



**Universidade Nova de Lisboa  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Química**

**Aplicação de compósitos de  $\text{TiO}_2$  em carvão activado na fotodegradação do fenol com  
luz ultravioleta**

**Isabel Margarida Duarte Fernandes**

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica**

**Orientador: Professor Doutor João Carlos Lima  
Co-orientadora: Professora Doutora Isabel Fonseca**

**Lisboa  
2009**



Aos meus pais, Zé Júlio e Helena,  
pela oportunidade que me deram  
e a todos aqueles que amo.

## Agradecimentos

Este trabalho representa a etapa final, e se cheguei até aqui foi também graças às pessoas que me rodeiam e que me acompanharam desde o primeiro dia.

Em primeiro lugar queria agradecer aos meus pais por tudo. Obrigada pela oportunidade que me concederam, pelo apoio, força, compreensão e todo o amor.

Ao professor Doutor João Carlos Lima, pela orientação, disponibilidade, motivação e por todos os esclarecimentos cedidos.

À professora Doutora Isabel Fonseca pela ajuda incondicional e preocupação.

Ao professor Doutor Fernando Pina por me ter recebido no seu laboratório.

Ao Instituto Nacional del Carbon (Oviedo-Espanha), pelas amostras de carvão activado cedidas que possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos professores Doutor Jorge Parola e Doutora Maria João Melo pela disponibilidade cedida e aos restantes elementos do grupo de fotoquímica, Doutora Laura, Doutora Márcia, Doutor César, Doutor Luís, Ana Marta, Raquel, Carlos, André e Yoann, pelo companheirismo sempre prestado.

À D. Maria José pela amizade, preocupação e disponibilidade.

À minha “mana” Carla pela amizade sincera e incondicional ao longo destes anos, obrigada por seres quem és.

Ao meu amor Zé, por fazer parte da minha vida e me ajudar a tornar uma pessoa melhor. Obrigado pelo amor, compreensão e força que me dás todos os dias.

Aos meus primos, Inês e Rui, pela amizade, pela força, conselhos e pelos bons momentos.

Aos meus tios, Gracinda e Artur que estão sempre presentes, pela força, apoio e amizade.

Ao Nuno, Natalina e Rafael pelo acolhimento e amizade ao longo destes anos.

Ao Sr. Daniel e à D. Teresa pela preocupação, amizade e acolhimento desde sempre.

Às amigas Teresa e Ana pela amizade.

À minha tia Cristina Fernandes pelo exemplo de força interior que demonstrou na sua luta.

A todos os outras pessoas que directamente ou indirectamente me ajudaram a alcançar o meu objectivo final, um muito Obrigada!

Isabel Fernandes

A presente dissertação de mestrado teve a duração de 6 meses na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Nova de Lisboa, no grupo de Fotoquímica e Química Supramolecular, dos Laboratórios REQUIMTE /CQBF, com a parceria do Instituto del Carbon (Oviedo-Espanha). Este trabalho e o trabalho paralelo de adsorção do fenol em carvão activado permitiu a apresentação de um poster no Congresso CARBON 09 (Biarritz-França, 14-19 Junho 2009).

## Resumo

O presente trabalho tem como objectivo principal o estudo da viabilidade da aplicação de compósitos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) impregnados em carvão activado (CA) na fotodegradação do fenol, no âmbito do tratamento de águas residuais. A base deste estudo é o uso de processos oxidativos avançados (POA), como a fotocatalise heterogénea, que permite combinar a actividade fotocatalítica do semiconductor TiO<sub>2</sub> com a capacidade de adsorção do carvão activado.

A fotodegradação do fenol foi realizada com oito amostras diferentes de carvão activado com e sem impregnação de TiO<sub>2</sub>. A radiação Ultravioleta foi feita com uma lâmpada de Xénon monocromada ao comprimento de onda de 270 nm.

A fotodegradação não catalisada do fenol foi também realizada e utilizada como referência para aferir o aumento da fotodegradação nas amostras com degradação fotocatalítica.

A influência da massa de carvão activado na fotodegradação foi também analisada.

A quantidade de fenol degradado foi determinada por análise espectral, por vezes com recurso à decomposição espectral, tendo em conta a formação de alguns dos intermediários conhecidos da fotodegradação do fenol, como a hidroquinona, a quinona e o catecol.

Verificou-se que nos tempos iniciais de irradiação, a quantidade de fenol fotodegradado, tanto na presença de carvão activado, como na presença de carvão activado com a impregnação de TiO<sub>2</sub> (CA/TiO<sub>2</sub>), é superior à quantidade de fenol fotodegradado na ausência de fotocatalisador. No entanto, para tempos mais longos de irradiação, a fotodegradação com CA/TiO<sub>2</sub> é menos eficiente que a fotodegradação sem catalisador. A diminuição da actividade fotocatalítica, o acesso dificultado do fenol ao fotocatalisador impregnado em carvão activado e/ou a competição do carvão activado pela luz podem estar na origem dos resultados obtidos.

## Palavras-Chave

Degradação do fenol; Fotocatálise heterogénea; TiO<sub>2</sub>; Carvão activado; Radiação Ultravioleta; Tratamento de águas residuais

## Abstract

The aim of this work is to study the feasibility of applying the composite of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) impregnated on activated carbon (AC) in the photodegradation of phenol for the waste water treatment. This study is based in the use of advanced oxidative processes (AOP), such as heterogeneous photocatalysis, which can combine the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> with the adsorption capacity of activated carbon.

The photodegradation of phenol was performed with eight different samples of activated carbon with and without impregnation of TiO<sub>2</sub>. The UV irradiation source was provided by a xenon lamp selecting the wavelength of excitation (270nm) through a monochromator.

Phenol removal by direct photodegradation, without the presence of any photocatalysts was carried out in the same conditions in order to create a benchmark of the UV photolysis of phenol.

The influence of the mass of activated carbon on photodegradation was also analyzed.

The amount of phenol degraded was determined by spectral analysis, sometimes using the spectral decomposition, taking into account the formation of some of the intermediaries, such as hydroquinone, quinone and catechol.

Based on data at initial time of irradiation, the amount of phenol removed by heterogeneous photocatalysis is greater than in the absence of fotodegradado photocatalysis.

However, for longer times of irradiation, the photodegradation with CA/TiO<sub>2</sub> is less efficient than the photodegradation without catalyst. The decrease of photocatalytic activity, the difficult access to the photocatalysis impregnated on activated carbon and / or competition of activated carbon by light may be the cause of the outcome.

## Keywords

Degradation of phenol; heterogeneous photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, activated carbon, ultraviolet radiation, waste water treatment

### Símbolos e abreviaturas

<b>A</b>	Absorvância
<b>A<sub>BET</sub></b>	Área específica determinada pelo modelo de BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>ad</b>	Adsorvido(a)
<b>a<sub>m</sub></b>	Área ocupada por uma molécula adsorvida (m <sup>2</sup> )
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BET</b>	Brunauer-Emmet-Teller
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>C</b>	Concentração do poluente orgânico / Concentração de fenol (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>c</b>	Constante de BET
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentração de fenol inicial (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>CA</b>	Carvão Activado
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentração de fenol no tempo t (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrão gerado pela excitação electrónica
<b>E<sup>0</sup></b>	Potencial de redução/oxidação (V)
<b>E<sub>BC</sub></b>	Energia da banda de condução (eV)
<b>e<sup>-</sup><sub>BC</sub></b>	Electrão da banda de condução
<b>E<sub>BV</sub></b>	Energia da banda de valência (eV)
<b>E<sub>fotão</sub></b>	Energia do fóton incidente (eV)
<b>E<sub>H</sub></b>	Energia de hiato (eV)
<b>EPA</b>	Agência de Protecção Ambiental
<b>FCT/UNL</b>	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
<b>h<sup>+</sup></b>	Lacuna gerada por excitação electrónica
<b>h<sup>+</sup><sub>BV</sub></b>	Lacuna da banda de valência
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography
<b>hν</b>	Energia da radiação incidente (eV)
<b>I<sub>0</sub></b>	Fluxo fotónico emitidos pela fonte de luz (mol.min <sup>-1</sup> )
<b>I<sub>a</sub></b>	Fluxo fotónico adsorvidos pela solução (mol.min <sup>-1</sup> )
<b>I</b>	Fluxo fotónico transmitido pela solução (mol.min <sup>-1</sup> )
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>K<sub>ad</sub></b>	Constante de equilíbrio de adsorção (L.mol <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>r</sub></b>	Constante da reacção intrínseca (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .)
<b>ℓ</b>	Percurso óptico (cm)

<b>L-H</b>	Langmuir-Hinshelwood
<b>N</b>	Constante de Avogrado (mol <sup>-1</sup> )
<b>n</b>	Quantidade molar (mol) / Quantidade adsorvida (mol.g <sup>-1</sup> )
<b>n<sup>a</sup><sub>sat</sub></b>	Quantidade máxima adsorvida (mol.g <sup>-1</sup> )
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>n<sub>m</sub></b>	Quantidade adsorvida na monocamada (mol.g <sup>-1</sup> )
<b>n<sup>^</sup><sub>r</sub></b>	Quantidade de poluente orgânico que reagiu (mol)
<b>n<sub>r</sub></b>	Quantidade de poluente orgânico que reagiu, corrigida em relação à luz absorvida pela solução (mol)
<b>p/p<sub>0</sub></b>	Pressão relativa
<b>POA</b>	Processos oxidativos avançados
<b>ppb</b>	Parte por bilhão
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>r</b>	Velocidade da reacção de degradação (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>r<sub>0</sub></b>	Velocidade inicial de reacção de degradação (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>RX</b>	Composto orgânico poluente
<b>RX<sup>*</sup></b>	Composto orgânico poluente no estado excitado
<b>RX<sup>+</sup></b>	Composto orgânico poluente oxidado
<b>S</b>	Fotosensibilizador
<b>S<sup>*</sup></b>	Fotosensibilizador no estado excitado
<b>t</b>	Tempo (min ou h)
<b>UV</b>	Luz ultravioleta
<b>VIS</b>	Luz visível
<b>V<sup>l</sup><sub>M</sub></b>	Volume molar adsorvido no estado líquido (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>V<sub>MICROTOTAL</sub></b>	Volume total de microporos do carvão activado (m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>V<sub>p</sub></b>	Volume poroso (m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>V<sub>TOTAL</sub></b>	Volume total de poros do carvão activado (m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>ΔAbs</b>	Diferença de Absorvâncias
<b>ε</b>	Coefficiente de absorvidade molar (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>ε<sub>max</sub></b>	Coefficiente de absorvidade molar máximo (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>ε<sub>max(270 nm)</sub></b>	Coefficiente de absorvidade molar máximo a 270 nm (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>θ</b>	Fracção de superfície coberta
<b>λ</b>	Comprimento de onda (nm)
<b>Φ</b>	Rendimento quântico

## Índice

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Símbolos e abreviaturas.....	iii
Índice.....	v
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	xv
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento do tema da presente dissertação de mestrado e objectivos.....	1
1.2. Fenol e intermediários da fotodegradação do fenol.....	2
1.3. Processos Oxidativos Avançados.....	4
1.4. A reacção fotocatalítica e o passo inicial.....	7
1.5. Fotocatalisador.....	10
1.6. Rendimento quântico.....	12
1.7. Cinética da reacção fotocatalítica.....	13
1.8. Análise Espectral da fotodegradação do fenol.....	15
1.9. Reactores fotocatalíticos.....	17
1.10. Parâmetros que afectam o processo de fotocatalise.....	19
1.10.1. Efeito da massa de catalisador na degradação fotocatalítica.....	19
1.10.2. Efeito do pH na fotodegradação catalítica.....	19
1.10.3. Efeito da presença de agentes oxidantes na degradação fotocatalítica.....	19
1.10.4. Efeito da temperatura na degradação fotocatalítica.....	20
1.10.5. Efeito da adsorção na degradação fotocatalítica.....	20
1.10.6. Efeito da presença de aniões na degradação fotocatalítica.....	20
<b>2. Parte Experimental.....</b>	<b>22</b>
2.1. Identificação das amostras de carvão activado com e sem dióxido de titânio.....	22
2.2. Poluente orgânico a degradar por fotocatalise heterogénea.....	24
2.3. Caracterização das amostras de carvão activado com e sem dióxido de titânio.....	24
2.3.1. Caracterização Textural: Adsorção de N <sub>2</sub> a 77K.....	24
2.3.2. Análise Elementar.....	24
2.3.3. pH <sub>PZC</sub> .....	25
2.4. Métodos.....	25
2.4.1. Adsorção do fenol em carvão activado.....	25
2.4.2. Fotodegradação heterogénea do fenol utilizando as amostras de carvão activado.....	26
2.4.2.1. Fotodegradação do fenol – 1ª fase.....	26
2.4.2.2. Fotodegradação do fenol – 2ª fase.....	26

2.4.2.3.	Tempos de irradiação.....	27
2.4.2.4.	Fonte de irradiação .....	28
2.4.2.5.	Influência da massa de carvão activado no processo de fotodegradação do fenol 28	
2.4.3.	Fotólise do fenol.....	28
2.4.4.	Fotodegradação heterogénea do fenol utilizando as amostras de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa ..	29
3.	Resultados e discussão .....	30
3.1.	Caracterização das amostras de carvão activado com e sem dióxido de titânio.....	30
3.1.1.	Caracterização textural .....	30
3.1.2.	Caracterização química superficial .....	32
3.2.	Adsorção de fenol em carvão activado .....	32
3.3.	Fotodegradação do fenol.....	40
3.3.1.	Tratamento de dados .....	40
3.3.1.1.	Tratamento de dados na fotólise do fenol .....	40
3.3.1.2.	Tratamento de dados na fotodegradação heterogénea do fenol, utilizando amostras de carvões activados .....	47
3.3.1.3.	Tratamento de resultados da fotodegradação heterogénea do fenol, utilizando amostras de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa .....	50
3.3.2.	Discussão de resultados da fotodegradação do fenol .....	52
3.3.2.1.	Fotodegradação do fenol na primeira fase.....	56
3.3.2.2.	Fotodegradação do fenol na segunda fase.....	59
4.	Conclusão.....	63
5.	Perspectivas futuras.....	65
6.	Bibliografia .....	66
7.	Anexos .....	72
7.1.	Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K para as amostras de carvões activados.....	72
7.2.	Espectros de absorvância obtidos em <i>www.NIST.gov</i> , utilizados para determinar a absortividade molar máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) .....	73
7.3.	Espectros de absorção das amostras de carvões activados e do TiO <sub>2</sub> P25 Degussa .....	75
7.4.	Espectros de absorção obtidos no período de adsorção do fenol .....	79
7.5.	Espectros de absorção do período de fotodegradação do fenol.....	90
7.5.1.	1ª Fase.....	90
7.5.2.	2ª Fase.....	98
7.6.	Representação gráfica das velocidades iniciais da fotodegradação do fenol .....	103

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquema simplificado do mecanismo de fotodegradação do fenol.[9].....	3
Figura 1.2. Esquematisação do mecanismo de fotoactivação de uma partícula de TiO <sub>2</sub> . [12].....	8
Figura 1.3. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) Anatase e (b) Rutilo.[28].....	11
Figura 1.4. Espectros de absorção da solução onde está presente, 1) o composto A, 2) o composto B e 3) a mistura de A e B.....	15
Figura 1.5. Resultados obtidos com decomposição espectral em UV e HPLC.[9].....	17
Figura 1.6. Reactor tubular solar.[43].....	18
Figura 3.1. Espectros de absorção obtidos com o carvão activado Q, sem o período da pré-adsorção do fenol na superfície do carvão activado, a) durante a irradiação com uma lâmpada UV com intensidade de 450 W; b) no escuro. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> .....	33
Figura 3.2. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	34
Figura 3.3. Remoção de fenol durante o período de adsorção no escuro e sob agitação, utilizando diferentes concentrações de carvão activado. a) Carvão activado Q; b) Carvão activado Q-Ti; c) Carvão activado FY; d) Carvão activado FY-Ti; e) Carvão activado BKK; f) Carvão activado BK-Ti; g) Carvão activado Q-Fe-Ti; h) Carvão activado Q-Fe-Ti 600. ....	37
Figura 3.4. Taxa de remoção do fenol durante o período de adsorção, no escuro e sob agitação para as diferentes amostras de carvão activado. Concentrações de carvão activado: ■ 0,4 g.L <sup>-1</sup> ; ■ 0,8 g.L <sup>-1</sup> e ■ 2 g.L <sup>-1</sup> . ....	37
Figura 3.5. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com TiO <sub>2</sub> P25 Degussa, no escuro e sob agitação. a) Concentração TiO <sub>2</sub> P25 Degussa = 0,032 g.L <sup>-1</sup> (8% m/m de 0,4 g.L <sup>-1</sup> de carvão activado); b) Concentração TiO <sub>2</sub> P25 Degussa = 0,064 g.L <sup>-1</sup> (8% m/m de 0,8 g.L <sup>-1</sup> de carvão activado).....	39
Figura 3.6. a) Espectros de absorção obtidos durante a fotólise do fenol. Intensidade da lâmpada: 450 W; b) Absorvância observada a 270 nm ao longo do tempo de irradiação; c) Espectros de absorção obtidos para a amostra mantida no escuro. .	41
Figura 3.7. Valores de $\epsilon$ obtidos experimentalmente para uma solução de catecol com a concentração de 6,7x10 <sup>-5</sup> M. ....	43
Figura 3.8. Valores de $\epsilon$ obtidos experimentalmente para uma solução de hidroquinona com a concentração de 1,1x10 <sup>-4</sup> M. ....	43
Figura 3.9. Valores de $\epsilon$ obtidos experimentalmente para uma solução de quinona com a concentração de 1,4x10 <sup>-4</sup> M. ....	44

Figura 3.10. Resultado do ajuste efectuado, a) ao fim de 20min; b) ao fim de 100min.....	45
Figura 3.11. Remoção de fenol em solução e formação de intermediários por fotólise a 270 nm. Intensidade da lâmpada UV 450 W. ....	46
Figura 3.12. Remoção de fenol em solução durante o período de fotólise. Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	47
Figura 3.13. a) Espectros de absorção obtidos durante a fotodegradação do fenol na 1ª fase, utilizando o carvão activado Q-Ti. Concentração de Q-Ti: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W. b) Absorvância ao longo do tempo de irradiação para um comprimento de onda de 270 nm. ....	48
Figura 3.14. a) Remoção de fenol em solução e b) Formação de intermediários no período de fotodegradação aplicando o método de decomposição espectral. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450W. ....	49
Figura 3.15. Remoção de fenol por fotodegradação utilizando carvão activado Q-Ti. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	50
Figura 3.16. Espectros de absorção obtidos ao longo da fotodegradação do fenol na 1ª fase a 270 nm, utilizando amostras de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa. Concentração de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa: 0,064 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	51
Figura 3.17. Remoção de fenol em solução por fotodegradação heterogénea com TiO <sub>2</sub> P25 Degussa. Concentração de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa: 0,064 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	52
Figura 3.18. Taxas de degradação do fenol na 1ª fase, utilizando o carvão activado Q-Ti e o carvão activado FY-Ti. Concentração de carvões: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W. ....	53
Figura 3.19. Taxas de degradação do fenol na 2ª fase, utilizando o carvão activado Q-Ti e o carvão activado FY-Ti. Concentração de carvões: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 150 W. ....	54
Figura 3.20. Taxa de degradação de fenol durante a fotólise. Resultados obtidos na primeira fase, com uma irradiação a 270 nm, utilizando a lâmpada UV de 450 W e na segunda fase, com uma irradiação a 270 nm, utilizando a lâmpada UV de 150 W. ....	56
Figura 3.21. a) Taxa de degradação do fenol ao longo do tempo irradiação utilizando os carvões Q e Q-Ti. B) Taxa de degradação do fenol no início da irradiação utilizando os carvões Q e Q-Ti. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	57
Figura 3.22. Taxa de degradação de fenol por fotocatalise heterogénea com TiO <sub>2</sub> . Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	58

