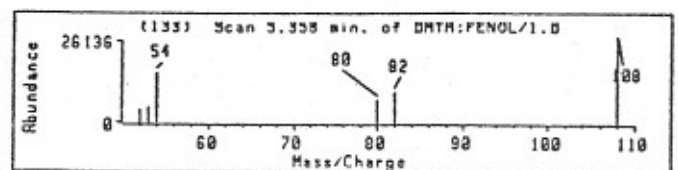
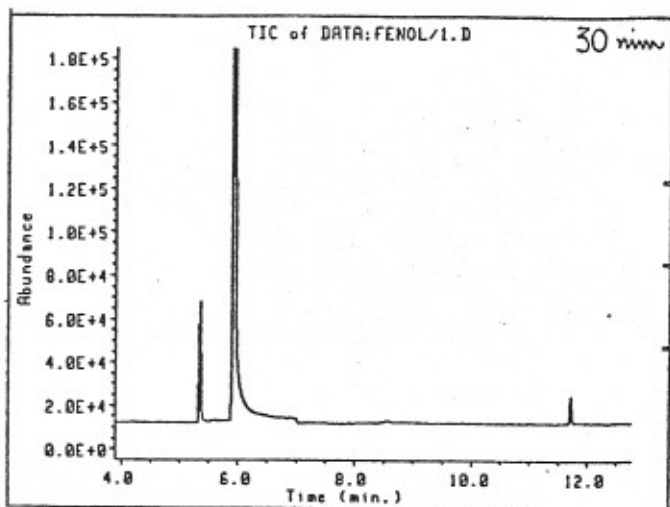
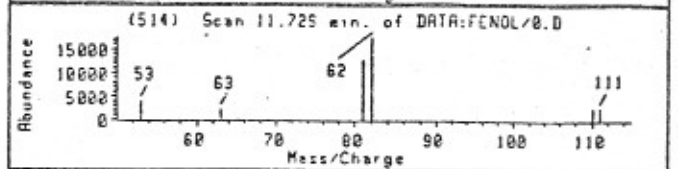
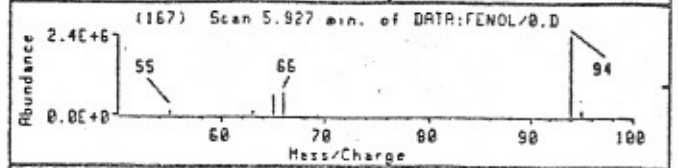
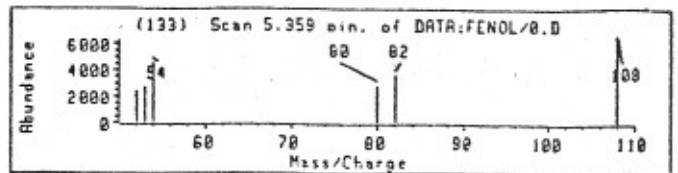
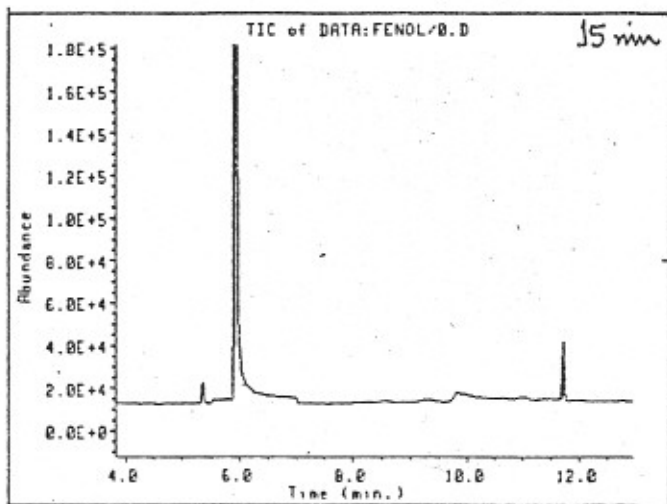
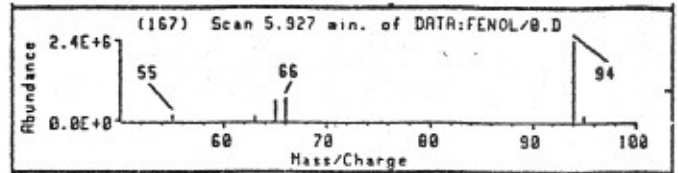
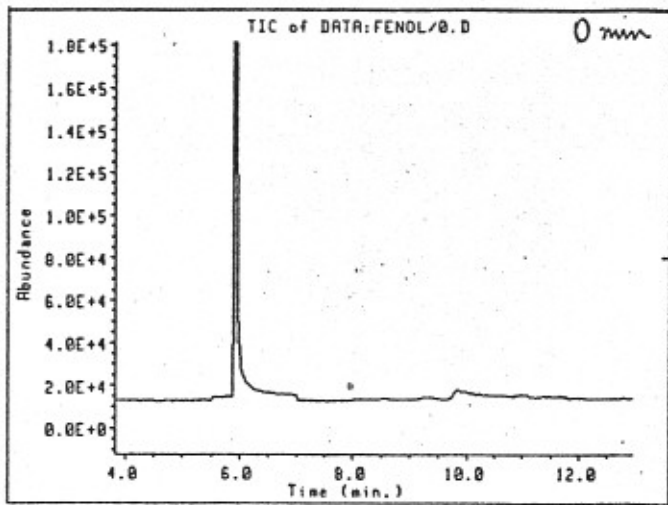


Figura 3.7- Cromatogramas (HPLC) da solução de fenol foto-degradada. Condições experimentais: fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M, Ag-TiO<sub>2</sub> 0,1 % (p/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $2 \times 10^{-2}$  M.