Figura 3.23. Taxa de degradação de fenol por fotocatalise heterogénea com TiO <sub>2</sub> . Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 450 W. ....	58
Figura 3.24. Taxa de degradação de fenol. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 150 W. ....	59
Figura 3.25. Taxa de degradação no processo de fotocatalise heterogénea, na presença de TiO <sub>2</sub> . Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 150 W. ....	60
Figura 3.26. Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol por fotólise e por fotocatalise heterogénea com os carvões Q e Q-Ti. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada UV: 150 W. ....	61
Figura 7.1. Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K. ....	72
Figura 7.2. Espectro de absorção UV/VIS do fenol. Log ε <sub>max</sub> (270 nm) = 3,302 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> . ....	73
Figura 7.3. Espectro de absorção UV/VIS do catecol. Log ε <sub>max</sub> (277 nm) = 3,399 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ....	73
Figura 7.4. Espectro de absorção UV/VIS da hidroquinona. Log ε <sub>max</sub> (300 nm) = 3,33 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> . ....	74
Figura 7.5. Espectro de absorção UV/VIS da quinona. Log ε <sub>max</sub> (247 nm) = 4,07 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> . ..	74
Figura 7.6. Espectro de absorção do carvão activado Q sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	75
Figura 7.7. Espectro de absorção do carvão activado Q-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	75
Figura 7.8. Espectro de absorção do carvão activado FY sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	76
Figura 7.9. Espectro de absorção do carvão activado FY-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	76
Figura 7.10. Espectro de absorção do carvão activado BKK, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ..	77
Figura 7.11. Espectro de absorção do carvão activado BK-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	77
Figura 7.12. Espectro de absorção do carvão activado Q-Fe-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	78
Figura 7.13. Espectro de absorção do carvão activado Q-Fe-Ti 600, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	78
Figura 7.14. Espectro de absorção do TiO <sub>2</sub> P25 Degussa, numa concentração de 0,8 g.L <sup>-1</sup> . ....	79
Figura 7.15. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . ....	79
Figura 7.16. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> . ....	80

Figura 7.17. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . .....	80
Figura 7.18. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . .....	81
Figura 7.19. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> . .....	81
Figura 7.20. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . .....	82
Figura 7.21. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . .....	82
Figura 7.22. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> . .....	83
Figura 7.23. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . .....	83
Figura 7.24. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . .....	84
Figura 7.25. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> . .....	84
Figura 7.26. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BKK, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . .....	85
Figura 7.27. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BKK, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . .....	85
Figura 7.28. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BKK, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> . .....	86

Figura 7.29. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BK-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> .....	86
Figura 7.30. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BK-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> .....	87
Figura 7.31. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BK-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L <sup>-1</sup> . .....	87
Figura 7.32. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> .....	88
Figura 7.33. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> .....	88
Figura 7.34. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe 600, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> .....	89
Figura 7.35. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe 600, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> .....	89
Figura 7.36. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W.....	90
Figura 7.37. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W.....	90
Figura 7.38. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W.....	91
Figura 7.39. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W.....	91
Figura 7.40. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . Intensidade da lâmpada: 450 W.....	92

- Figura 7.41. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 92
- Figura 7.42. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 93
- Figura 7.43. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BKK, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 93
- Figura 7.44. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BKK, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 94
- Figura 7.45. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BK-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 94
- Figura 7.46. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BK-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 95
- Figura 7.47. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 95
- Figura 7.48. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 96
- Figura 7.49. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti 600, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 96
- Figura 7.50. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti 600, e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 97
- Figura 7.51. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, sob agitação. Concentração TiO<sub>2</sub> P25 Degussa: 0,032 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W..... 97
- Figura 7.52. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotólise do fenol. Intensidade da lâmpada: 150 W..... 98

<b>Figura 7.53. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 7.54. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 7.55. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 7.56. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 7.57. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BKK, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 7.58. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BK-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 7.59. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 7.60. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti 600, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 7.61. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, sob agitação. Concentração de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa: 0,064 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 7.62. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + carvão activado FY (0,8 g.L<sup>-1</sup>); (●) UV + carvão activado FY-Ti (0,8 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W. ....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 7.63. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + carvão activado BKK (0,8 g.L<sup>-1</sup>); (●) UV + carvão activado BK-Ti (0,8 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 7.64. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + carvão activado Q-Fe-Ti (0,8 g.L<sup>-1</sup>); (●) UV + carvão activado Q-Fe-Ti 600 (0,8 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W.....</b>	<b>104</b>

**Figura 7.65. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV +TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (0,064 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W..... 104**

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Algumas propriedades físico-químicas do fenol. [2].....	2
Tabela 1.2. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.[3] .....	6
Tabela 1.3. Energia de hiato e o correspondente comprimento de onda de radiação para a excitação de vários semicondutores.[14].....	10
Tabela 1.4. Absortividades molares do fenol e dos principais intermediários da fotodegradação do fenol (Fonte: NIST) .....	16
Tabela 2.1. Identificação das amostras de carvões activados .....	23
Tabela 2.2. Absorvância da solução 1,03x10 <sup>-3</sup> M após esta atingir o equilíbrio de adsorção. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L <sup>-1</sup> . .....	27
Tabela 3.1. Propriedades texturais dos carvões activados em estudo .....	31
Tabela 3.2 pH <sub>PZC</sub> e Análise elementar das amostras de carvão activado .....	32
Tabela 3.3. Absorvâncias obtidas no final do período de adsorção considerado e ao fim de 24h, altura em que a mistura atinge o equilíbrio de adsorção.....	35
Tabela 3.4. Velocidades iniciais da fotodegradação do fenol.....	61

## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento do tema da presente dissertação de mestrado e objectivos

A recirculação de material pela superfície da Terra manteve-se inalterada por milhões de anos. Cada elemento ou composto químico tem um ciclo bem definido de acordo com suas propriedades físico-químicas. Esta reciclagem contínua de elementos como o carbono, o azoto, o oxigénio e outros tem permitido a manutenção da vida ao longo dos anos.[1]

No entanto, a actividade humana, principalmente a partir da revolução industrial, tem interferido nestes ciclos naturais e as consequências têm sido nefastas.[1]

Uma das consequências do avanço tecnológico é a produção de resíduos que afectam a atmosfera, o solo e as águas naturais.

Com a agravante da quantidade de água para satisfazer as necessidades humanas ser cada vez menor, a crescente contaminação das águas naturais é um dos maiores problemas da sociedade moderna, pois esta é essencial à vida e às actividades domésticas, agrícolas e industriais.

Ao longo das últimas décadas, têm sido desenvolvidos novos métodos que permitem remover ou reduzir significativamente os poluentes tóxicos de águas residuais.[2, 3, 4, 5]

Cada vez mais, a procura centra-se em métodos que sejam viáveis quer ao nível da eficiência, quer ao nível de gasto energético. Além disso, a legislação impõe critérios cada vez mais rigorosos nos limites de descargas em meios aquáticos.[2]

Portanto, a implementação de novos métodos de tratamento de águas residuais é uma etapa necessária para a protecção do ambiente e para promover uma gestão sustentável dos meios hídricos.

Assim sendo, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos de modo a estudar a viabilidade do uso de radiação ultravioleta na degradação de compostos orgânicos tóxicos em águas residuais, e mais recentemente, o uso da radiação solar de modo a tornar o processo mais económico.[6]

O objectivo principal da presente dissertação consiste em estudar a eficiência do uso do dióxido de titânio impregnado em carvão activado na fotodegradação de fenol, num sistema de fotocatalise heterogénea utilizando a radiação ultravioleta.

Com este estudo, pretende-se também usar a análise espectral com recurso à decomposição espectral para a análise de dados em alternativa ao uso de HPLC, uma vez que este estudo é apenas qualitativo e não quantitativo.

## 1.2. Fenol e intermediários da fotodegradação do fenol

Os processos industriais originam uma grande variedade de compostos que podem poluir o ar e a água, provocando um impacto indesejável nos ecossistemas e nos humanos devido às suas propriedades tóxicas, cancerígenas e mutagénicas.[2,7]

O fenol é um dos compostos persistentes em meios aquáticos poluídos e apresenta uma elevada toxicidade, mesmo em concentrações reduzidas. Além disso, a sua presença em águas residuais pode levar à formação de produtos de oxidação igualmente tóxicos (hidroquinona, catecol, quinona, entre outros).[2]

Por estas razões, a *Environmental Protection Agency* (EPA) determinou que a concentração máxima de fenol em meios aquáticos deverá ser 1 ppb. No entanto, de acordo com as recomendações da União Europeia, os limites da concentração de fenol em água potável e mineral e em efluentes deverão ser 0,5 µg.l<sup>-1</sup> (0,5 ppb) e 0,5 mg.l<sup>-1</sup> (0,5 ppm), respectivamente.[2]

O fenol é também designado por ácido fénico ou hidroxibenzeno. É um composto aromático que à temperatura e pressão ambiente se apresenta como um sólido cristalino higroscópico. Algumas das propriedades físico-químicas do fenol são indicadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Algumas propriedades físico-químicas do fenol. [2]

Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Estrutura	
Nome IUPAC	Hidroxibenzeno
Número CAS	108-95-2
Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	94,11
Peso específico (g.cm <sup>-1</sup> )	1,07
Ponto de ebulição (°C)	181,55
Ponto de fusão (°C)	40,89
Solubilidade em água	9,3 g fenol/100 ml água
pK <sub>a</sub>	9,89
Limite de inflamabilidade (vol%)	Inferior: 1,7 / Superior: 8,6
Temperatura de auto-ignição (°C)	715

Actualmente, a quantidade de fenol produzido é aproximadamente de 6 milhões de toneladas por ano em todo o mundo e esta quantidade tende a aumentar.[2]

O fenol está presente em efluentes de várias indústrias, como refinarias (6-500 mg.l<sup>-1</sup>), processamento de carvão (9-6800 mg.l<sup>-1</sup>), manufactura de petroquímicos (2,8-1220 mg.l<sup>-1</sup>), indústria de papel, vestuário e tintas (0,1-1600 mg.l<sup>-1</sup>) e ainda em restauração (28-3900 mg.l<sup>-1</sup>), entre outras.[2,7] Portanto, para estes sectores seguirem a legislação, devem incluir nas suas estações de tratamento de águas residuais métodos para a remoção do fenol.

Durante a fotodegradação do fenol muitos intermediários são formados até à completa mineralização.[8] Os radicais livres OH<sup>•</sup> formados durante o processo atacam o anel aromático do fenol convertendo-o em catecol, hidroquinona e quinona.[9] Os anéis destes aromáticos são depois quebrados, formando-se ácido mucónico, ácido fumárico, ácido oxálico e ácido fórmico, que são depois convertidos finalmente a CO<sub>2</sub>. [8]

A Figura 1.1 ilustra um esquema simplificado do mecanismo de fotodegradação do fenol e a consecutiva formação de intermediários. O esquema foi sugerido por Roig et al [9] contudo o mecanismo completo para a fotodegradação do fenol é ainda desconhecido.

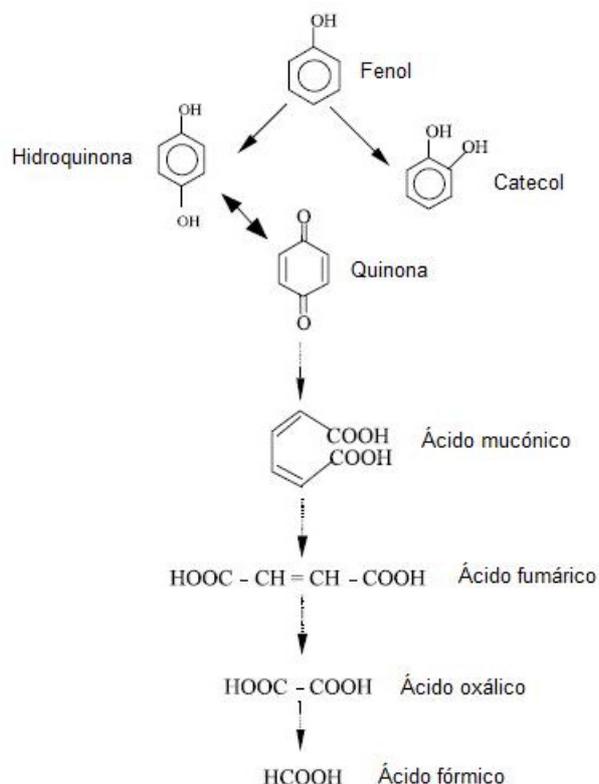


Figura 1.1. Esquema simplificado do mecanismo de fotodegradação do fenol.[9]

### 1.3. Processos Oxidativos Avançados

Os processos convencionais como a adsorção em carvão activado, oxidação química e tratamento biológico mostram ser eficazes na remoção de fenol de águas residuais.[7,8] Contudo, a adsorção em carvão activado apenas transfere o poluente orgânico da água para uma outra fase, o que requer uma segunda etapa de tratamento.[10] Os outros processos não são economicamente sustentáveis e requerem um maior controlo das condições operatórias.[7]

Os processos oxidativos avançados (POA) surgiram da necessidade de desenvolver métodos que permitissem a eliminação de poluentes orgânicos tóxicos e bio-resistentes de efluentes aquosos transformando-os em espécies não tóxicas.[7,10] A oxidação química provocada pela presença de radicais livres, OH<sup>•</sup> (E<sub>0</sub>=2,80V [3]) é uma tecnologia limpa, capaz de reduzir moléculas orgânicas complexas a moléculas mais simples ou até mesmo mineralizar essas moléculas a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.[11] Esta é a grande vantagem deste processo.

Outras vantagens incluem:

- Eficiência para uma vasta gama de compostos e concentrações (os radicais livres OH<sup>•</sup> são espécies não selectivas);
- Realização à temperatura e pressão ambiente;
- Requerem pouca manutenção e exigências operacionais;
- Não requer uma segunda etapa de tratamento;
- Combinação com o poder de adsorção do carvão activado e processos biológicos, diminuindo o custo total.

Alguns destes processos oxidativos implicam a absorção de luz UV. Quando uma molécula absorve luz UV, dá-se a transição de um electrão para uma orbital de energia mais elevada. Esta transição tem como consequência:

- A facilidade de retirar o electrão promovido (maior potencial de oxidação);
- Tornar a lacuna que se criou na orbital de menor energia mais favorável à captação de um electrão do meio (maior potencial de redução).

Portanto, as espécies excitadas por radiação UV, que compreende a gama de energia de comprimentos de onda inferiores a 400 nm, tornam-se melhores redutores e melhores oxidantes,[12] com um acréscimo superior a 2 V nos potenciais de oxidação e redução.

Os poluentes orgânicos presentes no meio aquático podem também absorver luz e transformarem-se em novas espécies moleculares. Neste caso, está presente o processo de fotólise.

A fotodegradação pode ser directa (fotólise), processo que ocorre pela absorção directa do fóton de luz pelo composto tóxico, originando uma molécula excitada. Ou pode ser indirecta, onde a reacção é iniciada através da absorção de um fóton por uma outra espécie catalítica presente em solução, e nesse caso, o processo designa-se por fotocatalise.

A esquematização das reacções para cada caso é a seguinte:

Fotodegradação directa (Fotólise):



Fotodegradação indirecta (Fotocatalise):



Em que RX é o composto poluente; S é um fotosensibilizador e as espécies RX\* e S\* representam os respectivos estados electrónicos excitados.

Embora a foto-oxidação de compostos orgânicos seja termodinamicamente favorável, a oxidação completa é muito lenta e o uso de catalisadores (p. semicondutores) torna-se necessário para tornar o processo mais eficiente.

Na fotocatalise homogénea, a solução aquosa e o fotocatalisador estão na mesma fase, geralmente em solução. É o caso da associação de luz UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabela 1.2). Na fotocatalise heterogénea a solução e o fotocatalisador estão em fases distintas, normalmente em sistemas líquido-sólido (p. suspensão de nanopartículas de catalisador).

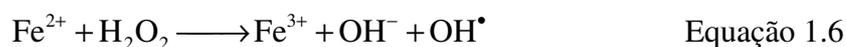
A principal limitação dos POA com radiação UV é que em geral os efluentes são meios opacos que podem ainda conter sólidos de diversos tamanhos em suspensão, o que dificulta a propagação de luz no meio aquoso e consequentemente a formação de radicais livres OH<sup>•</sup>. [11]

Tabela 1.2. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.[3]

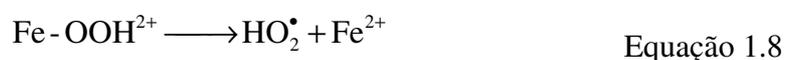
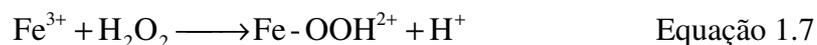
Sistema	Sem irradiação	Com irradiação
<b>Homogéneo</b>		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
		O <sub>3</sub> /UV
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Foto-Fenton)
<b>Heterogéneo</b>		Semicondutor/UV
		Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV

Um dos processos de oxidação avançados mais estudado é o processo Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que se baseia na decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido.

A pH baixo, a combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com Fe<sup>2+</sup> promove a formação de radicais hidroxilo, OH<sup>•</sup>, de acordo com a Equação 1.6.[2,4]



O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode decompor-se também pela presença de Fe<sup>3+</sup>, o que permite a formação de Fe<sup>2+</sup> e consequentemente de mais radicais livres, dando continuidade ao processo (Equação 1.7 e 1.8).[4]



Foi demonstrado que o processo Fenton é capaz de degradar compostos como o fenol e nitrobenzeno e herbicidas em meio aquoso. No entanto este processo requer grandes quantidades de Fe<sup>2+</sup>. [4]

Quando os iões Fe<sup>3+</sup> são adicionados ao processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, o processo passa a designar-se por foto-fenton. A pH 3, é formado o complexo Fe(OH)<sup>2+</sup> que é sujeito à decomposição por luz UV (Equação 1.9a e 1.9b).[4]



Na última década, o uso de semicondutores, com energia de hiato entre as bandas de condução e valência elevada, como o TiO<sub>2</sub>, permitiu verificar que a fotocatalise oxidativa é possível sem recurso à adição de peróxido de hidrogénio, por formação de radicais hidroxilo através da oxidação da água e redução do oxigénio.[7]

A fotocatalise mediada por semicondutores apresenta uma boa alternativa para o tratamento de águas residuais devido à sua capacidade na degradação de um amplo conjunto de compostos orgânicos e inorgânicos à temperatura e pressão ambiente, sem a formação de subprodutos tóxicos.[7,11]

Os fotocatalisadores mais usados são o TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CdS e SnO<sub>2</sub>, no entanto, sob irradiação UV, usa-se geralmente o TiO<sub>2</sub>. [7]

#### 1.4. A reacção fotocatalítica e o passo inicial

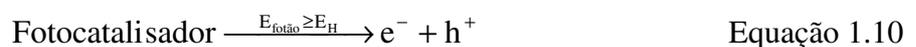
Para que a reacção fotocatalítica se inicie existem três componentes que têm de estar presentes: um fotão de comprimento de onda apropriado; uma superfície catalítica, que usualmente consiste num semicondutor e um agente oxidante, que geralmente é o O<sub>2</sub>.

Os fotões absorvidos não devem ser considerados reagentes, apesar de a sua presença ser fundamental para que a reacção ocorra.[13]

O processo fotocatalítico é iniciado quando um fotão com energia igual ou superior à energia de hiato (E<sub>H</sub>) do fotocatalisador atinge a superfície do mesmo, ocorrendo a excitação electrónica.[12,14]

A E<sub>H</sub> é definida como a diferença entre a energia da banda de condução e da banda de valência do fotocatalisador, na ordem de poucos eV.

Sob irradiação, a excitação electrónica resulta na formação de electrões móveis (e<sup>-</sup>) na banda de condução de alta energia (E<sub>BC</sub>) e lacunas (h<sup>+</sup>) na banda de valência de baixa energia (E<sub>BV</sub>) do catalisador (Equação 1.10), como se pode verificar pela esquematização da Figura 1.2.[14]



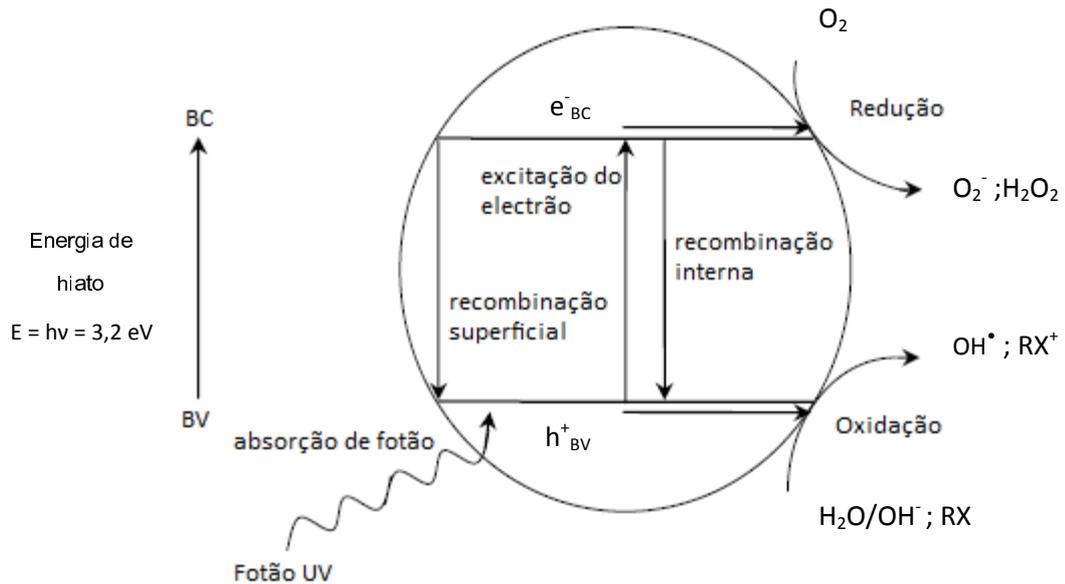


Figura 1.2. Esquemática do mecanismo de fotoativação de uma partícula de TiO<sub>2</sub>. [12]

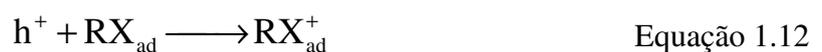
A reacção fotocatalítica procede através de uma série de passos. Uma vez gerado o par electrão/lacuna ( $e^-/h^+$ ), estas cargas podem migrar para a superfície da partícula onde ocorrem as reacções de oxidação e redução. [14]

No entanto, existe um processo competitivo, que consiste na recombinação do par electrão-lacuna (o inverso da Equação 1.10) e que resulta na diminuição da eficiência do processo. Esta recombinação pode ser considerada como um dos factores limitantes da eficiência do processo fotocatalítico. [14,15]

A reacção fotocatalítica pode ser representada pelos seguintes passos, utilizando como fotocatalisador, o TiO<sub>2</sub>. [14, 15, 16, 17] A partícula excitada de TiO<sub>2</sub> origina um electrão móvel e uma lacuna:



O poluente orgânico ( $\text{RX}_{\text{ad}}$ ), a água ou o ião  $\text{OH}^-$  adsorvidos à superfície do fotocatalisador doarão um electrão à lacuna:



O O<sub>2</sub> molecular actua como aceitador dos electrões promovidos para a banda de condução:



e os aniões O<sub>2</sub><sup>-</sup> formados podem ainda reagir da seguinte forma:



A fotoconversão do peróxido de hidrogénio permite a formação de mais radicais livres OH<sup>•</sup>.



Finalmente, os radicais livres oxidam o poluente orgânico adsorvido (RX<sub>ad</sub>) sobre a superfície da partícula de TiO<sub>2</sub>.



Os radicais livres podem ainda ser desorvidos da superfície do TiO<sub>2</sub>, oxidando o poluente orgânico que se encontra em solução.



Estes radicais livres OH<sup>•</sup> são espécies muito reactivas e as moléculas do poluente vão sendo progressivamente oxidadas até à mineralização e à consequente formação de dióxido de carbono e água.[10,11,18]

O mecanismo da oxidação indirecta é suportado pela presença de intermediários de estruturas hidroxiladas durante a degradação fotocatalítica de aromáticos. Estudos anteriores confirmam a existência de radicais livres OH<sup>•</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em soluções aquosas com TiO<sub>2</sub>. [17]

### 1.5. Fotocatalisador

O sucesso do processo fotocatalítico depende da eficiência do fotocatalisador, da fonte de iluminação e das condições do meio reaccional.

O fotocatalisador é definido como uma substância que após activação pela absorção de um fóton, permite aumentar a velocidade reaccional sem ser consumido.[19]

No caso da fotocatalise heterogénea com partículas em suspensão, a actividade do fotocatalisador é influenciada pela sua estrutura, tamanho de partícula, propriedades superficiais, preparação/síntese, activação espectral, resistência mecânica, entre outros.[20] Estudos anteriores revelam que se um fotocatalisador tem uma elevada actividade para a fotodegradação de um composto, pode não ter a melhor performance para um outro composto.[21]

Os óxidos de metais semicondutores têm sido considerados os melhores fotocatalisadores para a degradação de compostos, devido à sua resistência à fotocorrosão e à elevada energia do hiato.[22] A Tabela 1.3 indica a energia de hiato e o respectivo comprimento de onda necessário para a excitação de vários semicondutores.

Tabela 1.3. Energia de hiato e o correspondente comprimento de onda de radiação para a excitação de vários semicondutores.[14]

Semicondutor	Energia de hiato (eV)	Comprimento de onda (nm)
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3,0	413
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2	388
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	335
CdS	2,4	516
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	539
WO <sub>3</sub>	2,8	443

O dióxido de titânio (também designado por titânio anidrido, acido titânio anidrido, óxido de titânio, titânio branco ou titania) é um pó, e quando puro, apresenta uma cor branca. É usado como pigmento branco em tintas, papel, borracha, plásticos e cosméticos.

Como fotocatalisador é muito utilizado quer em laboratório, quer em instalações piloto pois é barato, tem uma boa estabilidade térmica, é química e biologicamente inerte, não é tóxico e é capaz de promover a oxidação de compostos orgânicos e ainda a inactivação de microrganismos.[10,23]

A preparação do TiO<sub>2</sub> é feita a partir de ilmenite e rutilo e o produto resultante pode estar sob duas formas cristalinas, anatase ou rutilo. Quando a ilmenite é tratada com ácido sulfúrico o produto resultante é o TiO<sub>2</sub> sob a forma anatase. No caso do rutilo, este pode ser clorado, e o tetracloreto de titânio é convertido para a forma de rutilo sob oxidação em fase vapor.[25]

A forma cristalina anatase (Figura 1.3.a) é a estrutura mais comum do TiO<sub>2</sub> e quando usada em processos fotocatalíticos, apresenta uma maior actividade fotocatalítica que a forma rutilo, (Figura 1.3. b).[11,23,26] Além disso, na forma anatase ocorre uma menor recombinação do e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (condição favorável ao processo de fotocatalise heterogénea).[27]

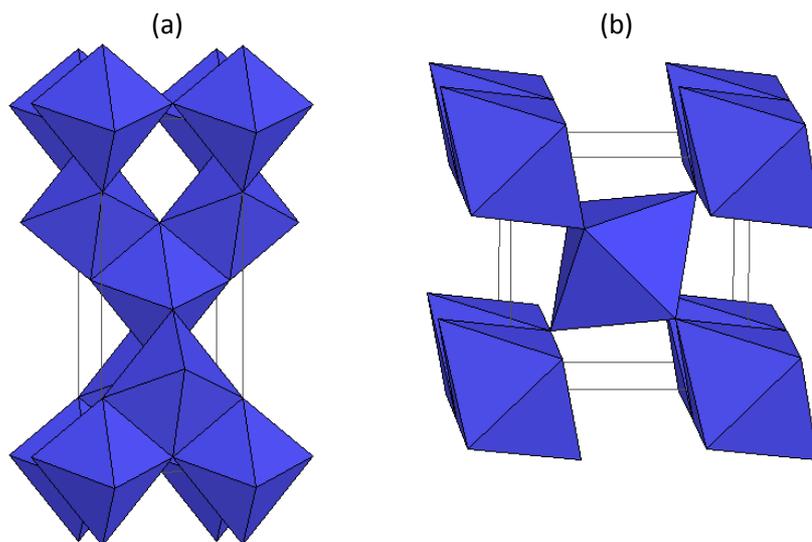


Figura 1.3. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) Anatase e (b) Rutilo.[28]

Os fotões com comprimento de onda inferiores a 388 nm podem excitar o TiO<sub>2</sub>. Em condições similares, a forma cristalina anatase tem maior energia de hiato que a forma rutilo, 3,2eV e 3,0eV, respectivamente.[29,30]

Em estudos recentes têm sido adicionados metais às partículas de TiO<sub>2</sub>, que aumentam a actividade do TiO<sub>2</sub> na fotodegradação de outros compostos orgânicos. Um exemplo é o caso do óxido de vanádio que juntamente com o TiO<sub>2</sub> tem sido usado para a fotodegradação de tolueno e xileno.[14]

Alguns autores [11,27,33] têm mostrado que o TiO<sub>2</sub> em carvão activado tem uma excelente actividade para compostos azotados devido à combinação da actividade do TiO<sub>2</sub> com adsorção do carvão activado. Estes autores mostraram ainda que a adição de óxidos de metal, tal como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NiO às amostras de TiO<sub>2</sub>-carvão activado aumentam significativamente a sua actividade.[14]

A incorporação de TiO<sub>2</sub> em carvão activado permite:[34]

- Uma fácil recuperação de TiO<sub>2</sub> do meio aquoso;
- Que o poluente adsorvido à superfície do carvão activado tenha um maior contacto com as partículas de TiO<sub>2</sub>, sendo mais facilmente oxidado;
- A adsorção dos intermediários na superfície do carvão e a posterior oxidação;
- Um aumento da área disponível para adsorção em relação ao TiO<sub>2</sub>[23];
- Uma modificação estrutural do TiO<sub>2</sub> que melhora o processo de fotodegradação (a fase rutilo passa à fase anatase provocada pela elevadas temperaturas de impregnação).[11,23]

Contudo, a incorporação de TiO<sub>2</sub> em CA resulta na diminuição na área específica do CA, que se deve possivelmente à deposição das partículas de TiO<sub>2</sub> à entrada dos poros.[23,27,35]

## 1.6. Rendimento quântico

Geralmente em fotoquímica é utilizado um parâmetro que permite medir a eficiência do processo fotoquímico, independentemente da intensidade de radiação utilizada, o rendimento quântico.[36]

O rendimento quântico é a razão entre a quantidade de produtos formados e a quantidade moléculas de reagente excitadas, isto é, que absorveram os fotões de luz (Equação 1.21).



Assim, o rendimento quântico ( $\Phi$ ) para a produção de B será definido pela Equação 1.22.[36,37]

$$\Phi = \frac{\text{Número de moléculas de A que reagiram ou número de moléculas de produto B formado}}{\text{Número de fótons de luz adsorvidos}} \quad \text{Equação 1.22}$$

A energia emitida pela fonte de luz ( $I_0$ ) pode ser absorvida ( $I_a$ ) ou transmitida pela solução ( $I$ ), logo a quantidade de fótons absorvidos será  $I_0 - I$ . Pela Lei de Lambert-Beer,  $I = I_0 \cdot 10^{-A}$  e o rendimento quântico passa a ser expresso pela Equação 1.23.

$$\Phi = \frac{n'_r}{I_0(1 - 10^{-A})} \quad \text{Equação 1.23}$$

Em que  $\Phi$  é o rendimento quântico;  $n'_r$  é quantidade de poluente orgânico que reagiu (mol);  $I_0$  é o fluxo fotónico emitido pela fonte de luz ( $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e  $A$  é a absorvância da solução.

O termo  $\Phi \cdot I_0$  permite comparar eficiências em condições de luminosidade diferentes. O valor de  $I_0$  é geralmente obtido por actinometria, utilizando por exemplo o actinometro de ferrioxalato.[39] Os actinometros devem ser termicamente estáveis e permitir a reprodutibilidade de resultados para um determinado intervalo de comprimentos de onda.

A conversão de A a B requer que a molécula A absorva um fóton de luz. Se cada molécula de A ao absorver um fóton de luz der origem a B, então  $\Phi=1$  e a conversão será 100% eficiente. Contudo, se algumas moléculas de A excitadas passarem ao estado fundamental, ocorrendo libertação de energia, e consequentemente sem ocorrer a formação do produto B, o rendimento quântico será menor que um.[36]

Numa solução irradiada ocorrem sempre em simultâneo os processos de fotólise e fotocatalise heterogénea. O rendimento quântico observado irá depender da luz que é absorvida pela molécula e pelo semiconductor, respectivamente. Portanto, quando é analisado o rendimento quântico global, é importante ter como referência o rendimento quântico do processo de fotólise para analisar a influência da presença do semiconductor.

## 1.7. Cinética da reacção fotocatalítica

As reacções fotocatalíticas em meio heterogéneo dependem da pré-adsorção do substrato (em solução) à superfície de um dado fotocatalisador (sólido em suspensão).

Consequentemente, a cinética das reacções fotocatalíticas, que ocorrem na interface sólido-líquido, pode ser descrita segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).[15,34]

O modelo assume que, para o equilíbrio,[41] o número de sítios activos para adsorção é fixo; cada sítio activo da superfície só pode adsorver uma molécula, formando-se uma monocamada; todos os sítios activos têm a mesma afinidade pelo soluto; não ocorrem interacções entre moléculas adsorvidas adjacentes; a adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios activos e independente da presença ou não de espécies adsorvidas na vizinhança, ou seja, da quantidade adsorvida; a velocidade de adsorção superficial do substrato é maior que a velocidade de qualquer reacção química subsequente e a adsorção é um fenómeno reversível. Com essas suposições, a fracção da superfície coberta,  $\theta$ , está relacionada com a concentração do poluente orgânico, C através da Equação 1.24, sendo  $K_{ad}$  a constante de equilíbrio de adsorção (L.mol<sup>-1</sup>) e  $k_r$  a constante da reacção intrínseca (mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).[22]

$$\theta = \frac{K_{ad}C}{1 + K_{ad}C} \quad \text{Equação 1.24}$$

A velocidade de formação dos produtos pode ser descrita pela cinética de Langmuir-Hinshelwood, através da Equação 1.25.[15]

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta = \frac{k_r K_{ad}C}{1 + K_{ad}C} \quad \text{Equação 1.25}$$

Em que r é a velocidade da reacção de fotodegradação do composto orgânico (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).

Para uma elevada concentração de poluente orgânico,  $K_{ad}C \gg 1$  e a Equação 1.25 indica que a reacção será de ordem zero. Por outro lado, para uma baixa concentração,  $K_{ad}C \ll 1$  e a reacção será de pseudo-primeira ordem relativamente ao composto a degradar.[10]

Na ausência de fotocatalisador, a fotodegradação do poluente obedece a uma cinética de ordem zero, enquanto na presença de fotocatalisador e em determinadas condições experimentais, a cinética será de pseudo-primeira ordem. Portanto, a adição de catalisador pode alterar a cinética de fotodegradação observada.

A constante de velocidade,  $k_r$  está relacionada com as condições de irradiação (intensidade de luz) e com o rendimento quântico da fotodegradação, que mede a eficiência da reacção fotoquímica (Equação 1.26).

$$k_r = \frac{\Phi \cdot I_0}{\theta} \quad \text{Equação 1.26}$$

Portanto, para um dado volume irradiado, a variação da concentração ao longo do tempo é obtido reorganizando a Equação 1.23 do rendimento quântico, obtendo-se a Equação 1.27.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{n'_r}{(1-10^{-A})\Delta t V} = \Phi \cdot I_0 \quad \text{Equação 1.27}$$

Assim,  $dC/dt$  corresponde a  $\Phi \cdot I_0$ , com  $I_0$  em  $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $\Phi$  adimensional. A Equação 1.27 pode ser expressa em  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$  multiplicando os termos pelo volume irradiado.

### 1.8. Análise Espectral da fotodegradação do fenol

Os espectros de absorção obtidos ao longo do tempo de fotodegradação podem, em princípio, ser usados para determinar a quantidade de poluente degradado, se este absorver luz na região UV/VIS.

Considerando que os espectros de absorção obtidos em cada intervalo de tempo resultam da soma dos espectros dos vários componentes (Figura 1.4), a propriedade aditiva da Lei de Lambert-Beer pode ser aplicada.

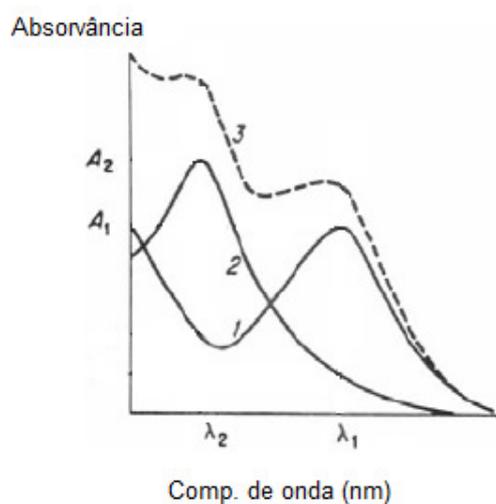


Figura 1.4. Espectros de absorção da solução onde está presente, 1) o composto A, 2) o composto B e 3) a mistura de A e B.

Assim, se houver  $n$  substâncias em solução que absorvam energia, a absorvância registada é dada pela Equação 1.28.

$$A = \varepsilon_1 \ell C_1 + \varepsilon_2 \ell C_2 + \dots + \varepsilon_n \ell C_n \quad \text{Equação 1.28}$$

Na fotodegradação do fenol vários intermediários vão sendo formados ao longo do processo e como é ilustrado na Figura 1.1, os primeiros compostos a formar-se são hidroquinona, catecol e quinona. Portanto, a absorção registada resulta da contribuição das absorções de todos estes compostos.

A capacidade de cada uma destas moléculas absorver irradiação no comprimento de onda correspondente ao máximo da banda de absorção, isto é, a absortividade molar máxima,  $\varepsilon_{\max}$  é indicada na Tabela 1.4. Os valores apresentados foram retirados dos gráficos em anexo (Anexo7.2), obtidos em *www.NIST.gov (chemistry handbook)*.

Pelos valores de  $\varepsilon_{\max}$ , verifica-se que a quinona tem uma capacidade de absorver luz cerca de 6 vezes superior à capacidade do fenol. Assim, numa solução que contenha estes dois componentes, haverá uma competição na absorção dos fotões, mesmo que a concentração de quinona seja inferior à concentração de fenol. Esta competição pela luz deve ser levada em conta na análise da velocidade de fotodegradação uma vez que a formação de produtos irá reduzir a quantidade de fotões disponíveis para o reagente e conseqüentemente a velocidade de degradação.

**Tabela 1.4. Absortividades molares do fenol e dos principais intermediários da fotodegradação do fenol (Fonte: NIST)**

Composto	$\lambda$ (nm)	$\varepsilon_{\max}$ (l. mol <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )
<b>Fenol</b>	270	2004,47
<b>Catecol</b>	277	2506,11
<b>Hidroquinona</b>	300	2137,96
<b>Quinona</b>	247	11748,98

A absorção de luz por outros componentes introduz também a necessidade de realizar decomposição espectral para aceder às contribuições individuais de cada componente e ao perfil de fotodegradação do fenol.