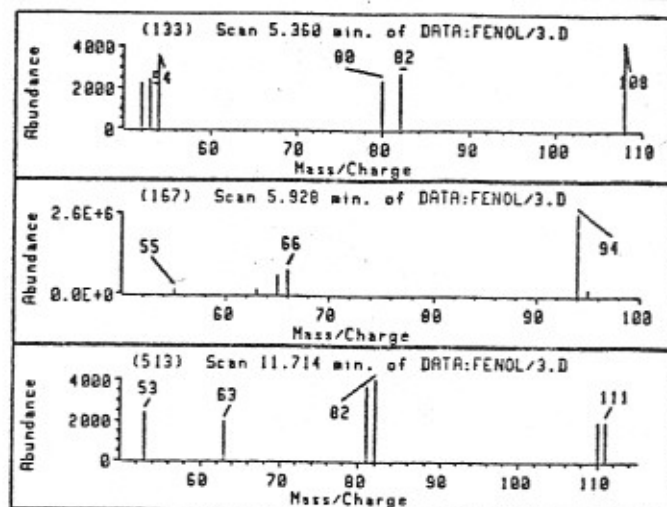
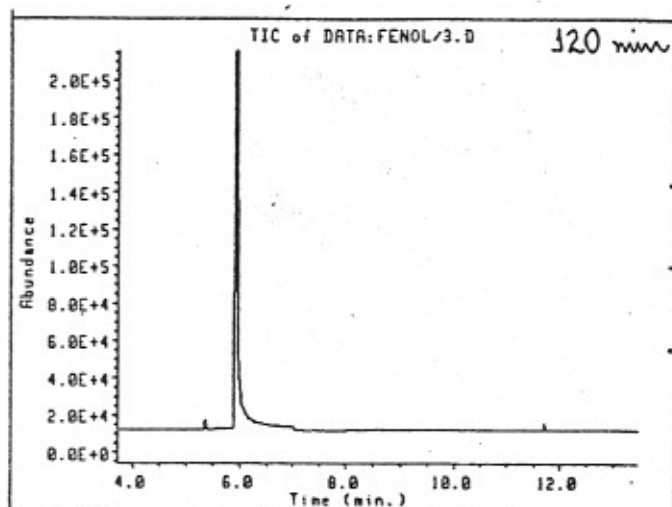
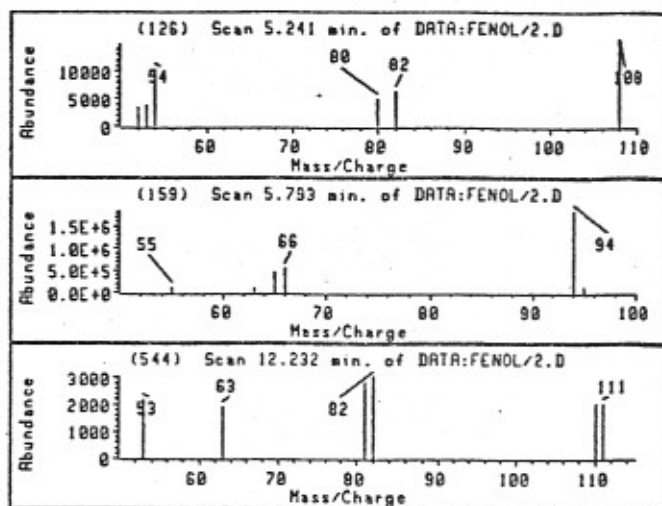
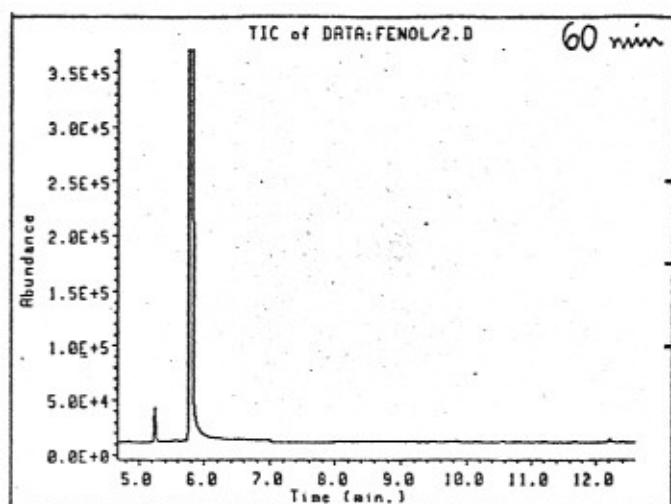


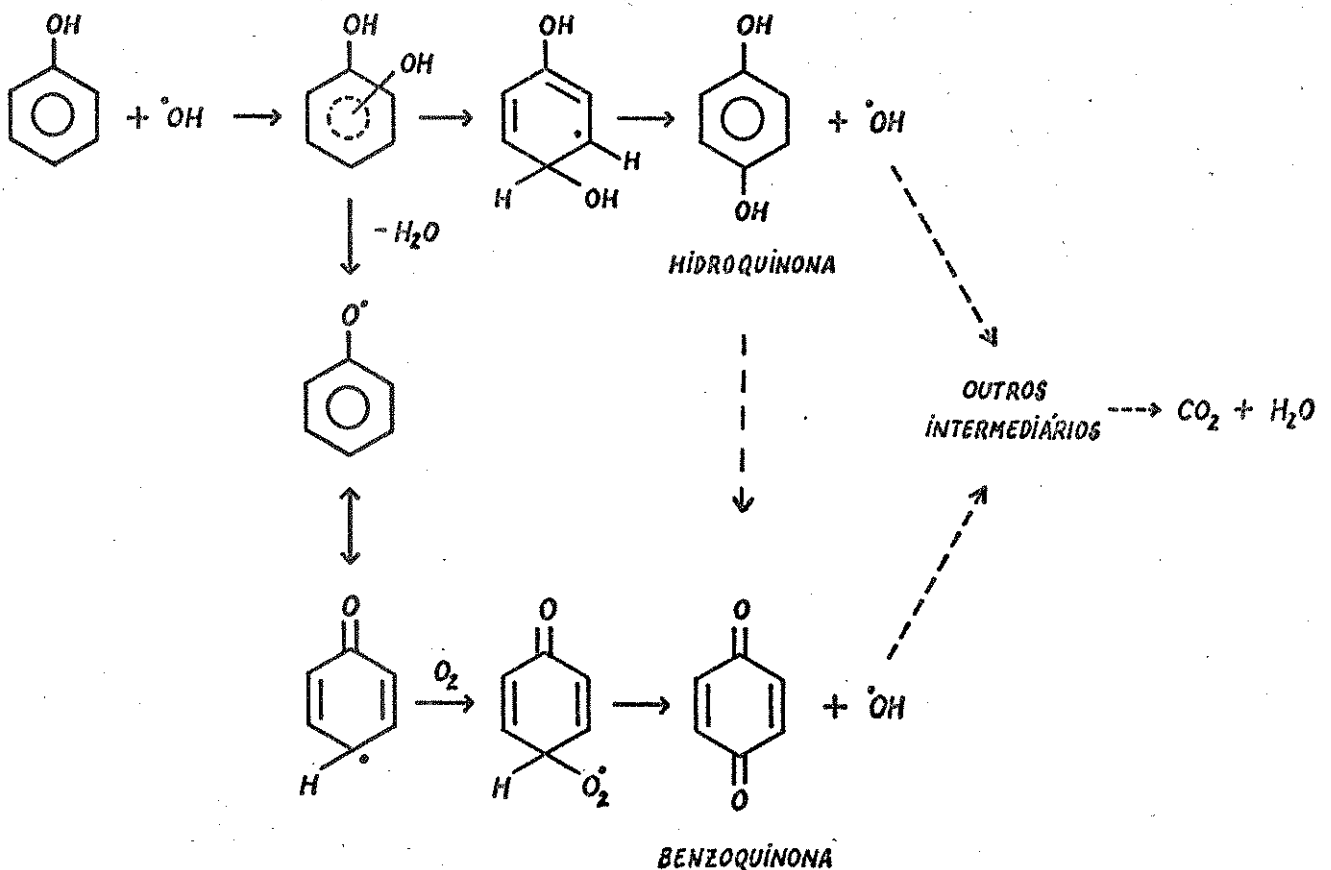
Figura 3.8- Cromatogramas e espectros de massa (GC/MS) da solução de fenol fotodegradada. Condições experimentais: fenol  $1 \times 10^{-2}$  M, Ag-TiO<sub>2</sub> 0,1% (p/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $2 \times 10^{-2}$  M.

### III.2.7- Proposta de mecanismo para a fotodegradação de fenol:

Muitos mecanismos têm sido propostos para a fotodegradação de compostos fenólicos (D'Oliveira et alii, 1990; Al-Sayyed et alii, 1991 e Al-Ekabi et alii, 1989).