Num estudo anterior, a decomposição espectral foi utilizada para analisar a quantidade de fenol degradado, num sistema homogéneo com radiação ultravioleta [9] em comparação com

a análise cromatografia por HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Foi encontrada uma boa correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos de análise (Figura 1.5). Uma vez que a espectroscopia de absorção é uma técnica mais rápida, existe uma grande vantagem na sua utilização.

No entanto, em meios heterogéneos, em particular no uso de TiO<sub>2</sub> impregnado em CA, a partição selectiva dos componentes pode comprometer a utilização deste método de análise em sistemas de fotocatalise heterogénea.

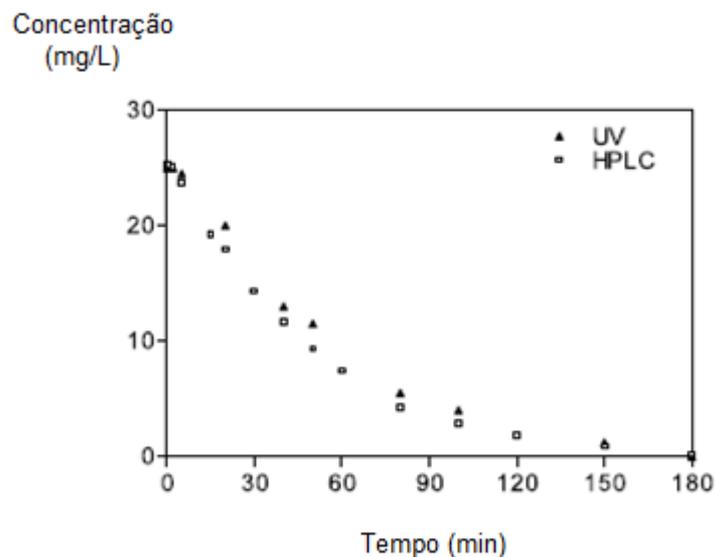


Figura 1.5. Resultados obtidos com decomposição espectral em UV e HPLC.[9]

### 1.9. Reactores fotocatalíticos

Existem várias configurações de reactores fotocatalíticos utilizadas no estudo da fotodegradação. Na escala laboratorial, são geralmente usados os reactores com agitação como os reactores de lamas onde as partículas do semiconductor podem ser separadas da fase fluida, no final do tratamento, através de filtração, centrifugação e floculação.

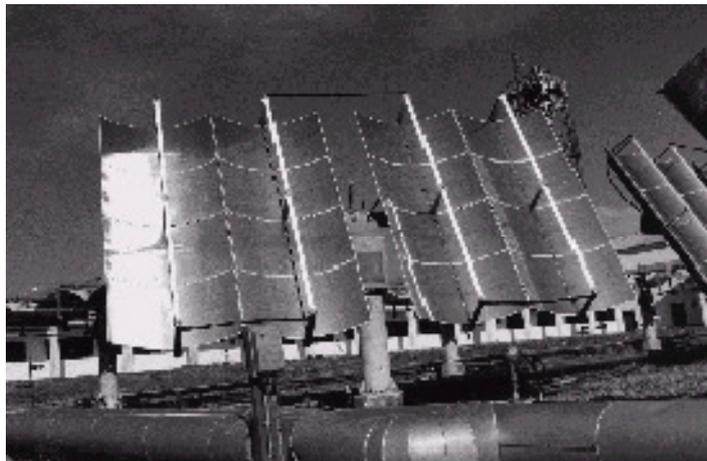
Uma configuração alternativa consiste nos reactores de leito fluidizado e de leito fixo com partículas imobilizadas ou com o uso de membranas cerâmicas com semicondutores.[17]

Um sistema utilizando o reactor de leito fixo permite o uso contínuo do fotocatalisador para o tratamento de efluentes, na fase líquida ou gasosa, eliminando a necessidade do processo de filtração associado à recuperação e regeneração do catalisador.

Nos reactores fotocatalíticos típicos de leito fixo, a parede do reactor é revestida com o fotocatalisador num suporte sólido. Contudo, estes reactores apresentam várias desvantagens, tal como a pequena proporção área/volume e ineficiência na absorção; espalhamento da luz [17] e limitações relacionadas com a transferência de massa na cinética de degradação.[42]

Quando é utilizada a luz solar, a existência de uma superfície reflectora permite um volume do reactor menor para uma mesma área de exposição solar.

O reactor tubular solar (Figura 1.6) sem reflector foi desenvolvido pela American Energies Technologies.[43]



**Figura 1.6. Reactor tubular solar.[43]**

A utilização de reactores fotocatalíticos ainda é um assunto sob intensa investigação pelo que existe uma grande variedade de reactores utilizados na literatura.[43,44]

Em estudos à escala laboratorial, nem sempre a configuração do reactor é analisada em relação ao seu impacto nos resultados de fotodegradação obtidos. As variações destes resultados relacionadas com a diferença de geometria, volume do reactor e com a potência da lâmpada utilizada e o seu efeito na eficiência de fotodegradação estão ainda por esclarecer.

Este assunto deverá ser um dos aspectos fundamentais a serem desenvolvidos para a aplicação eficiente e económica da fotocatalise no tratamento de efluentes industriais.

## **1.10. Parâmetros que afectam o processo de fotocatalise**

### **1.10.1. Efeito da massa de catalisador na degradação fotocatalítica**

Estudos anteriores [45] mostraram que a velocidade de reacção aumenta com um aumento da quantidade de catalisador, isto é, com densidade de partículas de fotocatalisador sujeitas à iluminação. No entanto, o excesso de partículas em suspensão pode limitar a penetração de luz e diminuir a eficiência do processo.[15]

A velocidade inicial da reacção ( $r_0$ ) aumenta proporcionalmente com a massa de fotocatalisador até um determinado ponto correspondente à completa absorção dos fotões.[46]

### **1.10.2. Efeito do pH na fotodegradação catalítica**

Uma vez que a foto-oxidação é acompanhada pela libertação de protões, a eficiência desta pode mudar com o pH, devido à protonação reversível da superfície do fotocatalisador.[44] No caso do TiO<sub>2</sub>, o efeito do pH na reacção fotocatalítica pode ser explicado principalmente, pela carga da superfície do TiO<sub>2</sub> (ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub> P-25,  $pH_{pcz} \sim 6$  [15]) e a constante de dissociação do substrato em questão.[47]

A separação do par electrão/lacuna e a formação de espécies oxidantes podem também afectar significativamente o valor do pH.

Em estudos anteriores verificou-se que a actividade do TiO<sub>2</sub> é maior em meios ácidos, preferencialmente a  $pH=5$ . A valores de pH elevados é favorecida a agregação e a capacidade de adsorção do TiO<sub>2</sub> diminui, tornando-se a reacção de fotodegradação mais lenta.[10]

### **1.10.3. Efeito da presença de agentes oxidantes na degradação fotocatalítica**

A adição de outras espécies oxidantes em suspensões contendo TiO<sub>2</sub>, tais como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e KBrO<sub>3</sub> é um procedimento conhecido, e em muitos casos, existe um aumento da velocidade de fotodegradação.[47]

O peróxido de hidrogénio possui duas funções diferentes no processo de degradação fotocatalítica. Por um lado, é um aceitador de electrões fotogerados na banda de condução e

assim promove a separação das cargas e por outro, também forma radicais OH<sup>•</sup>, conforme representado nas equações 1.29 e 1.30:



#### 1.10.4. Efeito da temperatura na degradação fotocatalítica

Reacções fotocatalíticas não são sensíveis a pequenas variações de temperatura. O comportamento de Arrhenius foi observado na fotodegradação do fenol e ácido salicílico. Na decomposição fotocatalisada do clorofórmio, por outro lado, foi observada uma dependência linear entre velocidade de reacção e a temperatura.[22]

Outros estudos [46] mostram que existe uma variação da velocidade inicial na fotodegradação do 4-clorofenol com a variação da temperatura, e que esta variação segue a Lei de Arrhenius. Contudo, a energia de activação aparente é muito pequena (5,5 kJ.mol<sup>-1</sup>), indicando que os passos de activação térmica são insignificantes.

#### 1.10.5. Efeito da adsorção na degradação fotocatalítica

Considerando que, a recombinação dos electrões fotogerados e lacunas é muito rápida, a transferência de electrões na interface é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou aceitante está pré-adsorvido antes da excitação. Tem sido sugerido que uma eficiente adsorção é um pré-requisito para a eficiência do processo de oxidação fotocatalisado com catalisadores heterogéneos.[22]

#### 1.10.6. Efeito da presença de aniões na degradação fotocatalítica

A presença de aniões pode causar uma redução na velocidade de oxidação de contaminantes do efluente.[48]

No caso dos iões Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, estes reagem com os radicais oxidantes (OX<sup>•</sup>) e h<sup>+</sup>, respectivamente, fazendo diminuir a eficiência do processo. As reacções são representadas equações 1.31 e 1.32:



## 2. Parte Experimental

### 2.1. Identificação das amostras de carvão activado com e sem dióxido de titânio

Os carvões utilizados neste estudo são amostras de carvões activados dispensados pelo Instituto Nacional del Carbon (Oviedo-Espanha). Os carvões Q, FY e BKK são amostras comerciais, enquanto os restantes carvões são sintetizados a partir dos carvões comerciais por impregnação de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e também de ferro (Fe<sup>3+</sup>).

De acordo com os dados fornecidos, a percentagem de TiO<sub>2</sub> nas amostras cedidas é de 8% em massa e o diâmetro das partículas dos carvões utilizados encontra-se no intervalo de 0.075-0.212 mm. A percentagem de Fe<sup>3+</sup> nas amostras é desconhecida.

Uma posterior análise de absorção atómica indicou que a percentagem de TiO<sub>2</sub> nas amostras dos carvões Q e BKK é de 4% e que no carvão FY é de 1,8%.

Os carvões contendo TiO<sub>2</sub> (Q-Ti; FY-Ti e BK-Ti) permitem estudar a actividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, quando este é imobilizado num suporte poroso. Por sua vez, os carvões modificados superficialmente com TiO<sub>2</sub> e Fe<sup>3+</sup> (Q-Fe-Ti e Q-Fe-Ti600) permitem verificar se a taxa de remoção do fenol por fotodegradação aumenta significativamente com a presença de Fe<sup>3+</sup>, em relação às amostras anteriores.

Carvões sem modificação superficial (Q, FY, BKK) foram usados como referência para os respectivos carvões com TiO<sub>2</sub>.

Foram também utilizadas amostras de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (sem suporte em carvão activado), que permitem fazer a comparação com as amostras suportadas em carvão activado.

O TiO<sub>2</sub> P25 Degussa tem as seguintes características referidas pelo fabricante:

- Área superficial de 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>;
- Composição cristalina de 80% anatase e 20% rutilo;
- Tamanho médio das partículas de 30nm.

A Tabela 2.1 indica os carvões activados utilizados nesta actividade experimental.

Tabela 2.1. Identificação das amostras de carvões activados

<b>Q</b>	Carvão comercial em pó Precursor: Carvão Temperatura de carbonização: 450°C
<b>Q-Ti</b>	Carvão em pó Precursor: Carvão Modificação superficial com TiO <sub>2</sub> Temperatura de carbonização: 450°C
<b>FY</b>	Carvão comercial em pó Precursor: Casca de coco Temperatura de carbonização: 450°C
<b>FY-Ti</b>	Carvão em pó Precursor: Casca de coco Modificação superficial com TiO <sub>2</sub> Temperatura de carbonização: 450°C
<b>BKK</b>	Carvão comercial em pó Precursor: Carvão betuminoso Temperatura de carbonização: 450°C
<b>BK-Ti</b>	Carvão em pó Precursor: Carvão betuminoso Modificação superficial com TiO <sub>2</sub> Temperatura de carbonização: 450°C
<b>Q-Fe-Ti</b>	Carvão em pó Precursor: Carvão Modificação superficial com TiO <sub>2</sub> e Fe Temperatura de carbonização: 450°C
<b>Q-Fe-Ti 600</b>	Carvão em pó Precursor: Carvão Modificação superficial com TiO <sub>2</sub> e Fe Temperatura de carbonização: 600°C

## **2.2. Poluente orgânico a degradar por fotocatalise heterogénea**

Para esta actividade experimental, prepararam-se 250 ml de solução de fenol (Merck, 99,5%)  $1,03 \times 10^{-3}$  M. Não foi realizada a purificação da quantidade de fenol utilizado.

## **2.3. Caracterização das amostras de carvão activado com e sem dióxido de titânio**

A seguinte caracterização foi realizada por Carla Daniel, aluna de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, num trabalho efectuado em paralelo com este, e intitulado de “Remoção de fenol em solução aquosa por adsorção em carvão activado”. Neste trabalho é realizado um estudo de adsorção utilizando as mesmas amostras de carvão activado, entre outras.

Esta caracterização foi indicada apenas para permitir discutir posteriormente a possível relação entre a quantidade de fenol adsorvida na superfície do carvão activado e a quantidade de fenol fotodegradado.

### **2.3.1. Caracterização Textural: Adsorção de N<sub>2</sub> a 77K**

A caracterização textural das amostras de carvões activados utilizados foi realizada através de isotérmicas de adsorção de azoto à temperatura de 77 K. As amostras Q; Q-Ti; FY; FY-Ti; BKK; BK-Ti e Q-Fe-Ti foram analisadas no Instituto del Carbon. A amostra Q-Fe-Ti 600 foi analisada na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT/UNL) com o aparelho ASAP 2010 Micromeritics.

### **2.3.2. Análise Elementar**

A análise elementar (teor em C, H, N e S) das amostras Q-Ti; FY-Ti; BKK; BK-Ti; Q-Fe-Ti e Q-Fe-Ti 600 foi realizada na FCT/UNL (Thermo Finning – CE Instruments, Elemental Analyser 1112 series). As amostras Q e FY foram analisadas no Instituto del Carbon (Leco CHN-2000 Elemental Analyser).

No caso das amostras analisadas na FCT/UNL, o teor em oxigénio é estimado pela diferença entre a percentagem total (100% mássica) e a soma das percentagens mássicas (%)

mássicas) de C, H, N e S, enquanto as amostras analisadas no Instituto del Carbon, o teor em oxigénio foi medido directamente no aparelho Leco VTF-900 Analyzer.

### 2.3.3. pH<sub>PZC</sub>

Para a determinação do pH<sub>PZC</sub> das amostras de carvão activado Q-Ti; FY; FY-Ti; BKK; BK-Ti; Q-Fe-Ti e Q-Fe-Ti 600, pesaram-se 0,5 g de cada uma das amostras e adicionaram-se 5 ml de água desionizada. Após 24h em agitação a 100 rpm e à temperatura ambiente, mediu-se o pH da solução.

O valor do pH<sub>PZC</sub> da amostra Q foi cedido pelo Instituto del Carbon.

## 2.4. Métodos

Para o estudo do processo de fotodegradação heterogénea do fenol com TiO<sub>2</sub> impregnado em carvão activado, foram introduzidas 1mg ou 2mg de cada amostra de carvão activado, numa célula de absorção de quartzo de 3ml e de um percurso óptico de 1cm. Posteriormente adicionaram-se 2,5ml de solução de fenol 1,03x10<sup>-3</sup> M.

Antes de se proceder à fotodegradação do fenol, é necessário que haja um período de adsorção, para que a posterior análise dos resultados se refira apenas à quantidade de fenol removido pelo processo de fotodegradação.

### 2.4.1. Adsorção do fenol em carvão activado

Cada célula, contendo a mistura de fenol e carvão activado, foi colocada no escuro sobre uma placa de agitação, de modo a permitir o equilíbrio de adsorção do fenol na superfície do carvão activado. Este período de adsorção ocorreu à temperatura ambiente (20-21°C).

A intervalos de tempo regulares, a célula foi retirada do sistema de agitação e colocada num espectrofotómetro UV/VIS Shimadzu V2501-PC, de modo a registar a absorvância da solução para o intervalo de comprimento de onda de 220nm a 400nm. Os valores de absorvância obtidos a 270 nm foram usados para a determinação da concentração de fenol em solução, através da Lei de Lambert-Beer.

## **2.4.2. Fotodegradação heterogénea do fenol utilizando as amostras de carvão activado**

Após atingido o equilíbrio de adsorção, e sem nunca alterar o meio reaccional, a célula foi colocada sob irradiação UV, ocorrendo a fotodegradação do fenol à pressão atmosférica e à temperatura de 21°C. Para manter esta temperatura constante, utilizou-se um sistema de refrigeração de água em contacto com duas das paredes exteriores da célula de absorção.

Durante a irradiação, as amostras foram também agitadas de modo a fornecer O<sub>2</sub> ao meio reaccional e garantir que toda a solução e partículas em suspensão sejam irradiadas.

A intervalos de tempo regulares, a irradiação foi interrompida e a célula foi colocada num espectrofotómetro UV/VIS Shimadzu V2501-PC, medindo-se a absorvância da solução.

### **2.4.2.1. Fotodegradação do fenol – 1ª fase**

Numa primeira a fase, a fotodegradação do fenol foi iniciada logo após se atingir o equilíbrio de adsorção (mesma concentração inicial para todas as amostras e diferentes concentrações finais em solução antes da irradiação). A quantidade de fenol degradada é consequência de dois processos, a fotocatalise heterogénea e a fotólise do fenol. Portanto, uma vez que, a quantidade de fenol adsorvida por cada amostra de carvão activado é diferente, a quantidade que fica em solução é também diferente e consequentemente a quantidade degradada por fotólise é diferente para cada carvão activado.

### **2.4.2.2. Fotodegradação do fenol – 2ª fase**

Na segunda fase, após atingido o equilíbrio de adsorção e antes do início da irradiação, a absorvância da solução foi ajustada para 0,6 em todas as amostras, adicionando-se uma pequena quantidade de solução de fenol  $1,03 \times 10^{-3}$  M (quantidades iniciais diferentes de fenol mas quantidades idênticas de fenol em solução após adsorção). Este procedimento permite que a quantidade de fenol em solução seja idêntica em todas as amostras e que consequentemente, a quantidade de fenol degradada pelo processo de fotólise do fenol seja semelhante em todas as amostras.

Na posterior análise de resultados, a quantidade de fenol fotodegradado será a soma da quantidade degradada pelo processo de fotólise e pelo processo de fotocatalise heterogénea. Como a quantidade de fenol degrada por fotólise é idêntica para todas as amostras, as diferenças na quantidade total de fenol degradado nas várias amostras deverá estar relacionado apenas com processo de fotocatalise heterogénea. Assim, estes resultados permitirão concluir com um maior rigor o efeito do processo de fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> suportado em carvão activado.

O valor de absorvância de 0,6 foi escolhido após um período de adsorção de 24 h. Este intervalo de tempo é considerado o tempo de adsorção suficiente para que todas as amostras atinjam o equilíbrio de adsorção. A Tabela 2.2 indica a absorvância registada quando é atingido esse equilíbrio a partir de uma solução de  $1,03 \times 10^{-3}$  M de fenol.

**Tabela 2.2. Absorvância da solução  $1,03 \times 10^{-3}$  M após esta atingir o equilíbrio de adsorção. Concentração de carvão activado:  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ .**

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de adsorção (h) (equilíbrio de adsorção)</b>	<b>Absorvância da solução</b>
<b>Fenol + Q</b>	24	0,52
<b>Fenol + Q-Ti</b>	24	0,51
<b>Fenol + FY</b>	24	0,43
<b>Fenol + FY-Ti</b>	24	0,50
<b>Fenol + BKK</b>	24	0,59
<b>Fenol + BK-Ti</b>	24	0,38
<b>Fenol + Q-Fe-Ti</b>	24	0,57
<b>Fenol + Q-Fe-Ti600</b>	24	0,38

#### **2.4.2.3. Tempos de irradiação**

De modo a evitar erros de leitura da absorvância associados ao efeito da sobreposição dos espectros de absorção de cada um dos componentes em solução, optou-se por realizar a irradiação apenas até se obter variações de concentração de fenol de 30%, aproximadamente.

Este procedimento permite que as aproximações efectuadas durante o tratamento de dados experimentais sejam o mais eficientes possíveis.

#### **2.4.2.4. Fonte de irradiação**

Na primeira fase, foi utilizada uma lâmpada de Xénon de 450 Watts como fonte de irradiação. A luz é focada num monocromador que permite seleccionar o comprimento de onda de irradiação. O comprimento de onda escolhido foi o que corresponde à excitação do fenol, 270 nm.

Na segunda fase, utilizou-se uma lâmpada semelhante à lâmpada utilizada na fase anterior, mas com uma intensidade diferente, sendo esta de 150 Watts.

#### **2.4.2.5. Influência da massa de carvão activado no processo de fotodegradação do fenol**

Durante a 1<sup>a</sup> fase de irradiação, utilizaram-se diferentes massas de carvão activado com o objectivo de verificar a influência da massa de carvão activado no processo de fotodegradação do fenol. Para tal, pesaram-se 1 mg e 2 mg de cada amostra de carvão activado, obtendo-se assim, uma concentração de carvão activado nas amostras irradiadas de 0,4 g.L<sup>-1</sup> e 0,8 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### **2.4.3. Fotólise do fenol**

A fotólise do fenol ocorre sem a presença de fotocatalisador. Portanto, as condições operatórias para este processo na primeira e segunda fase são idênticas às condições referidas para o processo de fotodegradação heterogénea, mas na ausência de carvão activado e/ou TiO<sub>2</sub>.

#### **2.4.4. Fotodegradação heterogénea do fenol utilizando as amostras de $\text{TiO}_2$ P25 Degussa**

A fotodegradação do fenol com a amostra de  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa foi realizada nas mesmas condições da fotodegradação na presença de carvão activado, descrita anteriormente.

A massa de  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa utilizada corresponde a 8% da massa utilizada para as amostras de carvão activado, ou seja, 0,16 mg (realizou-se também a fotodegradação do fenol com 0,08 mg). Este valor da percentagem de  $\text{TiO}_2$  em carvão activado foi cedido pelo Instituto Nacional del Carbon, no entanto, numa análise posterior verificou-se que a percentagem de  $\text{TiO}_2$  era de 4% nos carvões Q-Ti e BK-Ti e de 1,8% no carvão FY-Ti.

Os resultados deste procedimento permitem comparar a actividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , para ambos os casos, isto é, com e sem o suporte de carvão activado.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização das amostras de carvão activado com e sem dióxido de titânio

Geralmente, uma elevada área específica e um elevado volume de poros no carvão activado permitem uma boa capacidade de adsorção do fenol. No entanto, esta capacidade de adsorção está também relacionada com outros factores, tal como o carácter ácido ou básico da superfície do carvão activado.

##### 3.1.1. Caracterização textural

A caracterização textural consistiu na determinação da área específica,  $A_{\text{BET}}$ , e do volume poroso dos carvões utilizados.

A  $A_{\text{BET}}$  foi determinada com base na Equação de BET (Equação 3.1, [41]), para o intervalo de  $p/p^0$  entre 0,05 e 0,15 da isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K que é apresentada em anexo (Anexo 7.1).

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que  $p$  e  $p^0$  correspondem respectivamente à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação à temperatura de realização do ensaio;  $n$  representa a quantidade adsorvida à pressão  $p$  (mol.g<sup>-1</sup>);  $n_m$  a quantidade adsorvida na monocamada (mol.g<sup>-1</sup>) e  $c$  a constante de BET.

Representando graficamente a Equação de BET, pode-se determinar o número de moles adsorvidas na monocamada,  $n_m$  e a constante de BET,  $c$ , pelos valores do declive e ordenada na origem da recta ajustada aos valores experimentais.

A área específica ou área de BET é determinada a partir da Equação 3.2.

$$A_{\text{BET}} = N \times n_m \times a_m \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que  $N$  é a constante de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );  $n_m$  é a quantidade adsorvida na monocamada ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) e  $a_m$  a área ocupada por uma molécula adsorvida (para o azoto  $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ).

Pela Tabela 3.1, verifica-se a que área superficial dos carvões Q, Q-Ti, BKK e BK-Ti são relativamente maiores que os restantes.

O volume poroso total,  $V_{\text{TOTAL}}$ , é a soma do volume microporoso, mesoporoso e macroporoso. O valor de  $V_{\text{TOTAL}}$  foi determinado através da quantidade de azoto adsorvida a  $p/p^0 = 0,99$  a partir da regra de Gurvitsch (Equação 3.3, [41]).

$$V_p = n^a_{\text{sat}} V^1_M \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que  $V_p$  é o volume poroso ( $\text{m}^3.\text{g}^{-1}$ );  $n^a_{\text{sat}}$  é a quantidade máxima adsorvida ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) e  $V^1_M$  é o volume molar adsorvido no estado líquido ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

O volume de microporos foi calculado pelo método t [41,49] com base na zona linear da isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K (Anexo 7.1).

A Tabela 3.1 indica que não existe uma diferença significativa do volume total de poros ( $V_{\text{TOTAL}}$ ), no entanto, as amostras com menor área de BET são as que apresentam menor porosidade.

Tabela 3.1. Propriedades texturais dos carvões activados em estudo

Amostra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{TOTAL}}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{MICRO TOTAL}}$ (Método t) ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )
<b>Q</b>	1129,4	0,65	0,39
<b>Q-Ti</b>	971,2	0,55	0,34
<b>FY</b>	706,8	0,33	0,30
<b>FY-Ti</b>	631,4	0,31	0,26
<b>BKK</b>	1003,9	0,73	0,35
<b>BK-Ti</b>	956,7	0,65	0,29
<b>Q-Fe-Ti</b>	888,3	0,49	0,31
<b>Q-Fe-Ti 600</b>	564,1	0,31	0,26

### 3.1.2. Caracterização química superficial

A análise elementar permite determinar as percentagens dos elementos químicos presentes na superfície das amostras de carvão activado tais como: Carbono, Hidrogénio, Azoto, Oxigénio e Enxofre. Por outro lado, o valor de  $pH_{PZC}$  permite saber se a superfície das amostras tem carácter básico ou ácido. Segundo alguns autores, os grupos ácidos do carvão activado atrairão para si as moléculas de água da solução, ficando a superfície menos disponível para adsorção do fenol.[11,50]

Os resultados da determinação  $pH_{PZC}$  e da análise elementar estão indicados na Tabela 3.2. Verifica-se pelos valores de  $pH_{pzc}$  que todos os carvões têm carácter básico, apesar da análise elementar indicar que a percentagem de O<sub>2</sub> é bastante elevada nos carvões modificados, que se deve à presença de TiO<sub>2</sub> na superfície destes carvões ou aos grupos funcionais oxigenados básicos.

Tabela 3.2  $pH_{PZC}$  e Análise elementar das amostras de carvão activado

Amostra	(%)					
	$pH_{PZC}$	C	H	N	O	S
<b>Q</b>	9,20	96,80	0,60	0,70	2,10	0
<b>Q-Ti</b>	9,54	76,72	0,36	0,20	22,56	0,16
<b>FY</b>	10,61	96,16	0,75	0,34	2,74	0
<b>FY-Ti</b>	10,53	84,40	0,45	0,13	15,02	0
<b>BKK</b>	9,64	86,07	0,38	0	13,55	0
<b>BK-Ti</b>	10,46	77,38	0,28	0,11	22,01	0,22
<b>Q-Fe-Ti</b>	9,76	73,51	0,37	0,16	25,81	0,15
<b>Q-Fe-Ti 600</b>	10,61	75,01	0,47	0,15	24,37	0

### 3.2. Adsorção de fenol em carvão activado

A Figura 3.1a mostra os espectros de absorção que resultam da situação em que se procede à irradiação sem se atingir o equilíbrio de adsorção. Os espectros da Figura 3.1b

correspondem a uma amostra que foi mantida no escuro, mas exactamente nas mesmas condições operatórias (agitação, temperatura, concentração de fenol e concentração de carvão activado em solução). Comparando as duas situações, pode-se verificar que em ambas há diminuição da quantidade de fenol em solução, que se deve à adsorção no carvão activado.

Uma vez que o TiO<sub>2</sub> se encontra impregnado no carvão activado, o estudo do processo de fotodegradação heterogénea só pode ser realizado com rigor depois de se atingir o equilíbrio de adsorção do fenol na superfície do carvão activado.

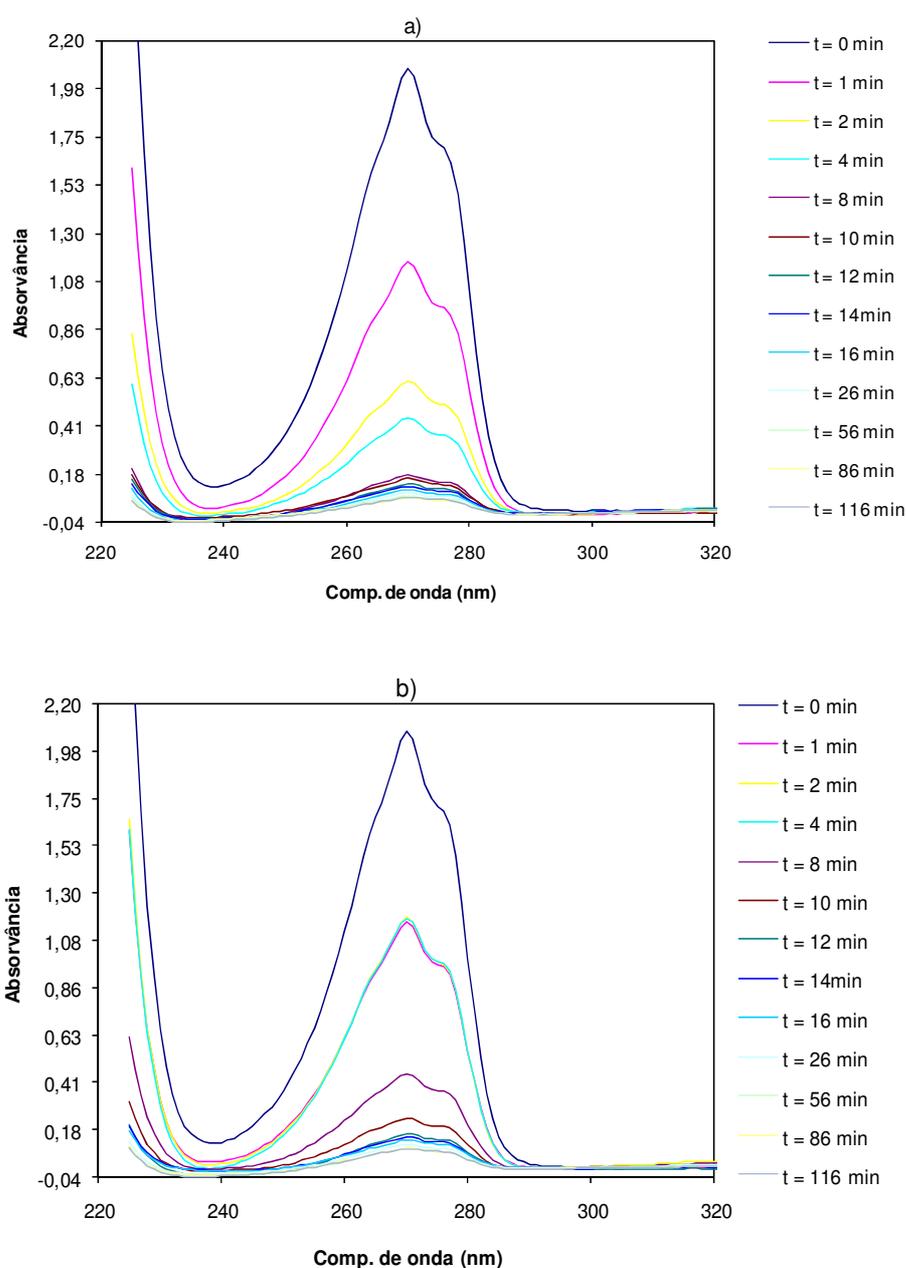


Figura 3.1. Espectros de absorção obtidos com o carvão activado Q, sem o período da pré-adsorção do fenol na superfície do carvão activado, a) durante a irradiação com uma lâmpada UV com intensidade de 450 W; b) no escuro. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

Em vários trabalhos publicados [29,34] o período de adsorção não é considerado ou, em alguns casos, o período de adsorção é muito curto e não é indicado se a irradiação é ou não iniciada após o equilíbrio de adsorção. Nestes casos, os resultados obtidos em relação à quantidade total de fenol removido referem-se à soma da quantidade de fenol adsorvido no carvão activado e da quantidade de fenol fotodegradado.

A Figura 3.2 mostra os espectros de absorção da amostra com o carvão activado Q, obtidos durante o período de adsorção (os espectros de absorção dos restantes carvões encontram-se em anexo, Anexo 7.4).

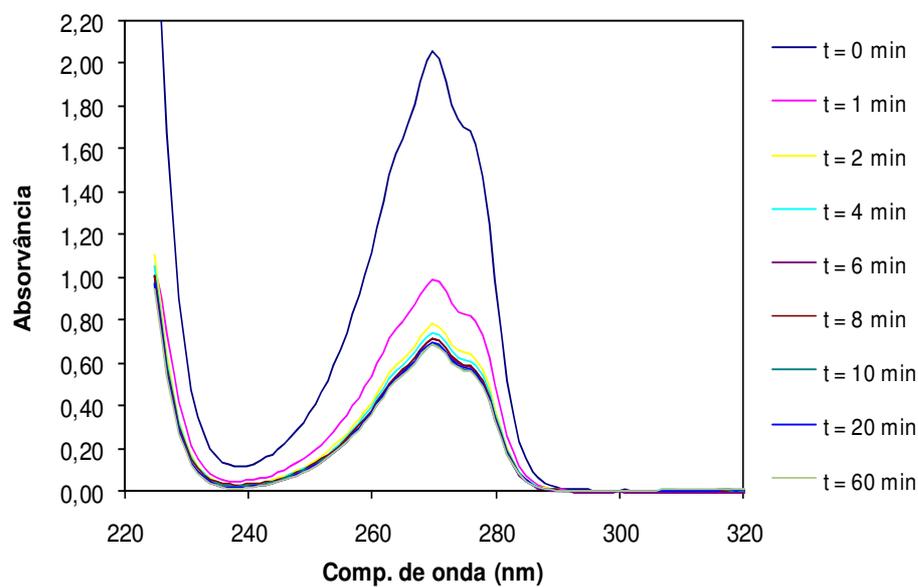


Figura 3.2. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

Para o intervalo de tempo de 10 a 60 minutos, verifica-se que não existe uma alteração significativa da absorvância em solução e a mistura poderá estar próximo do equilíbrio de adsorção. Esta conclusão pode ser verificada pelos valores indicados na Tabela 3.3. Os valores de  $\Delta Abs$  correspondem à diferença entre a absorvância da solução de fenol no início do período de adsorção e a absorvância ao fim de 60 min e ao fim de 24 h, que corresponde ao tempo que a solução demora atingir o equilíbrio de adsorção. Considerando a diferença significativa do intervalo de tempo, verifica-se que os respectivos valores de  $\Delta Abs$  não são muito diferentes. Assim, o período de adsorção foi feito até não se verificarem alterações nos espectros de absorção obtidos.

Tabela 3.3. Absorvâncias obtidas no final do período de adsorção considerado e ao fim de 24h, altura em que a mistura atinge o equilíbrio de adsorção.

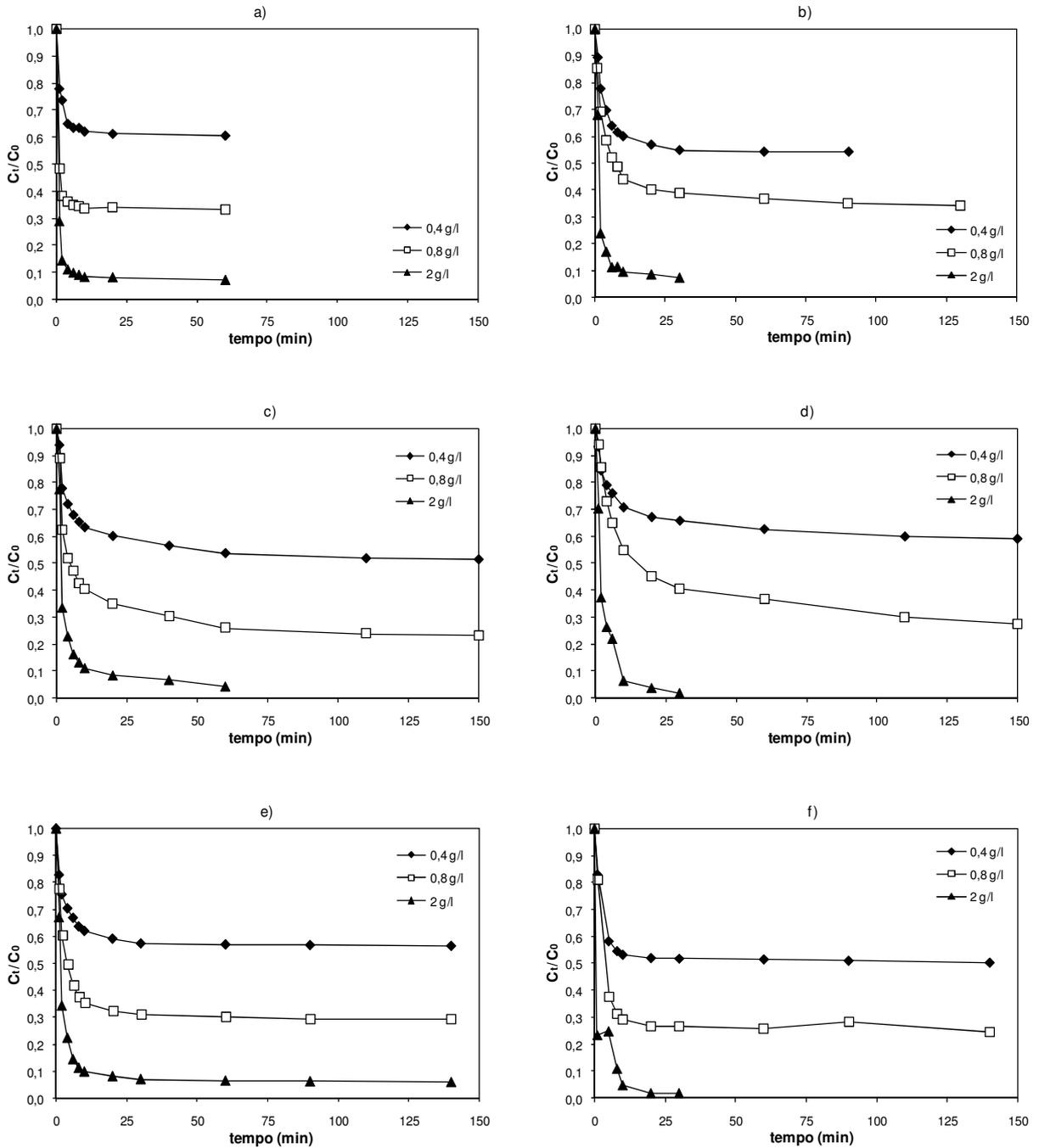
Amostra de carvão activado	Tempo de adsorção	Absorvância inicial	Absorvância final	$\Delta$ Abs
<b>Q</b>	60 min	2,06	0,67	1,39
	24 h	2,06	0,52	1,54
<b>Q-Ti</b>	160 min	2,06	0,71	1,35
	24 h	2,06	0,51	1,55
<b>FY</b>	190 min	2,06	0,47	1,59
	24 h	2,06	0,43	1,63
<b>FY-Ti</b>	250 min	2,06	0,53	1,53
	24 h	2,06	0,50	1,56
<b>BKK</b>	230 min	2,06	0,60	1,46
	24 h	2,06	0,59	1,47
<b>BK-Ti</b>	230 min	2,06	0,49	1,57
	24 h	2,06	0,38	1,68
<b>Q-Fe-Ti</b>	240 min	2,06	0,76	1,30
	24 h	2,06	0,57	1,49
<b>Q-Fe-Ti 600</b>	340 min	2,06	0,55	1,51
	24 h	2,06	0,38	1,68

Os valores de absorvância obtidos a 270 nm permitem o cálculo da concentração de fenol em solução, pela Lei de Lambert-Beer (Equação 3.4).

$$A_{270\text{nm}} = \varepsilon_{\text{max}(270\text{nm})} \ell C_{\text{fenol}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Em que  $\varepsilon_{\text{max}(270\text{nm})} = 2004,47 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $\ell=1\text{cm}$ .