Qualquer que seja a rota para a formação de radicais hidroxila, a degradação de compostos fenólicos implica em reações do  $\cdot\text{OH}$  com o anel fenílico, formando compostos hidroxilados.

Baseando-se nos dois subprodutos identificados neste estudo foi proposto um mecanismo de reação, que é mostrado no esquema 1. Esquema 1- Mecanismo proposto para fotodegradação de fenol.



### III.3- OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO FOTORREATOR:

Com as condições otimizadas para a fotodegradação de fenol, passou-se então à utilização do fotorreator de lama em fluxo ascendente com 6 litros de capacidade. Neste estudo, outros parâmetros foram investigados, os quais estão descritos abaixo.

#### III.3.1- Efeito da quantidade de Ag-TiO<sub>2</sub>:

Nos estudos de fotodegradação realizados utilizando o sistema fechado, as suspensões continham 0,1% (p/v) do Ag-TiO<sub>2</sub>, uma vez que esta concentração do catalisador foi empregada em estudos anteriores (Kondo e Jardim, 1991).

A quantidade de Ag-TiO<sub>2</sub> necessária na utilização do fotorreator foi determinada em experimentos de fotodegradação utilizando uma solução de uréia  $1,7 \times 10^{-3}$  M. Ureia foi utilizada devido ser completamente oxidada à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na presença de Ag-TiO<sub>2</sub>/UV em poucos minutos.

Foram testados os teores de 0,005%, 0,01%, 0,025% e 0,1% (p/v) de Ag-TiO<sub>2</sub>, cujos resultados podem ser vistos na figura 3.9. O melhor rendimento de CO<sub>2</sub> foi conseguido quando se utilizou o teor de 0,025% (p/v) Ag-TiO<sub>2</sub> (250 mg L<sup>-1</sup>).

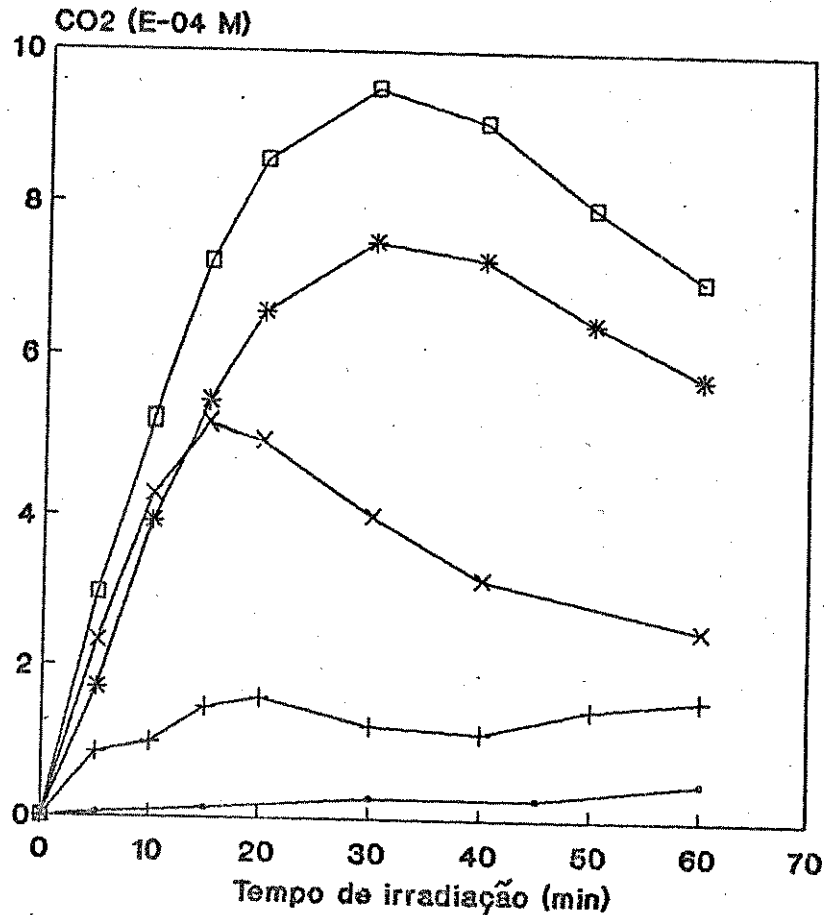


Figura 3.9- Fotoprodução de CO<sub>2</sub> na degradação de solução de uréia  $1,7 \times 10^{-3}$  M utilizando: (·) 0%, (+) 0,005%, (\*) 0,01%, (□) 0,025% e (x) 0,1% (p/v) de Ag-TiO<sub>2</sub>.

Este resultado pode ser explicado em termos do rendimento quântico. Isto é, o balanço entre a disponibilidade de sítios ativos sobre a superfície do TiO<sub>2</sub> e a penetração de luz na suspensão (Matthews, 1990). A disponibilidade de sítios ativos aumenta com o aumento da carga de TiO<sub>2</sub> mas a penetração da luz na

suspensão diminui devido a problemas de espalhamento de luz. Neste trabalho, o equilíbrio entre estes dois fatores foi conseguido utilizando 0,025% (p/v) de Ag-TiO<sub>2</sub> e esta concentração foi usada em todos os experimentos subsequentes.

### III.3.2- Efeito da vazão de recirculação da solução:

Com o intuito de verificar o efeito que a velocidade de recirculação da solução teria sobre a taxa de degradação de uma solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M, foram realizados experimentos em três velocidades de recirculação. Os resultados podem ser vistos na figura 3.10. A velocidade de recirculação de  $145 \text{ mL min}^{-1}$  foi a que proporcionou uma maior taxa de degradação e foi utilizada nos experimentos seguintes.

Tem sido bem documentado que em sistemas catalíticos de lama, onde são usadas partículas sólidas muito finas do catalisador, não há limitação na transferência de massa, uma vez que o composto orgânico está em contato com uma suspensão uniforme do semicondutor (Turchi e Ollis, 1988). Como consequência, não é esperada uma dependência da taxa de degradação com a velocidade de recirculação da solução.

Entretanto, como já descrito neste trabalho, a taxa de degradação foi afetada pela vazão, com maior eficiência de degradação ocorrendo em vazões baixas. Por isso, a vazão de recirculação da solução de  $145 \text{ mL min}^{-1}$  foi utilizada nos experimentos seguintes.

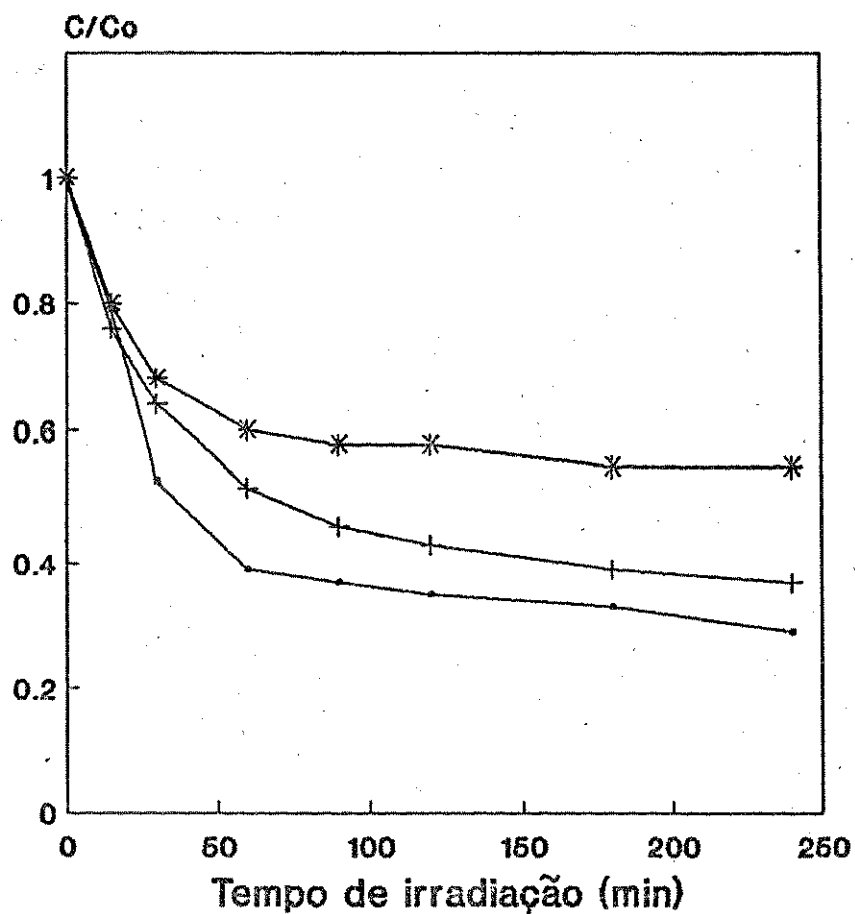


Figura 3.10- Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M como função de diferentes velocidades de recirculação: (·)  $145 \text{ mL min}^{-1}$ , (+)  $308 \text{ mL min}^{-1}$  e (\*)  $496 \text{ mL min}^{-1}$ . Condições experimentais: Ag-TiO<sub>2</sub> 0,025% (p/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $2,0 \times 10^{-4}$  M.

### III.3.3- Efeito do borbulhamento de ar:

Muitos estudos têm descrito a necessidade de oxigênio nos mecanismos de fotodegradação. De acordo com Sclafani e

colaboradores (1991), a taxa de fotodegradação de fenol na presença de oxigênio foi muito maior que quando da presença de hélio. Oxigênio é um reagente essencial na fotodegradação de compostos orgânicos. Sua principal função é como acceptor de elétrons. Além de ser o precursor de íons superóxido (eq. 5), também reage com prótons produzindo  $H_2O_2$  (eq. 6-9).

A figura 3.11 descreve a remoção de fenol com e sem borbulhamento de ar. Na presença de quantidade ilimitada de oxigênio, uma solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M foi completamente fotodegradada em menos de 100 minutos. Pode-se notar nesta figura, que o borbulhamento de ar na solução aumenta a taxa de oxidação.

Nos experimentos sem borbulhamento de ar, a concentração de  $O_2$  dissolvido é aproximadamente  $2,0 \times 10^{-4}$  M à 20 °C. De acordo com a equação 4, a solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M consumirá  $7,0 \times 10^{-4}$  M de oxigênio para a sua degradação total. Assim somente 30% do oxigênio necessários para a oxidação completa do fenol estão disponíveis. Pode ser visto na figura 3.11, que o oxigênio dissolvido é o reagente limitante. A fotodegradação de fenol, com borbulhamento de ar, completou-se em aproximadamente 100 minutos, enquanto que 60 % de degradação foi observada, neste mesmo período de tempo, quando ar não foi forçado sobre o reator.



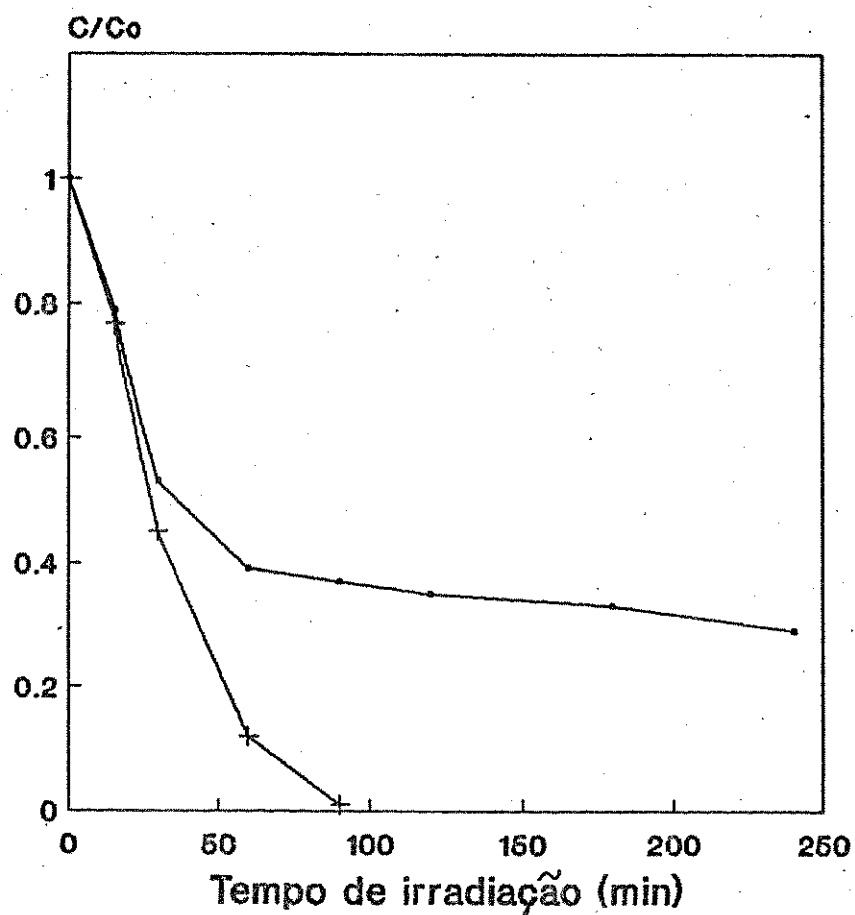


Figura 3.11- Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M com borbulhamento de ar na vazão de  $1,7 \text{ L min}^{-1}$  (+) e sem borbulhamento de ar (-). Condições experimentais:  $\text{Ag-TiO}_2$  0,025% (p/v) e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $2,0 \times 10^{-4}$  M.

### III.3.4- Efeito da potência irradiada:

Em uma outra série de experimentos, a eficiência da fotodegradação foi investigada em função da potencia irradiada, variando-se o número de lâmpadas usadas no fotorreator. Uma solução  $1,0 \times 10^{-4}$  M de fenol foi irradiada por 120 minutos em três condições diferentes: (a) usando somente uma lâmpada (125 W), (b) usando duas lâmpadas (250 W) e (c) usando todas as três lâmpadas (375 W). A figura 3.12 mostra os resultados destes experimentos.

Como esperado, a taxa de remoção de fenol descreve uma dependência direta com a intensidade luminosa. Usando-se somente uma lâmpada, o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) encontrado para fenol foi 24,9 min, e cada grama de fenol removido requereu 1,70 kW. Este valor foi similar ao obtido quando se utilizaram duas lâmpadas (1,69 kW), mas o  $t_{1/2}$  obtido foi bem menor (11,8 min). Na presença de três lâmpadas, a diferença entre os valores de  $t_{1/2}$  obtido nesta condição e na condição utilizando duas lâmpadas foi desprezível, entretanto cada grama de fenol removido requereu 2,15 kW. Desta forma, comparando-se todos os resultados, concluiu-se que a condição otimizada é encontrada usando duas lâmpadas com um consumo de 1,70 kW por grama de fenol destruído.