A Figura 3.3 mostra a fracção de fenol em solução ao longo do período de absorção, para as várias amostras de carvões utilizados.



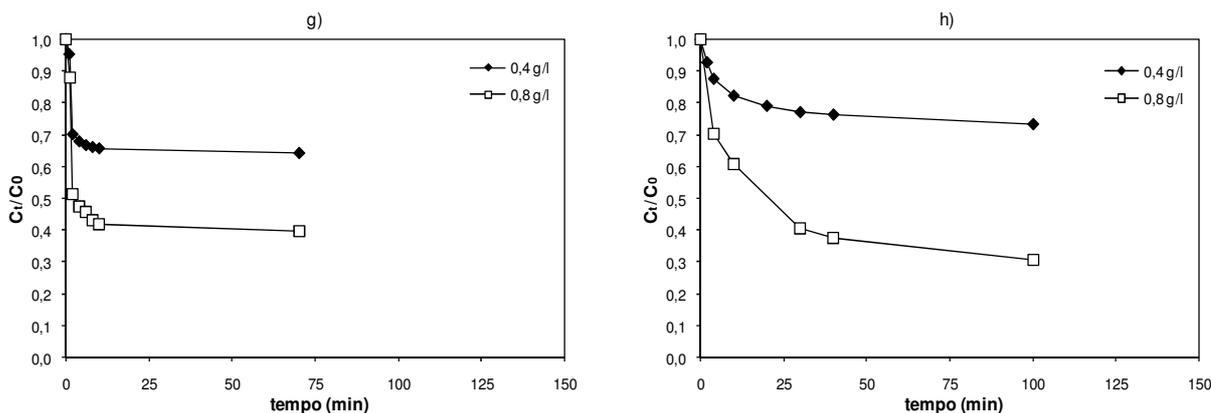


Figura 3.3. Remoção de fenol durante o período de adsorção no escuro e sob agitação, utilizando diferentes concentrações de carvão activado. a) Carvão activado Q; b) Carvão activado Q-Ti; c) Carvão activado FY; d) Carvão activado FY-Ti; e) Carvão activado BKK; f) Carvão activado BK-Ti; g) Carvão activado Q-Fe-Ti; h) Carvão activado Q-Fe-Ti 600.

Pode-se observar que a remoção do fenol por adsorção é bastante significativa. Para a maioria dos carvões utilizados é possível remover cerca de 70% do fenol com 0,8 g.L<sup>-1</sup> de carvão activado em solução.

Este passo de adsorção é essencial para a determinação da quantidade de fenol fotodegradado, pois ao atingir-se o equilíbrio de adsorção, pode-se garantir que a variação da quantidade de fenol em solução depende principalmente dos processos de fotólise e fotocatalise heterogénea.

As taxas de remoção para cada carvão activado estão representadas na Figura 3.4, as colunas do gráfico de cada amostra correspondem a uma dada concentração de carvão activado em solução.

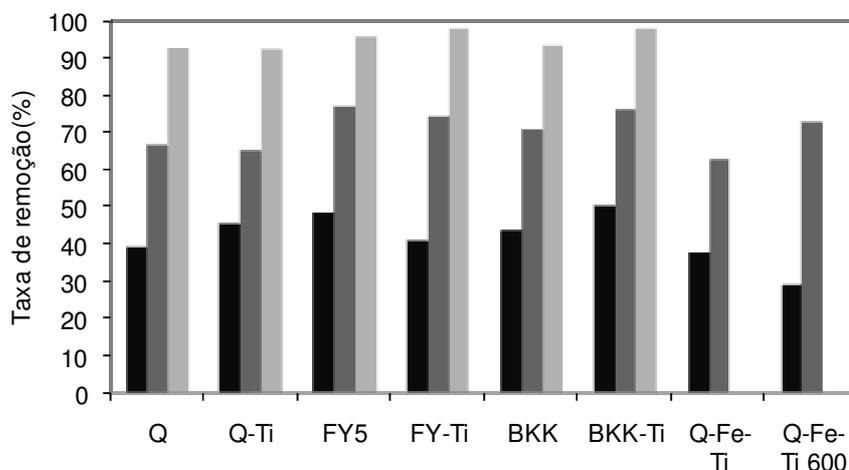


Figura 3.4. Taxa de remoção do fenol durante o período de adsorção, no escuro e sob agitação para as diferentes amostras de carvão activado. Concentrações de carvão activado: ■ 0,4 g.L<sup>-1</sup>; ■ 0,8 g.L<sup>-1</sup> e ■ 2 g.L<sup>-1</sup>.

Verifica-se uma elevada taxa de remoção para todos os carvões, tendo em conta o tempo considerado para que a solução atingisse o equilíbrio de adsorção, entre 60-340 minutos. Pelas taxas de remoção obtidas pode-se concluir que a adsorção do fenol para estes carvões é eficaz.

As amostras de carvão activado com 2 g.L<sup>-1</sup> removem quase 100% do fenol em solução e por esta razão, não foram utilizadas durante o período de irradiação, uma vez que não seria possível seguir a fotodegradação por espectrofotometria.

A Figura 3.5 representa os espectros de absorvância para a amostra com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, que foi colocada no escuro e sob agitação. Estes espectros indicam que não existem variações significativas dos valores de absorvância e portanto, não à alteração da quantidade de fenol em solução. Consequentemente, pode-se concluir que o TiO<sub>2</sub> possui uma capacidade de adsorção desprezável face aos carvões.

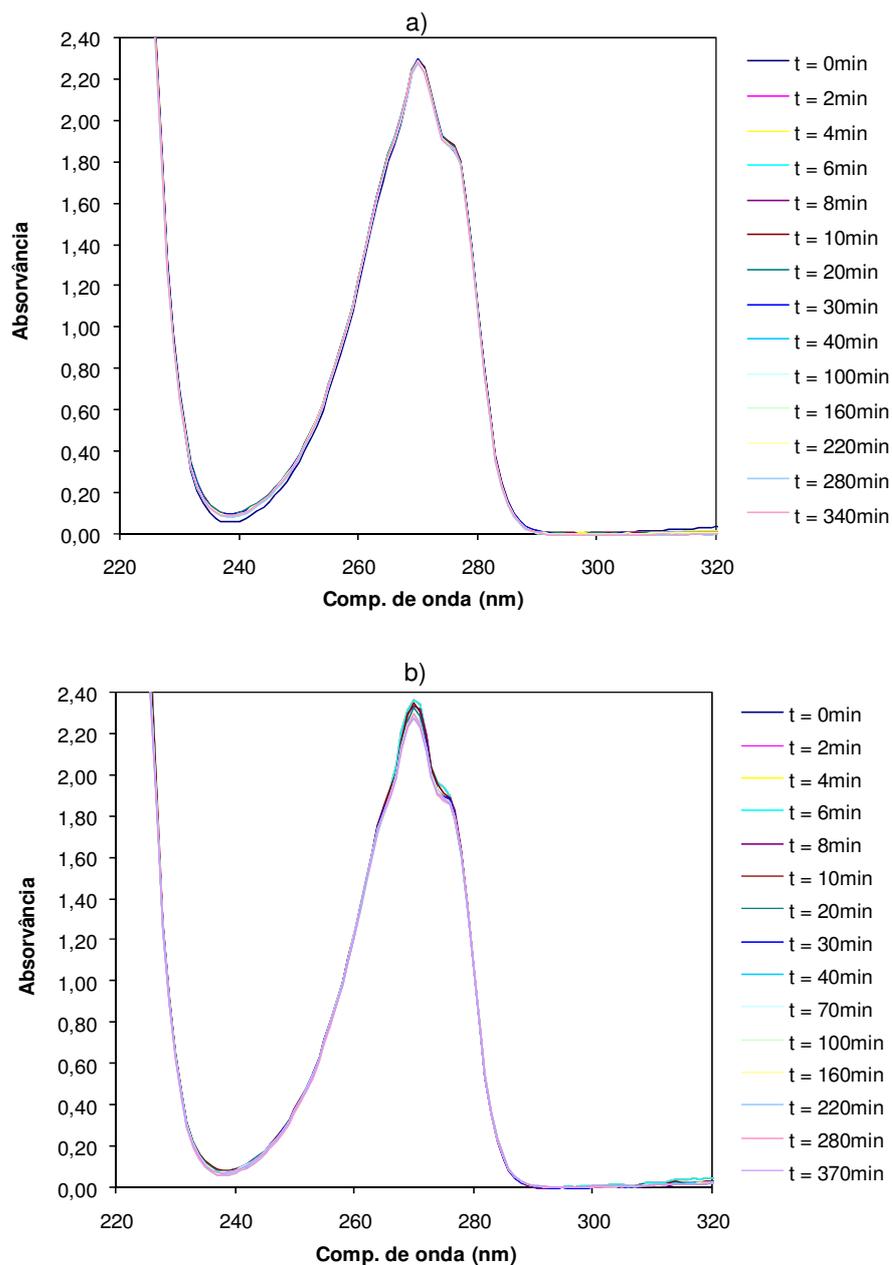


Figura 3.5. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa, no escuro e sob agitação. a) Concentração  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa =  $0,032 \text{ g.L}^{-1}$  (8% m/m de  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  de carvão activado); b) Concentração  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa =  $0,064 \text{ g.L}^{-1}$  (8% m/m de  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$  de carvão activado).

### **3.3. Fotodegradação do fenol**

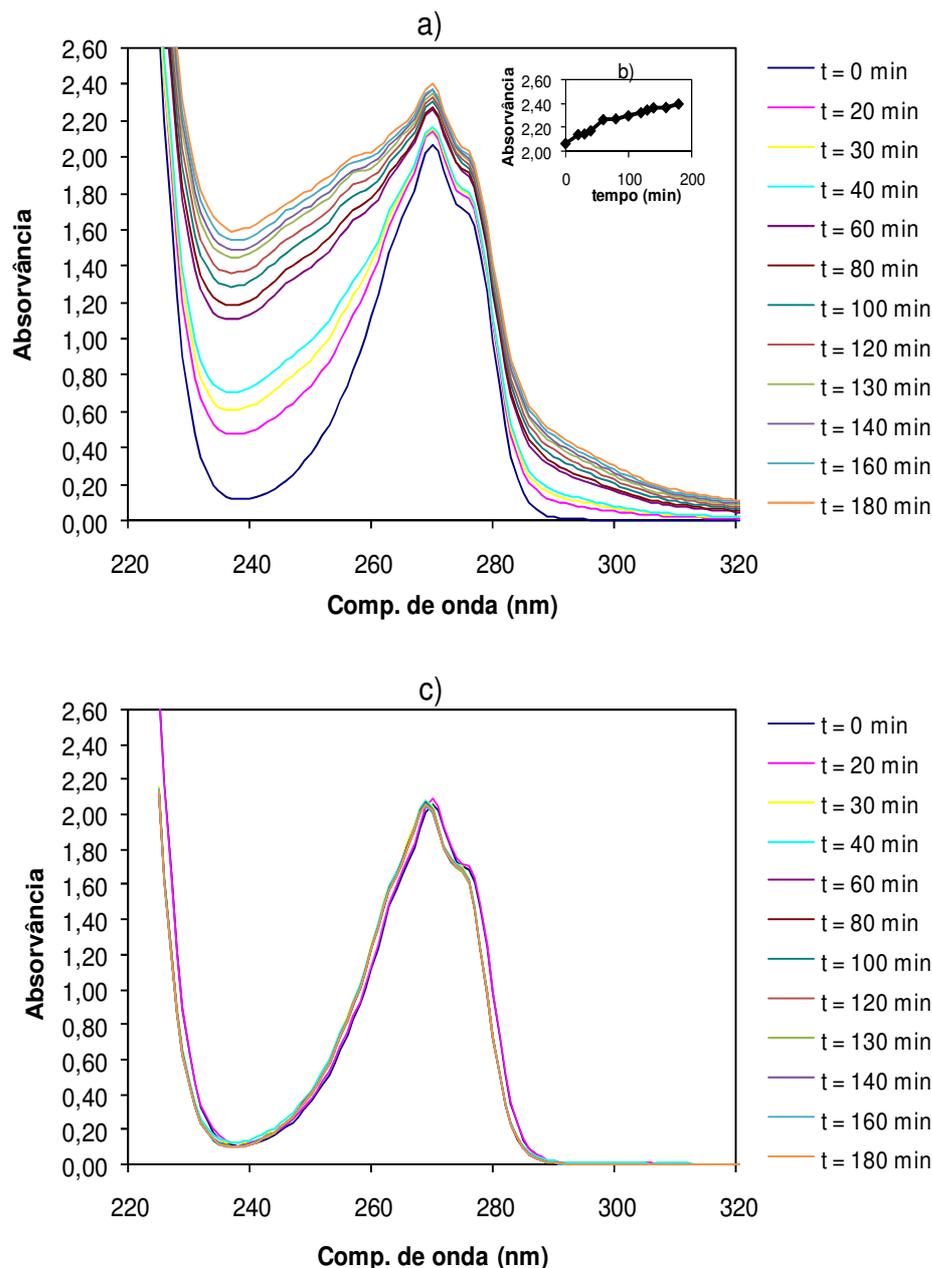
#### **3.3.1. Tratamento de dados**

##### **3.3.1.1. Tratamento de dados na fotólise do fenol**

Quando é feita a irradiação de uma amostra, a quantidade total de fenol fotodegradado é a soma da quantidade fotodegradada pelo processo de fotólise e pelo processo de fotocatalise heterogénea.

Para tal, foi feita a irradiação do fenol sem a presença de carvão activado/fotocatalisador, com o intuito de analisar comparativamente a influência da presença de carvão activado/fotocatalisador na fotodegradação do fenol.

A Figura 3.6 mostra os espectros de absorção obtidos de duas amostras de igual concentração de fenol, sem a presença de carvão activado/TiO<sub>2</sub>, uma com a irradiação (Figura 3.6a) e outra no escuro (Figura 3.6b).



**Figura 3.6. a) Espectros de absorção obtidos durante a fotólise do fenol. Intensidade da lâmpada: 450 W; b) Absorvância observada a 270 nm ao longo do tempo de irradiação; c) Espectros de absorção obtidos para a amostra mantida no escuro.**

Os espectros de absorção obtidos na Figura 3.6a permitem verificar que a absorvância da solução altera-se ao longo do tempo de irradiação. De acordo com a Figura 1.1, que mostra os primeiros intermediários da degradação do fenol e dos valores de comprimento de onda de absorvância máxima na Tabela 1.4, é possível identificar que as alterações se devem principalmente à formação de catecol e quinona.

A Figura 3.6a mostra ainda que, a absorvância a 270 nm (máximo do fenol em solução) aumenta, não permitindo a determinação da quantidade removida por leitura directa.

Este aumento deve-se à sobreposição dos espectros de absorção dos vários produtos formados em solução. Assim, à medida que se vão formando intermediários estes vão absorver grande parte da luz, principalmente a quinona que tem uma absorvidade molar máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) a 247 nm de 11748,98 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, significativamente maior que a  $\epsilon_{\max}$  do fenol a 270 nm, de 2004,47 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

Observando ainda a Figura 3.6c, verifica-se que quando a amostra de fenol sem carvão activado/TiO<sub>2</sub> permanece no escuro, não há alteração da quantidade de fenol em solução, nem a formação de novos compostos, uma vez que a absorvância mantém-se constante para todos os comprimentos de onda.

Tal como foi referido na introdução deste trabalho, Roig et al<sup>(28)</sup> mostraram que quando há sobreposição de espectros, é possível usar o método de decomposição espectral para determinar as quantidades de fenol e dos intermediários da fotodegradação em solução.

A determinação da concentração de fenol por decomposição espectral tem como base a Equação 1.28, que aplicada a este caso resulta na Equação 3.5.

$$A = \epsilon_{\text{fenol}} \ell C_{\text{fenol}} + \epsilon_{\text{catecol}} \ell C_{\text{catecol}} + \epsilon_{\text{hidroquinona}} \ell C_{\text{hidroquinona}} + \epsilon_{\text{quinona}} \ell C_{\text{quinona}} \quad \text{Equação 3.5}$$

Em que A é a absorvância observada experimentalmente para cada comprimento de onda;  $\ell$  é o percurso óptico da célula de absorção utilizada, 1cm;  $\epsilon$  é a absorvidade molar correspondente a cada comprimento de onda (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) e C é a concentração molar de cada composto (mol.L<sup>-1</sup>).

Para utilizar a Equação 3.5, é necessário primeiro o cálculo de  $\epsilon$  dos vários compostos, para os diferentes comprimentos de onda. Esses valores foram obtidos, aplicando a Lei de Lambert-Beer à absorvância medida de uma solução com uma concentração conhecida (as soluções foram preparadas sem a purificação das quantidades utilizadas).

Pelos Figuras 3.7 a 3.9 obtidas experimentalmente, pode-se verificar que o intermediário que absorve maior quantidade de luz a 270 nm é a quinona. Portanto, será a quinona que mais contribui para o aumento da absorvância a 270 nm durante a fotólise do fenol (Figura 3.6 a).

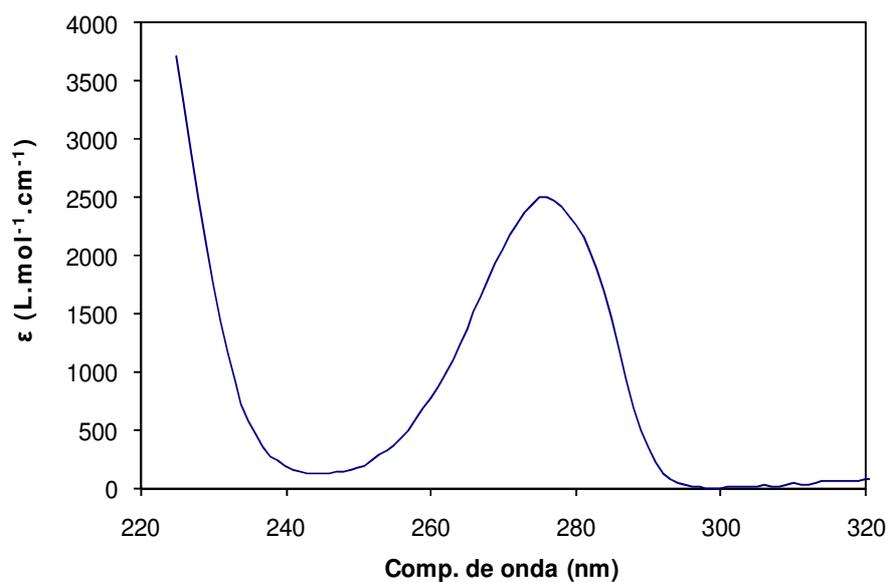


Figura 3.7. Valores de  $\epsilon$  obtidos experimentalmente para uma solução de catecol com a concentração de  $6,7 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

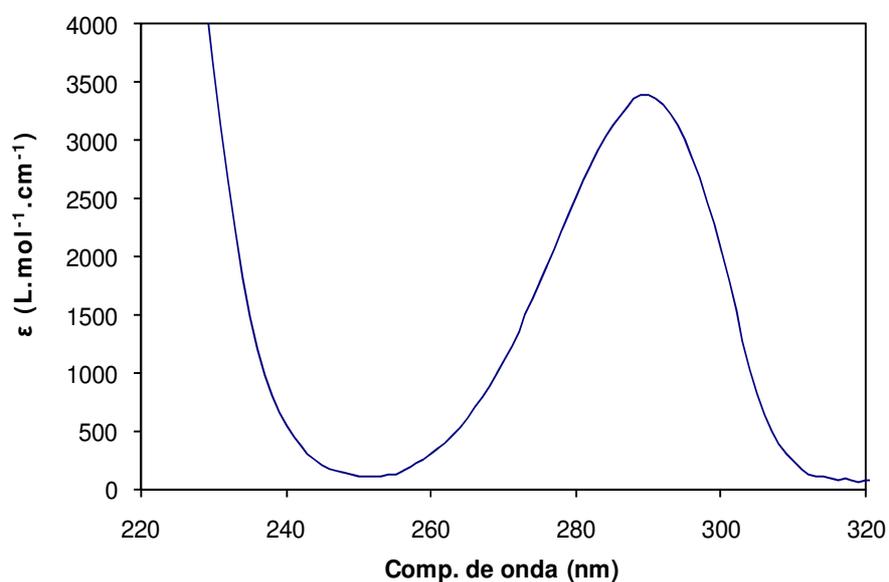


Figura 3.8. Valores de  $\epsilon$  obtidos experimentalmente para uma solução de hidroquinona com a concentração de  $1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

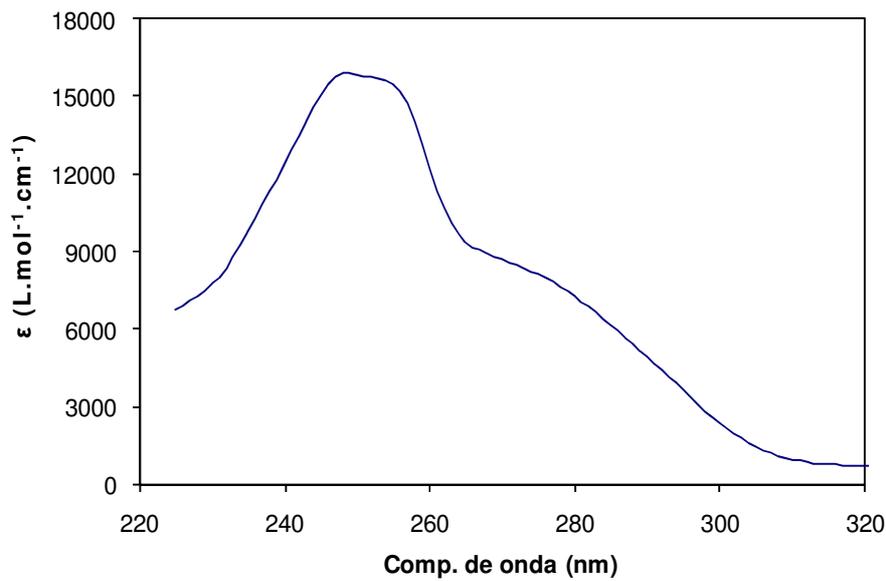


Figura 3.9. Valores de  $\epsilon$  obtidos experimentalmente para uma solução de quinona com a concentração de  $1,4 \times 10^{-4}$  M.

Para  $t=0$  min, o valor da absorvância estimada para o fenol será igual ao valor obtido experimentalmente, pois neste momento, não existem intermediários em solução. Para os restantes valores de tempo, a absorvância é determinada pela Equação 3.5.

Ao longo do tempo de irradiação, a concentração de fenol e dos intermediários vai sendo alterada. Portanto, para cada tempo  $t$ , o cálculo da absorvância da solução é feito partindo de concentrações assumidas, aplicando a Equação 3.5. O valor obtido é depois comparado com o respectivo valor experimental através do cálculo de resíduos a todos os comprimentos de onda.

Aplicando o instrumento de cálculo *SOLVER* existente em *EXCEL*, é possível fazer várias iterações que permitem que o valor da soma de resíduos seja minimizado pelo reajuste dos valores de concentração inicialmente assumidos, determinando-se assim a concentração de fenol em solução para cada tempo  $t$ .

Para aplicação do *SOLVER* considera-se ainda o balanço de massas no sistema de fotodegradação, isto é, considera-se que a soma das quantidades de fenol e intermediários, num dado tempo  $t$ , corresponde à quantidade inicial de fenol em solução.

A Figura 3.10 mostra o resultado do ajuste efectuado, para diferentes tempos de irradiação.

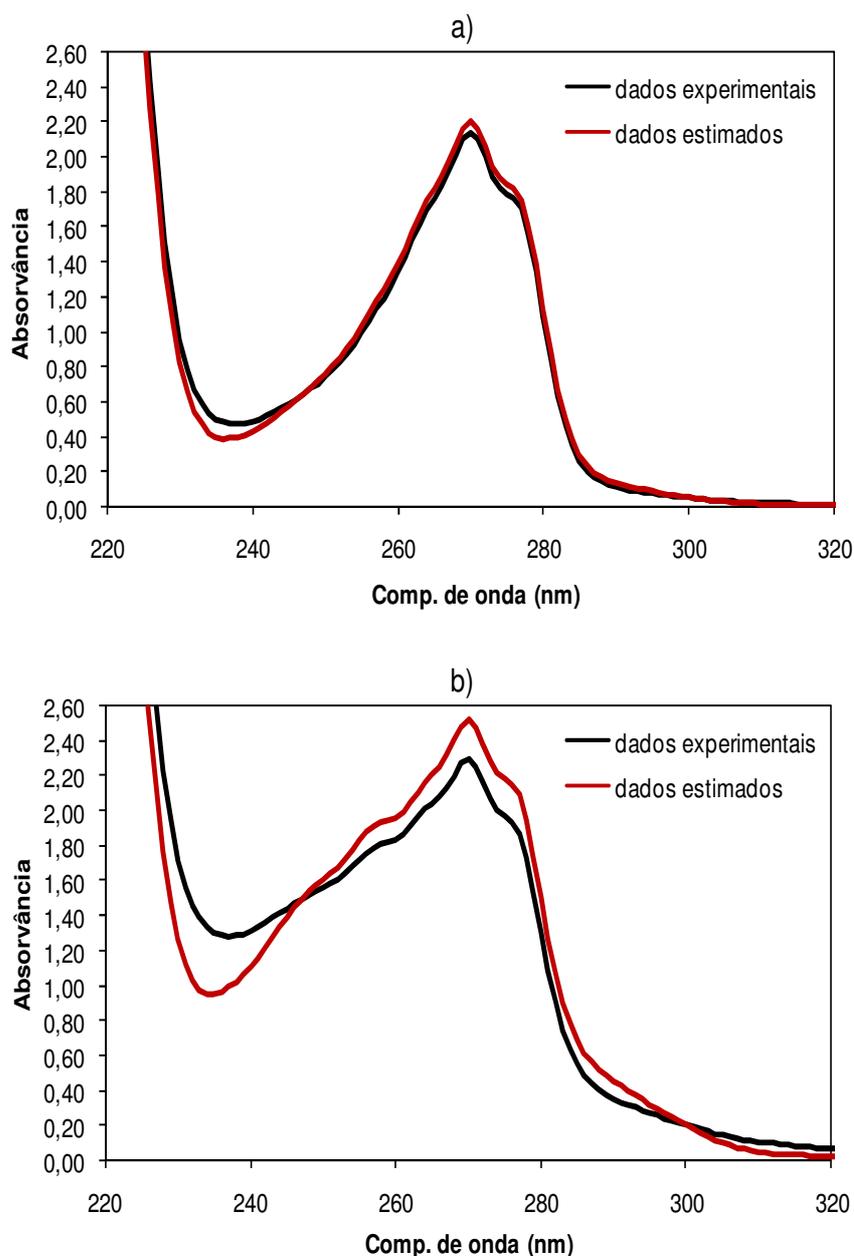
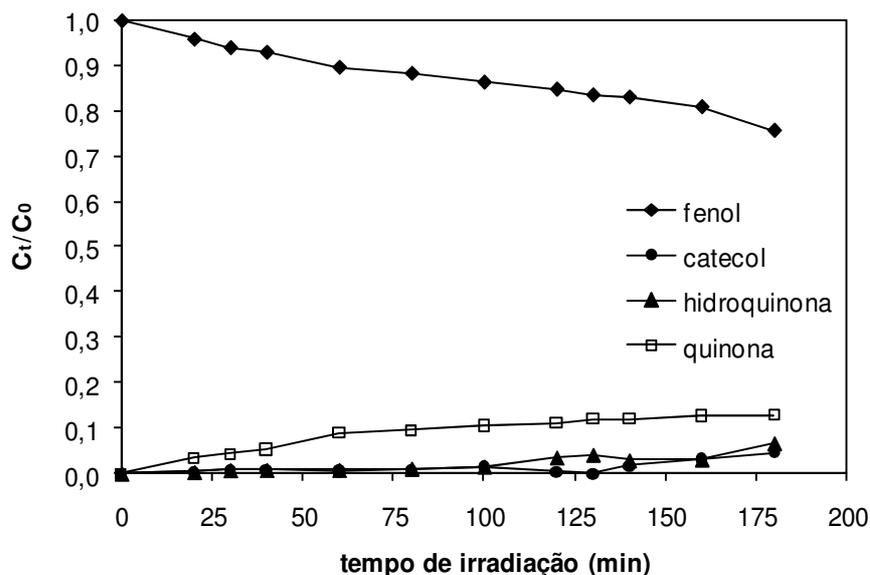


Figura 3.10. Resultado do ajuste efectuado, a) ao fim de 20min; b) ao fim de 100min.

O ajuste é inicialmente bom, no entanto, para intervalos de tempo de irradiação mais longos, este apresenta alguns desvios, possivelmente devido ao início da formação de intermediários que não foram considerados no mecanismo ilustrado na figura 1.1 e na decomposição espectral, tal como o resorcinol.

Após estes passos é então possível, conhecer a concentração de fenol em solução e dos intermediários. As fracções molares obtidas da decomposição espectral estão representadas na Figura 3.11.



**Figura 3.11. Remoção de fenol em solução e formação de intermediários por fotólise a 270 nm. Intensidade da lâmpada UV 450 W.**

Verifica-se que há uma diminuição da quantidade de fenol em solução ao longo do tempo de irradiação, apesar de esta não ser evidente nos espectros de absorção obtidos inicialmente (Figura 3.6). Por esta razão, o método adoptado no tratamento de dados mostra-se ser útil para determinar a quantidade de fenol em solução quando há sobreposição espectral dos compostos presentes em solução.

Além disso, pode-se verificar que existe consistência dos valores obtidos, isto é, verifica-se uma constante diminuição de fenol em solução ao longo do tempo de irradiação, que dá origem a um aumento da concentração de intermediários, também de uma forma constante. Assim, é possível concluir que o método de decomposição espectral é um método viável para este caso.

A quantidade de fenol degradado por fotólise foi também determinada pelo método de leitura directa, dos espectros de absorção obtidos. Como no caso da fotólise, se formam grandes quantidades de quinona, foram lidos os valores de absorvância a 247 nm, que permitem calcular a quantidade de quinona formada. Esta quantidade é assumida como o limite inferior de degradação do fenol.

A Figura 3.12 mostra os resultados obtidos pela decomposição espectral e pela leitura directa a 247 nm. Como se pode observar os métodos são comparáveis no início, no entanto, a partir dos 100 minutos de irradiação, a diferença entre resultados é significativa. Isto deve-se ao facto do método de leitura directa utilizar apenas os valores de absorvância da quinona, enquanto a decomposição espectral tem em conta a formação também de catecol e hidroquinona.

Portanto, quando o balanço de massas do sistema é possível, a decomposição espectral permite determinar a taxa de fotodegradação do fenol, mesmo em condições de forte contribuição dos fotoprodutos para a absorção de luz total.

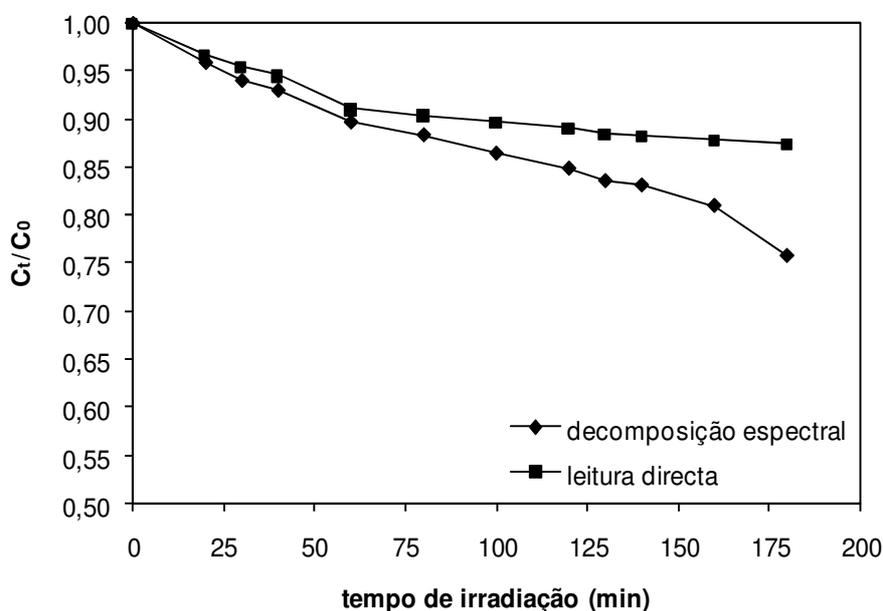
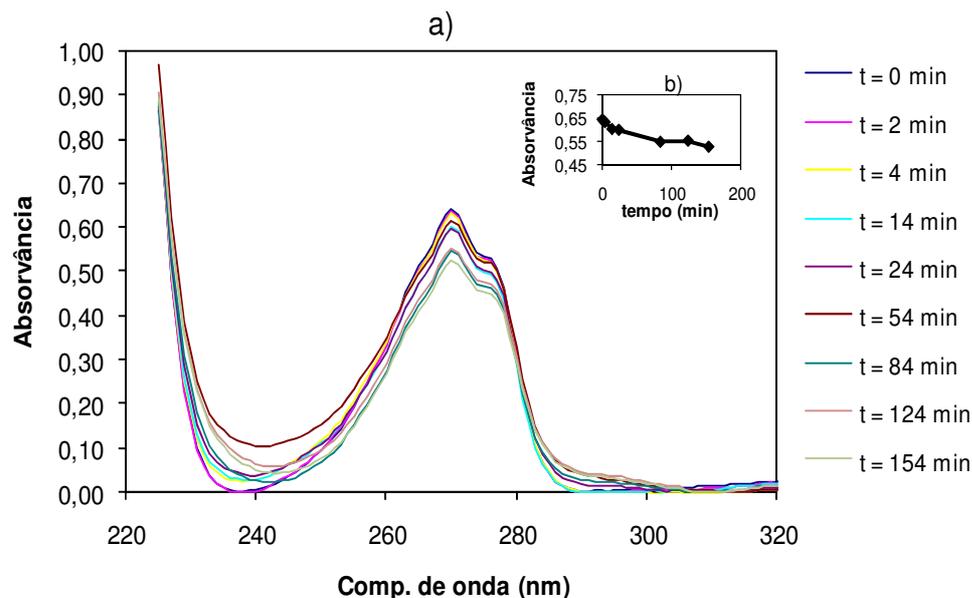


Figura 3.12. Remoção de fenol em solução durante o período de fotólise. Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

### 3.3.1.2. Tratamento de dados na fotodegradação heterogénea do fenol, utilizando amostras de carvões activados

A Figura 3.13 representa os espectros de absorção que foram obtidos ao longo da primeira fase do período de fotodegradação do fenol utilizando 0,8 g.L<sup>-1</sup> de carvão activado Q-Ti (os espectros de absorção obtidos para as restantes amostras com carvão activado encontram-se no Anexo 7.5).



**Figura 3.13. a) Espectros de absorção obtidos durante a fotodegradação do fenol na 1ª fase, utilizando o carvão activado Q-Ti. Concentração de Q-Ti: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W. b) Absorvância ao longo do tempo de irradiação para um comprimento de onda de 270 nm.**

Tal como foi verificado para a fotólise do fenol (Figura 3.6 a), também nestes espectros existem alterações significativas na absorvância da solução ao longo do tempo de irradiação. No entanto, existe uma grande diferença entre os dois conjuntos de espectros, que se relaciona com a quantidade de quinona aparentemente formada em solução.

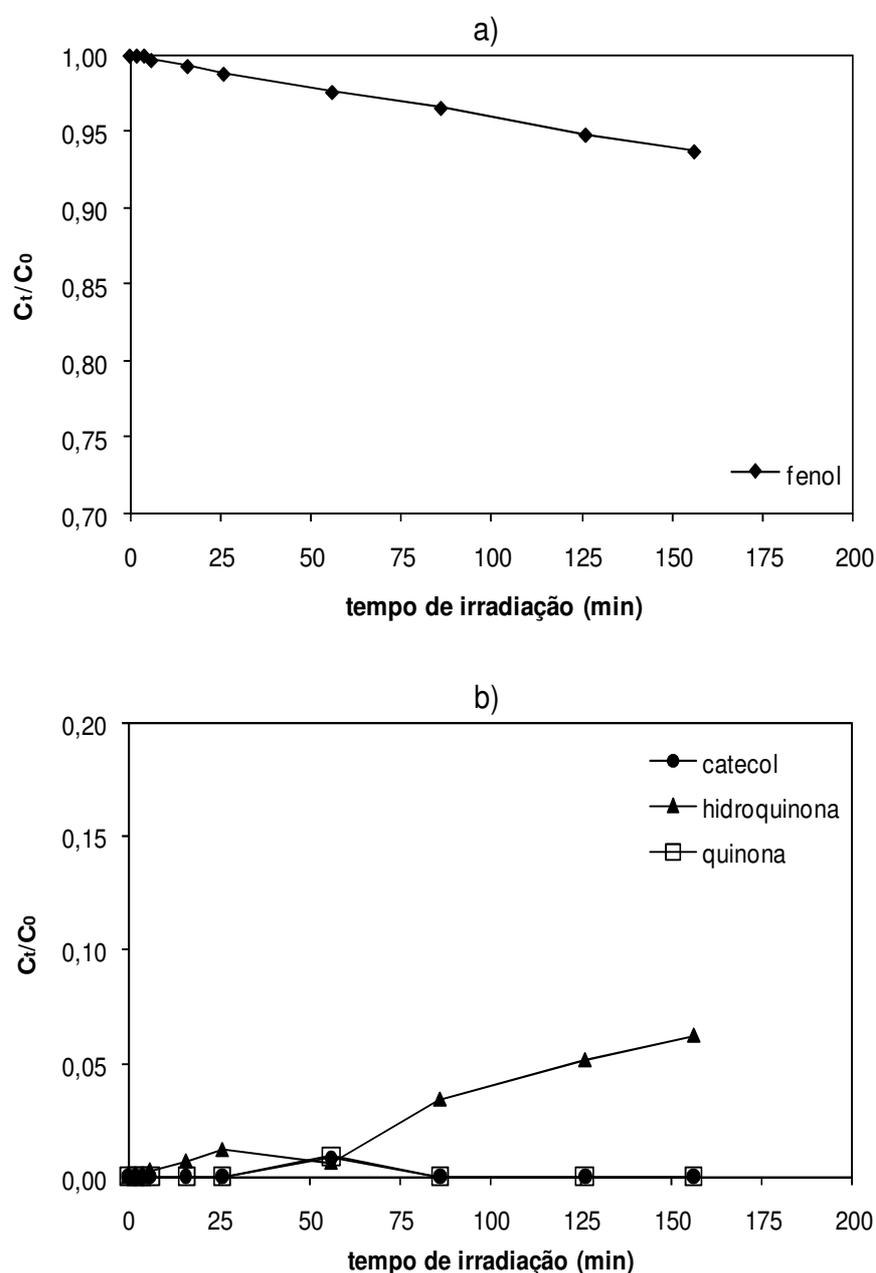
Neste caso, como a reacção de oxidação de fenol é catalisada pela presença de TiO<sub>2</sub> fotoexcitado, que se encontra impregnado na amostra de carvão activado, esperava-se que os espectros obtidos indicassem uma maior formação de intermediários. De facto observando a diminuição de absorvância a 270 nm conclui-se que 26% de fenol foi degradado enquanto a análise a 247 nm indica que apenas 0,4% de quinona estão presentes em solução.