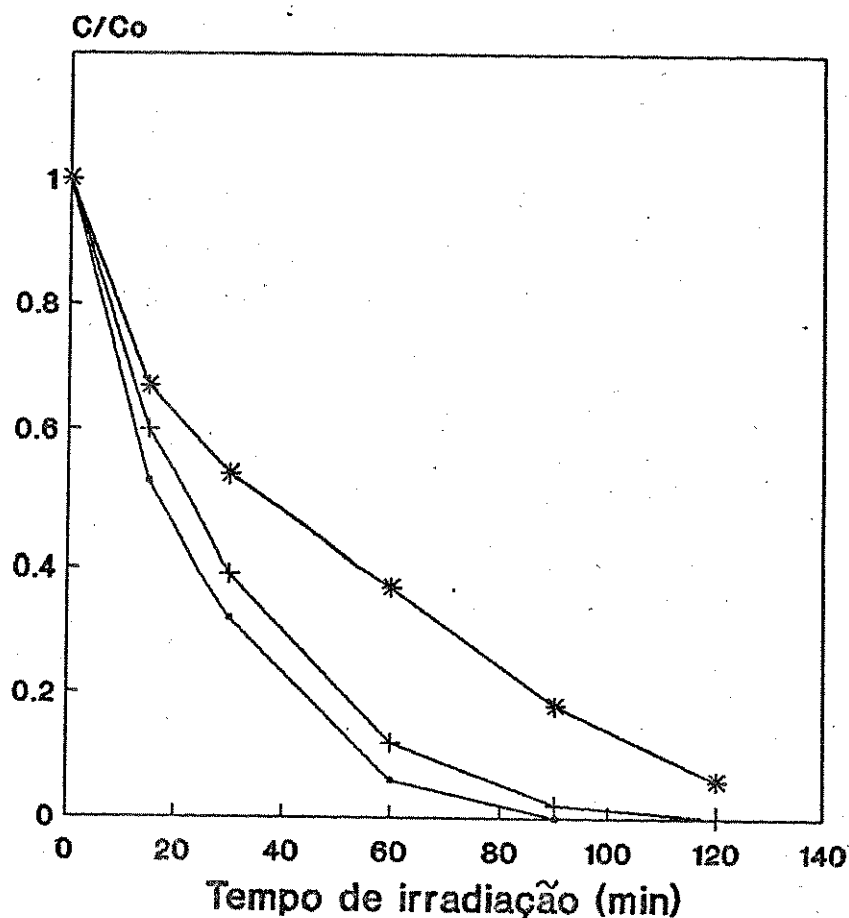


Figura 3.12- Fotodegradação de solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M em função do número de lâmpadas: (-) 3 lâmpadas, (+) 2 lâmpadas e (\*) 1 lâmpada. Condições experimentais: Ag-TiO<sub>2</sub> 0,025 % (p/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $2,0 \times 10^{-4}$  M, vazão de borbulhamento de ar  $1,7 \text{ L min}^{-1}$  e vazão de recirculação da solução de  $145 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### III.4- FOTODEGRADAÇÃO DE FENÓIS CLORADOS E CINÉTICA DE REAÇÃO:

Tem sido observado que a oxidação fotocatalítica de solutos orgânicos sobre TiO<sub>2</sub> descreve a cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) onde há uma dependência entre a taxa de degradação e a

concentração do soluto, tanto para o desaparecimento do soluto quanto para a taxa de aparecimento de  $\text{CO}_2$ . Esta dependência se deve ao fato de que as reações fotocatalíticas se passam sobre a superfície do semicondutor (Matthews, 1990).

Okamoto e colaboradores (1985b) demonstraram que a degradação de fenol descreve cinética de primeira ordem. A degradação fotocatalítica de fenóis clorados aparentemente também descreve cinética de primeira ordem (D'Oliveira et alii, 1990). Al-Ekabi e colaboradores (1989) estudaram a fotodegradação de fenóis clorados em uma mistura de multicomponentes e observaram que a degradação descreve cinética de primeira ordem.

Após a otimização das condições operacionais para a fotodegradação de fenol no fotorreator, foram feitas degradações de fenóis clorados. Os compostos utilizados foram 2,4-diclorofenol, 2,3,5-triclorofenol e pentaclorofenol, cujas estruturas podem ser vistas na figura 3.13.

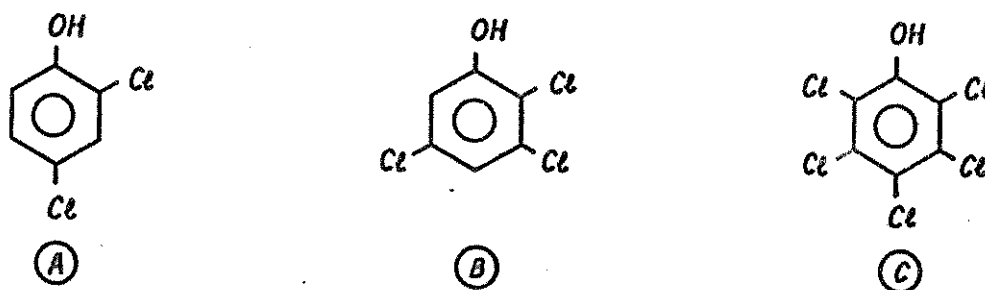


Figura 3.13- Estrutura química do 2,4-diclorofenol (A), 2,3,5-triclorofenol (B) e pentaclorofenol (C).

A tabela III.2 mostra a constante de velocidade e o  $t_{1/2}$  para diferentes concentrações de fenol e para alguns fenóis clorados. Em todos os experimentos foi observada uma relação linear entre  $\ln$  [soluto] e o tempo de iluminação.

A taxa de destruição de fenol foi negativamente afetada pela concentração inicial, isto é, a taxa de degradação aumenta muito rapidamente em baixas concentrações. Para a solução de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M o tempo de meia-vida foi de 14,0 min, enquanto para a concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$  M, este valor foi cerca de 20 vezes maior (298 min).

A ordem de degradação encontrada neste estudo foi fenol > 2,4-diclorofenol > 2,3,5-triclorofenol > pentaclorofenol. Hisanaga e colaboradores (1990) também observaram que a ordem da taxa de degradação para compostos clorados foi de  $Cl_2 > Cl_3 > Cl_4$ . Os valores de  $t_{1/2}$  obtidos na fotodegradação de fenol e fenóis clorados neste estudo foram similar aos encontrados por Matthews (1987b) usando  $TiO_2$  suportado. Ou seja, fenol apresentou um  $t_{1/2}$  de 14,0 min neste trabalho enquanto o obtido pelo autor foi 17,0 min.

Tabela III.2- Constantes de destruição aparente de primeira ordem e  $t_{\frac{1}{2}}$  para diferentes compostos. (Condições experimentais utilizadas: vazão de borbulhamento de ar de  $1,7 \text{ L min}^{-1}$ , vazão de recirculação da solução de  $145 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ )).

Composto	Concentração inicial ( $10^{-4} \text{ M}$ )	K ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{\frac{1}{2}}$ (min)
Fenol	1,0	0,0493	14,0
	5,0	0,0069	99,3
	10,0	0,0023	298
2,4-Diclorofenol	1,0	0,0430	16,1
2,3,5-Triclorofenol	1,0	0,0367	18,9
Pentaclorofenol	1,0	0,0356	19,5

### III.5- FOTODEGRADAÇÃO DO RESÍDUO:

Uma mistura de multicomponentes foi fotodegradada utilizando-se as condições otimizadas para a fotodegradação de fenol descritas até aqui. O efluente foi irradiado por 2h e os cromatogramas obtidos antes e depois da irradiação podem ser vistos na figura 3.14.

Conforme o cromatograma b-207 nm, os picos de tempo de retenção (tr) 3,59, 4,87 e 6,75 min praticamente desapareceram. O composto com tr 2,37 teve 22% de degradação. O cromatograma b-270 nm apresentou a degradação dos picos com tr 3,58 e 4,86 min, este último provavelmente refere-se ao fenol.

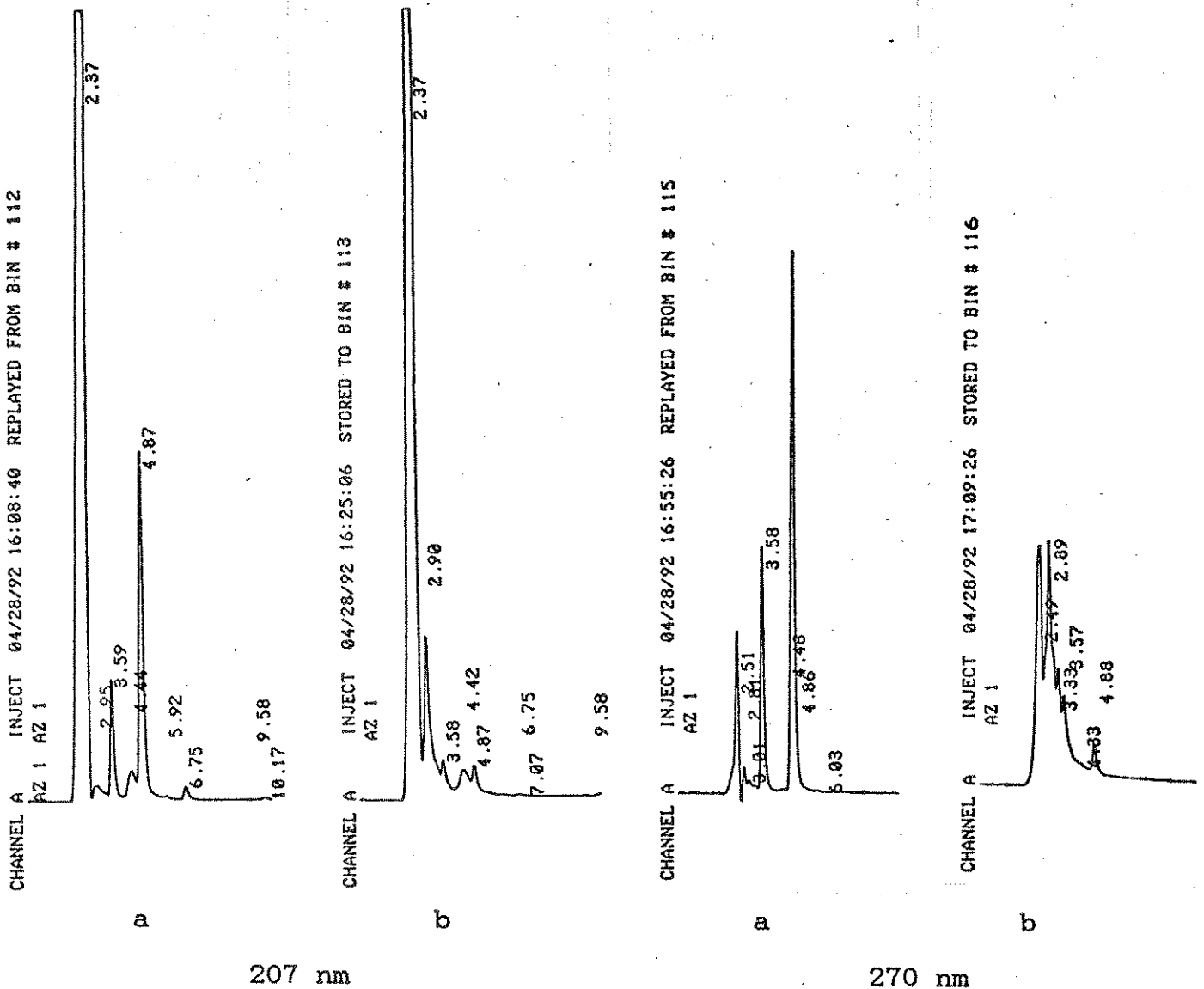


Figura 3.14- Cromatogramas (HPLC) da fotodegradação do efluente a) antes e b) depois de 2h de irradiação. Condições experimentais: Ag-TiO<sub>2</sub> 0,025% (p/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,0x10<sup>-3</sup>M, vazão de borbulhamento de ar de 1,7 L min<sup>-1</sup>, vazão de recirculação de 145 mL min<sup>-1</sup> e 3 lâmpadas.



**CAPÍTULO IV**

**CONCLUSÃO**

Inúmeros são os processos utilizados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos potencialmente tóxicos, e podem ser classificados em processos térmicos e não térmicos. Entretanto, a aplicação destas tecnologias ao tratamento de águas residuárias é desfavorecida devido ao alto custo de operação ou longos períodos de confinamento do efluente. A tecnologia de degradação fotocatalítica desenvolvida nos últimos anos visando converter compostos orgânicos potencialmente tóxicos em espécies inócuas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cl}^-$ ), utilizando um fotocatalisador não-tóxico e de baixo custo ( $\text{TiO}_2$ ) sob luz solar, é uma alternativa bastante atrativa. Este processo apresenta altas taxas de degradação e pode ser aplicado à efluentes contendo contaminantes na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  até  $\text{mg L}^{-1}$ .

Neste trabalho, onde fenol e fenóis clorados foram totalmente mineralizados, foi demonstrado o potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea na remoção de compostos orgânicos potencialmente tóxicos presentes no meio aquoso.

Experimentos preliminares, utilizando frascos fechados, demonstraram que melhores taxas de fotodegradação para uma solução  $1,0 \times 10^{-4}$  M de fenol foram obtidas utilizando-se a combinação  $\text{Ag-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Na otimização dos parâmetros operacionais do fotorreator de lama em fluxo ascendente foram fixadas as seguintes variáveis:  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ag-TiO}_2$ , a vazão de recirculação da solução em  $145 \text{ mL min}^{-1}$ , a vazão de borbulhamento de ar em  $1,7 \text{ L min}^{-1}$  e a utilização de 2 lâmpadas (250W) como

fonte de irradiação.

O método demonstrou ser eficiente para a degradação de fenol e fenóis clorados na faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Nas condições otimizadas, fenol e fenóis clorados podem ser mineralizados à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  no fotorreator em menos de 100 min. A ordem de degradação encontrada foi fenol > 2,4-diclorofenol > 2,3,5-triclorofenol > pentaclorofenol e os respectivos tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) foram 14,0, 16,1, 18,9 e 19,5 min.

A amostra de resíduo gerado no laboratório apresentou uma boa taxa de degradação após duas horas de irradiação. Os fenóis clorados foram quase que totalmente degradados, o que demonstra a aplicabilidade do método à efluentes, embora haja a necessidade de estudos complementares.

Cada grama de fenol requereu 1,70 kW de energia para a sua destruição total. O consumo de energia é responsável pela quase totalidade dos custos de operação do processo uma vez que o catalisador utilizado é de baixo custo.

Um estudo comparativo dos custos da operação da remoção por ozonização, carbono ativado e fotocatalise heterogênea para um sistema de tratamento de águas mostrou que para plantas que processam 0,89 milhões de litros por dia, os custos de operação encontrados foram US\$ 1,80 para carbono ativado, US\$ 1,81 para fotocatalise heterogênea e US\$ 2,78 para ozonização. Estes resultados indicam que a fotocatalise heterogênea é economicamente comparável ao sistema de remoção por carbono ativado e de menor custo que a ozonização (Ollis et alii, 1991b).

A opção pela utilização de luz solar poderia baixar ainda mais estes custos de operação. Neste sentido, pode-se citar, por exemplo, um relatório do National Research Council Committee (C & EN, 1991) que recomenda o financiamento de pesquisas que utilizam a energia solar, em áreas tais como, tratamento de águas e efluentes, processamento e síntese de materiais, sínteses fotoquímicas e fotobiológicas e na produção de combustíveis. Dentre estas áreas de aplicação da energia solar, a oxidação de contaminantes orgânicos utilizando catalisadores semicondutores, no tratamento de águas e efluentes é a que se encontra em estágio mais avançado, apontando para uma tendência mundial em explorar a detoxificação de efluentes.

A degradação biológica é um método de baixo custo bastante utilizado no tratamento de águas. Sua maior desvantagem encontra-se nos altos tempos de residência. Num estudo realizado numa planta de tratamento municipal de lodo ativado na Finlândia, observou-se que a remoção satisfatória de fenóis clorados é conseguida com um tempo de residência de 10 dias (Ettala et alii, 1992). Os curtos tempos de residência de processo são outra vantagem da utilização do sistema de fotocatalise heterogênea para o tratamento de águas. Neste estudo, fenol e fenóis clorados foram completamente oxidados em menos de 2 h.

Como descrito, a literatura tem mostrado o grande potencial da fotocatalise na mineralização de contaminantes presentes em águas. Além disso, novos trabalhos têm ampliado a aplicação dos processos fotocatalíticos, como a recuperação de metais pesados

(Pt, Au, Ag, Cu, Hg, Pb e outros) via deposição sobre o catalisador iluminado (Ollis et alii, 1991) e a utilização da mineralização dos contaminantes para análise de carbono orgânico total dissolvido na água (Matthews et alii, 1990b). A fotocatalise também tem sido utilizada para determinação de heteroátomos orgânicos, tais como, N, P, S e halogênios, comumente presente em fungicidas, pesticidas e herbicidas, após a mineralização do composto orgânico.

O potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea está bem estabelecido. Para o futuro, um dos principais desafios consiste em projetar reatores simples que aumentem a eficiência da utilização de fótons visando confirmar ainda mais a viabilidade econômica do processo.

**CAPÍTULO V**

**REFERÊNCIAS**

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

Al-Ekabi, H. e N. Serpone, 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.

Al-Ekabi, H., N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox e R. B. Draper, 1989. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2.  $TiO_2$  - mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media. *Langmuir*, 5: 250-255.

Al-Sayyed, G., J-C. D'Oliveira e P. Pichat, 1991. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58: 99-114.

Auguliaro, V., E. Daví, L. Palmisano, M. Schiavello e A. Sclafani, 1990. Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion. *Applied Catalysis*, 65: 101-116.

Bahnemann, D. W., 1991. Mechanisms of organic transformations on semiconductor particles, p 251-276. In "*Photochemical conversion and storage of solar energy*". Pelizzetti E. e Schiavello M.,

eds. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Bhakta, D., S. S. Shukla, M. S. Chandrasekharalah e J. L. Margrave, 1992. A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 625-626.

Bond, G. C., 1974. "*Heterogeneous catalysis: principles and applications*", p 1-40. Oxford University Press, London.

Bolton, J. R., 1991. Photodegradation of pollutants in wastewaters. *EPA newsletter*, 43: 40-45.

Box, J. D., 1983. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Wat. Res.*, 17: 511-525.

Chandrasekaran, K. e J. K. Thomas, 1984. Photochemical reactions of amorphous and crystalline titanium dioxide powder suspensions in water. *J. Chem. Faraday Trans. 1*, 80: 1163-1172.

Chapman, D., 1990. Freshwater quality, p 161-177. In: "*World resources*". Oxford University Press, Nova Iorque.

"Chemical uses of solar energy found promising", 1991. *C & EN*, 19: 8.



Clark, R. M., C. A. Fronk e B. W. Jr. Lykins, 1988. Removing organic contaminants from groundwater - A cost and performance evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1126-1130.

Clark, R. J. H., 1973. "The chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium", p 375-377. A. Wheaton & Co, Great Britain.

Davis, A. P. e C. P. Huang, 1990. The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide. *Wat. Res.*, 24: 543-550.

Dickson, D., 1980. Environmentalists warn of continued threats to water supplies. *Nature*, 283: 802.

D'Oliveira, J-C., G. Al-Sayyed e P. Pichat, 1990. Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. *Environ. Sci Technol.*, 24: 990-996.

Droguett, S. E., 1983. "Elementos de catálise heterogênea", p 35-38 e 75-80. Eva V. Chesneau, Washington.

Ettala, M., J. Koskela e A. Kiesila, 1992. Removal of chlorophenols in a municipal sewage treatment plant using activated sludge. *Wat. Res.*, 26: 797-804.

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

Garrels, R. M., F. T. Mackenzie e C. Hunt, 1975. "Chemical cycles and the global environment - assessing human influences", p 1-13. William Kaufmann Inc., California.

Gurol, M. D. e R. Vatistas, 1987. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + UV radiation: a comparative study. *Wat. Res.*, 21: 895-900.

Harada, K., T. Hisanaga e K. Tanaka, 1990. Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions. *Wat. Res.*, 24: 1415-1417.

Herrmann, J. M., J. Disdier e P. Pichat, 1988. Photocatalytic deposition of silver on powder titania: consequences for the recovery of silver. *J. Catal.*, 113: 72-81.

Hidaka, H., S. Yamada, S. Suenaga, H. Kubota, N. Serpone, E. Pelizzetti e M. Gratzel, 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.

- Hisanaga, T., K. Harada e K. Tanaka, 1990. Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended  $\text{TiO}_2$ . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 54: 113-118.
- Ho, P. C., 1986. Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 260-267.
- Hsiao, C-Y., C-L. Lee e D. F. Ollis, 1983. Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), and carbon tetrachloride ( $\text{CCl}_4$ ) with illuminated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. *J. Catal.*, 82: 418-423.
- Hwang, H. M. e R. E. Hodson, 1986. Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 1002-1007.
- Ives, K. J., 1969. Man's control of water quality, p 389-401. In: "Chemical control of the human environment" - International Symposium, Johannesburg.
- Jardim, W. F., J. R. Guimarães e H. E. Allen, 1991. Flow-injection conductimetry of dissolved inorganic carbon. *Ciência e Cultura*, 43: 454-456.

Jaworska, J. S. e T. W. Schultz, 1991. Comparative toxicity and structure - activity in *Chlorella* and *Tetrahymena*: monosubstituted phenols. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 47: 57-62.

Joglekar, H. S., S. D. Samant e J. B. Joshi, 1991. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Wat. Res.*, 25: 135-145.

Kobayakawa, K., Y. Sato, S. Nakamura e A. Fujishima, 1989. Photodecomposition of kraft lignin catalyzed by titanium dioxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62: 3433-3436.

Kochany-Lipczynska, E. e J. R. Bolton, 1992. Flash photolysis/HPLC applications. 2. Direct photolysis vs hydrogen peroxide mediated photodegradation of 4-chlorophenol as studied by a flash photolysis/HPLC technique. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 259-261.

Kondo, M. M., 1990. Fotodegradação de compostos orgânicos por catálise heterogênea. Tese de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP.

Kondo, M. M. e W. F. Jardim, 1991. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Wat. Res.*, 25: 823-827.

- Kormann, C., D. W. Bahnemann e M. R. Hoffmann, 1991. Photolysis of chloroform and organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 494-500.
- Kovacs, T. G., R. H. Voss e A. Wong, 1984. Chlorinated phenolics of bleached kraft mill origin - an olfactory evaluation. *Wat. Res.*, 18: 911-916.
- Ku, Y. e S-C. Ho, 1990. The effect of oxidants on UV destruction of chlorophenols. *Environmental Progress*, 9: 218-221.
- Lee, H. K., S. F. Y. Li e Y. H. Tay, 1988. High-performance liquid chromatography of eleven priority substituted phenols by isocratic elution. *J. Chromatography*, 438: 429-432.
- Low, G. K-C., S. R. McEvoy e R. W. Matthews, 1991. Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 460-467.
- Manahan, S. E., 1984. "Environmental chemistry", p 146-186. Weber & Schmidt, 4<sup>a</sup> edition, Boston, Massachusetts.
- Matthews, R. W., 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.*, 20: 569-578.

- Matthews, R. W., 1987. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with  $TiO_2$  as a stationary phase. *Solar Energy*, 38: 405-413.
- Matthews, R. W., 1987b. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, 91: 3328-3333.
- Matthews, R. W., 1990. Purification of water with near-UV illuminated suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.*, 24: 653-660.
- Matthews, R. W., M. Abdullah e G. K-C. Low, 1990b. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Analytica Chimica Acta*, 233: 171-179.
- Matthews, R. W., 1991. Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds, p 427-449. In "*Photochemical conversion and storage of solar energy*". Pelizzetti E. e Schiavello M. eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Mill, T. e W. Mabey, 1987. Photochemical transformations, p 175-216. In: "*Environmental exposure from chemicals*". Vol I, Neely W. B. e Blau G. E. eds., CRC Press, Inc., Florida.

Minero, C., C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzian e N. Serpone, 1991. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 6. AM1 simulated sunlight photodegradation over titania in aqueous media: A first case of fluorinated aromatics and identification of intermediates. *Langmuir*, 7: 928-936.

Okamoto, K-I., Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka e A Itaya, 1985. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58: 2015-2022.

Okamoto, K-I., Y. Yamamoto, H. Tanaka e A. Itaya, 1985b. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO<sub>2</sub> powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58: 2023-2028.

Ollis, D. F., 1985. Contaminant degradation in water - heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 480-484.

Ollis, D. F., E. Pelizzetti e N. Serpone, 1991. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1523-1529.

Ollis, D. F., E. Pelizzetti e N. Serpone, 1991b. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification, p 604-637. In: "*Photocatalysis fundamentals and applications*", Pelizzetti E. e Serpone N. eds. Kluwer Academic Pu-

blishers, Netherlands.

Ong, C. P., H. K. Lee e S. F. Y. Li, 1989. Optimization of mobile phase composition for high-performance liquid chromatographic analysis of eleven priority substituted phenols. *J. Chromatography*, 464: 405-410.

Oppelt, E. T., 1986. Harzardous waste destruction - thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 312-318.

Pelizzetti, E., V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbinati e M. L. Tosato, 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other S-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1559-1565.

Prettre, M., 1963. "Catalysis and Catalysts", p 45-60. Dover publications, Inc., Nova Iorque.

Pruden, A. L. e D. F. Ollis, 1983. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 628-631.

Rabek, J. F., 1982. Photochemical processes, p 854-866. In: "Experimental methods in photochemistry and photophysics". Part 2, John Wiley & Sons, Chichester.



- Rodenburg, E., 1990. Food and agriculture, p 83-100. In: "World resources". Oxford University Press, Nova Iorque.
- Roof, A. A. M., 1982. Basis principles of environmental photochemistry, p 19-41. In: "The handbook of environmental chemistry", Vol 2, part B, Reaction and processes, Hutzinger, O. eds., Springer-Verlag, Nova Iorque.
- Ruocco, J. Jr., C. J. Aiba, P. C. Hokama, J. M. Pires e C. A. Mendes, 1987. Identificação de poluentes orgânicos. *Ambiente*, 1 (3): 147-149.
- Sclafani, A., L. Palmisano e M. Schiavello, 1990. Influence of the preparation methods of  $TiO_2$  on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion, *J. Phys. Chem.*, 94: 829-832.
- Sclafani, A., L. Palmisano e E. Daví, 1991. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline  $TiO_2$  dispersion: the influence of  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Ag^+$  on the reaction rate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 56: 113-123.
- "Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data", 1985. Robert E. Lenza eds., 1ª edition, Estados Unidos.

Taras, H. J., A. E. Greenberg, R. D. Hoak e M. C. Rand, 1971. "Standard methods for the examination of water and wastewater". American Public Health Association, Washington.

Terzian, R., N. Serpone, C. Minero e E. Pelizzetti, 1991. Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania. *J. Catal.*, 128: 352-365.

Turchi, C. S e D. F. Ollis, 1988. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. *J. Phys. Chem.*, 92: 6852-6853.

Turchi, C. S. e D. F. Ollis, 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, 122: 178-192.

Urano, K., E. Yamamoto, M. Tonegawa e K. Fujie, 1991. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Wat. Res.*, 25: 1459-1464.

Vesilind, P. A., 1979. "Environmental pollution and control". Ann Arbor Science Publishers, 7<sup>a</sup> edition, Michigan.

Weber, W. J. Jr. e E. H. Smith, 1986. Removing dissolved organic contaminants from water - second of a six-part series on water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 970-979.

Wei, T-Y., Y-Y. Wang e C-C. Wan, 1990. Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55: 115-126.

Williams, D. H., 1966. "*Spectroscopy methods in organic chemistry*". Ed. Mc Graw-Hill, Londres.

Wolff, K., D. Bockelmann e D. W. Bahnemann, 1991. Mechanistic aspect of chemical transformations in photocatalytic systems. In: Proceedings of the "44<sup>th</sup> Annual IS & T Conference", St. Paul, Minnesota (USA).

Wong, W. K. e M. A. Malati, 1986. Doped TiO<sub>2</sub> for solar energy applications. *Solar Energy*, 36: 163-168.

Woods, S. L., J. F. Ferguson e M. M. Benjamin, 1989. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 62-68.