Esta aparente diminuição de quinona formada em relação ao processo de fotólise e a discrepância entre as leituras a 270 nm e a 247 nm indicam que ocorre adsorção dos intermediários formados no carvão activado.

Como já foi referido anteriormente, o método de decomposição espectral permite determinar a quantidade de fenol em solução, quando há sobreposição de espectros. Quanto maior for a quantidade de intermediários em solução, maior vai ser a sua influência no espectro de absorção do fenol. Assim a taxa de desaparecimento do fenol obtida por leitura directa é sempre menor que a obtida por decomposição espectral.

No entanto, aplicando decomposição espectral (Figura 3.14) obtém-se uma taxa de fenol fotodegradado de 6%, enquanto por leitura directa a 270 nm (Figura 3.13 a), se obtém uma

taxa de 26%. Esta incongruência deve-se ao facto da quinona ser adsorvida no carvão activado e portanto, não é possível fazer o balanço de massas correcto para a decomposição espectral, pelo que este método não pode ser aplicado.



**Figura 3.14. a) Remoção de fenol em solução e b) Formação de intermediários no período de fotodegradação aplicando o método de decomposição espectral. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 450W.**

Assim sendo, o tratamento de dados para a fotodegradação, utilizando os carvões activados, teve de ser feita com base na leitura directa dos valores da absorvância máxima do fenol, obtidos a 270 nm, sempre que a quinona é adsorvida numa quantidade significativa.

Nos carvões activados onde a quinona é menos adsorvida, resultando num aumento da absorvância a 270 nm (Carvão activado FY, FY-Ti, BKK, Q-Fe-Ti 600), o tratamento foi feito com base nos valores de absorvância da quinona obtidos a 247 nm. Neste caso, considera-se que a quantidade de fenol fotodegradado é pelo menos igual à quantidade de quinona formada. Em qualquer dos casos, é preciso ter em atenção que existe um erro associado e que os valores obtidos correspondem ao limite inferior da quantidade de fenol degradado.

A Figura 3.15 mostra a quantidade de fenol em solução ao longo da fotodegradação com o carvão Q-Ti, determinada por leitura directa.

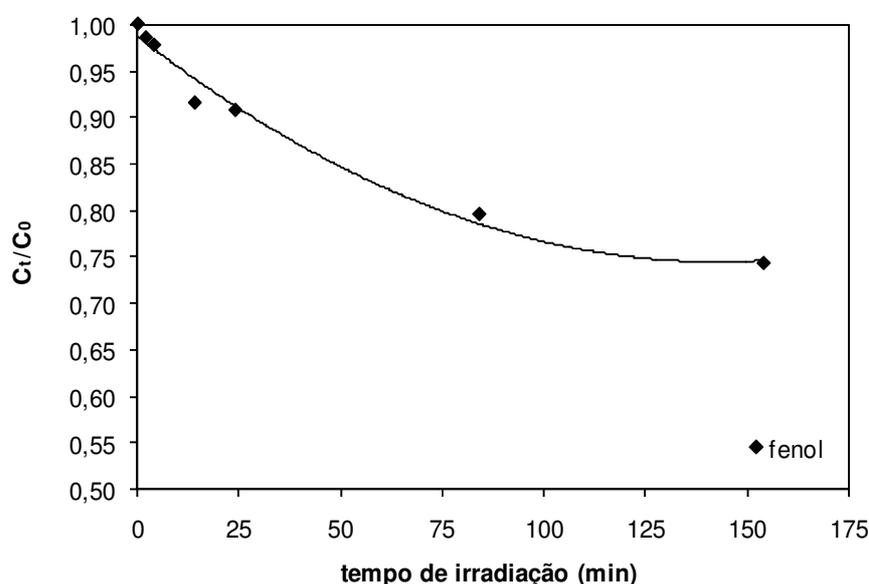
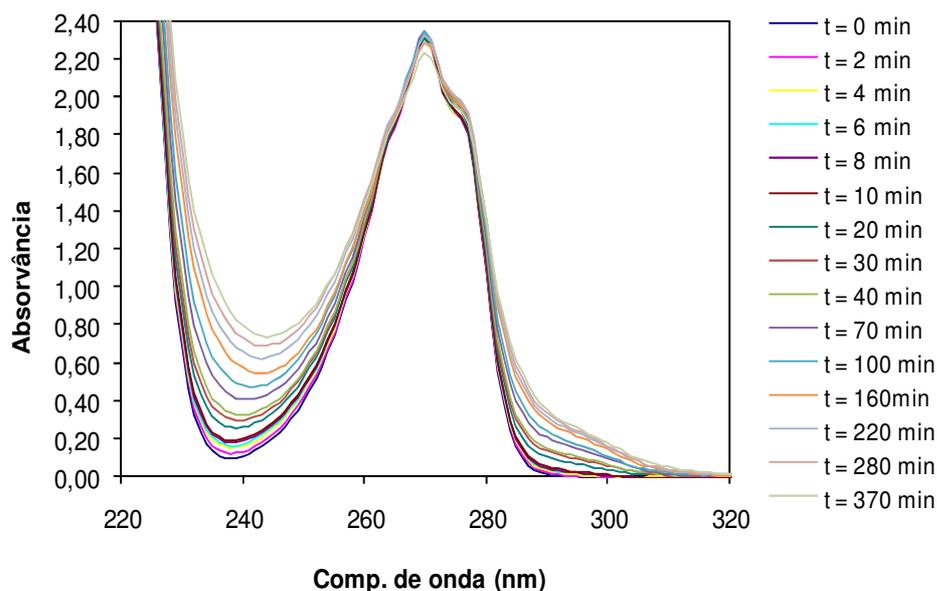


Figura 3.15. Remoção de fenol por fotodegradação utilizando carvão activado Q-Ti. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

### 3.3.1.3. Tratamento de resultados da fotodegradação heterogénea do fenol, utilizando amostras de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa

A fotodegradação do fenol com as amostras de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa foi realizada com o intuito de se comparar a actividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, no caso em que este se encontra em suspensão e no caso em que o TiO<sub>2</sub> se encontra impregnado em carvão activado, e assim discutir posteriormente a influência dessa impregnação na actividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>.

A Figura 3.16 mostra os espectros de absorção obtidos ao longo da irradiação desta amostra.



**Figura 3.16.** Espectros de absorção obtidos ao longo da fotodegradação do fenol na 1ª fase a 270 nm, utilizando amostras de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa. Concentração de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa: 0,064 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

Verificam-se novamente variações de absorvância que indicam a formação de novos compostos (Figura 3.16). Estas alterações são diferentes das que foram observadas no processo de fotólise (Figura 3.6a), o que permite concluir que o TiO<sub>2</sub> interfere nas reacções que ocorrem durante a fotodegradação do fenol.

No caso da irradiação da amostra com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, sem carvão activado, pode-se utilizar o método de decomposição espectral no tratamento de resultados, pois como já foi demonstrado anteriormente, o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa não possui uma capacidade de adsorção significativa (Figura 3.5).

Seguindo os mesmos passos que foram apresentados durante o tratamento da fotólise do fenol, é possível a determinação da quantidade de fenol degradado.

A Figura 3.17 mostra a fracção do fenol e dos intermediários em solução, ao longo da irradiação com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa.

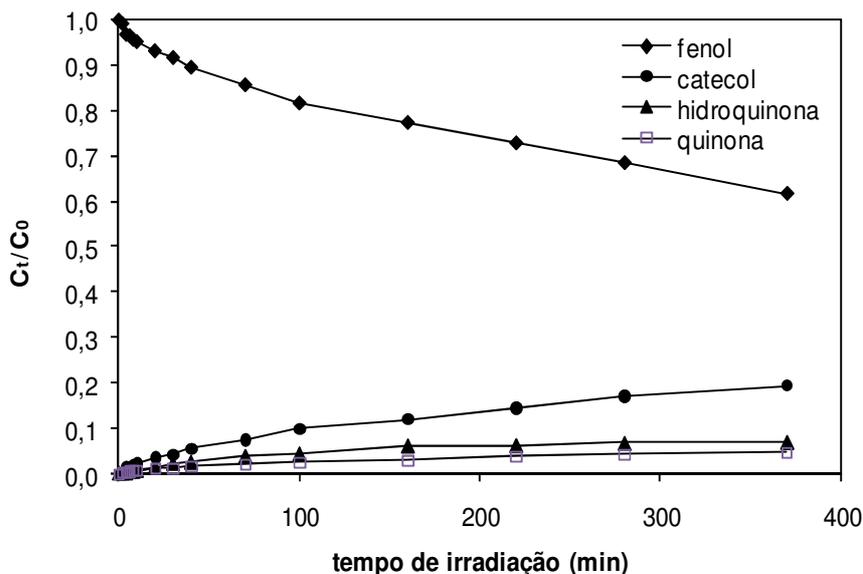


Figura 3.17. Remoção de fenol em solução por fotodegradação heterogênea com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa. Concentração de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa: 0,064 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

Observa-se que ao longo do tempo, a concentração de fenol vai diminuindo, enquanto as restantes concentrações dos intermediários vão aumentando, indicando coerência dos resultados.

Comparando estes resultados com os resultados obtidos durante o período de fotólise, verifica-se que as diferenças dos respectivos conjuntos de espectros de absorção, se devem essencialmente a uma maior formação de catecol e uma menor formação de quinona durante a fotodegradação com o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa.

É possível ainda verificar pela comparação de resultados obtidos que na presença de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, a quantidade de fenol degradado é maior.

### 3.3.2. Discussão de resultados da fotodegradação do fenol

Após o período de adsorção, as amostras foram irradiadas com luz ultravioleta, ocorrendo a fotodegradação do fenol.

Numa primeira fase, deixou-se que o fenol, com uma concentração de  $1,03 \times 10^{-3}$  M, fosse adsorvido pelo carvão activado, durante um determinado intervalo de tempo até se atingir o equilíbrio de adsorção.

Quando é feita a irradiação da amostra, a quantidade de fenol fotodegradado obtida é a soma da quantidade fotodegradada pelo processo de fotólise e pelo processo de fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub>. No entanto, é possível que possa ocorrer a troca de fenol pelos intermediários da fotodegradação, nos sítios activos do carvão activado.

Uma vez que a concentração de fenol em solução é diferente após o período de adsorção para cada amostra de carvão activado, a quantidade de fenol degradada por fotólise é também diferente. Portanto, quando posteriormente é feito uma comparação da actividade fotocatalítica dos carvões activados, os resultados podem conduzir a conclusões erradas. A Figura 3.18 mostra a taxa de degradação do fenol para duas amostras de carvões diferentes, mas com a mesma concentração em solução (0,8 g.L<sup>-1</sup>).

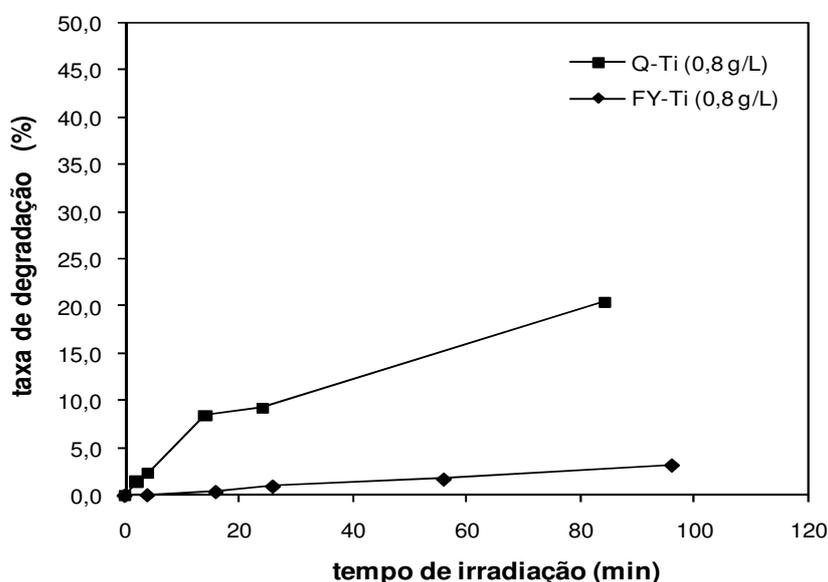


Figura 3.18. Taxas de degradação do fenol na 1ª fase, utilizando o carvão activado Q-Ti e o carvão activado FY-Ti. Concentração de carvões: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

Numa primeira análise das taxa de degradação para os dois carvões, poder-se-ia concluir que o carvão activado Q-Ti tem uma maior actividade fotocatalítica na fotodegradação do fenol, que o carvão activado FY-Ti. No entanto, a irradiação com Q-Ti foi iniciada com um absorvância em solução de 0,71, que é 35% superior à absorvância do fenol após equilíbrio de adsorção na solução contendo FY-Ti. Conseqüentemente, a quantidade de fenol degradado por fotólise é maior, e a conclusão tirada inicialmente pode não estar totalmente correcta.

Assim, foi feita, numa segunda fase, um esquema experimental diferente, de modo a corrigir a influência da fotólise. Para tal, ajustaram-se as quantidades de fenol em solução de todas as amostras para começar a irradiação com mesma absorvância a 270 nm. A

concentração de fenol em solução disponível para a fotólise é a mesma, garantindo que as diferenças na quantidade de fenol fotodegradado dependem principalmente do processo de fotocatalise heterogénea e da actividade do TiO<sub>2</sub> presente nos carvões activados (Figura 3.19).

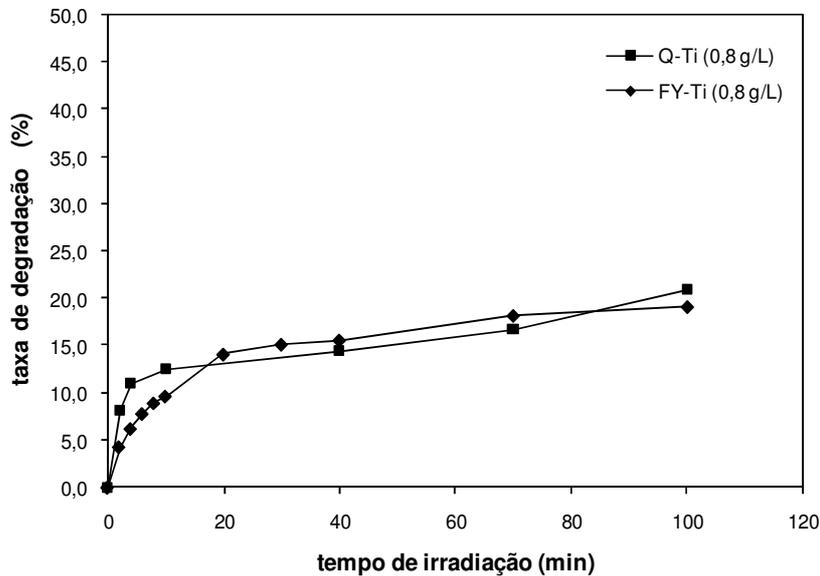


Figura 3.19. Taxas de degradação do fenol na 2ª fase, utilizando o carvão activado Q-Ti e o carvão activado FY-Ti. Concentração de carvões: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

Para ser possível a comparação da quantidade de fenol fotodegradado entre as várias amostras irradiadas, foi feita uma correcção tendo em conta a luz absorvida pelo fenol, que é apenas uma fracção da luz emitida pela fonte de irradiação.

Esta correcção é necessária pois a quantidade de luz absorvida depende da variação de luz emitida pela lâmpada UV, dos restantes compostos que estão presentes em solução e que também absorvem luz e da opacidade da solução, isto é, da quantidade de partículas de carvão activado que se encontram suspensas em solução e que funcionam como um filtro da luz emitida.

A correcção da luz absorvida pelo fenol para as amostras em que a absorvância a 270nm diminui é feita a partir da Equação 3.6 que se baseia na equação do rendimento quântico do processo de fotodegradação (Equação 1.23).

$$\Phi_t = \frac{n'_{\text{fenol reagidas}}}{I_0 (1 - 10^{-A_t}) \Delta t} \quad \text{Equação 3.6}$$

Em que  $\Phi_t$  é o rendimento quântico;  $n_{\text{fenolreagidas}}$  corresponde à quantidade de fenol que reagiu (mol);  $I_0$  representa um fluxo fotónico em moles por unidade de tempo ( $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e  $A_t$  é a média da absorvância a 270nm, medida no intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) considerado.

Nos carvões onde há pouca adsorção de quinona, verificando-se um aumento da absorvância a 270nm foi utilizada a Equação 3.7.

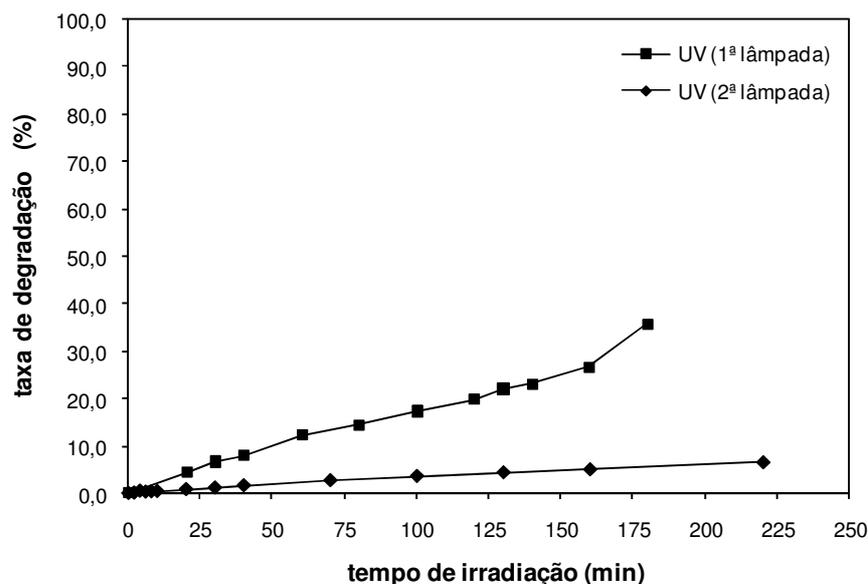
$$\Phi_t = \frac{n'_{\text{fenolreagidas}}}{I_0 (1 - 10^{-A_t}) \left(\frac{A_{\text{fenol}}}{A_t}\right) \Delta t} \quad \text{Equação 3.7}$$

Em que  $A_{\text{fenol}}$  é a média da absorvância estimada para o fenol, calculada com base na concentração de quinona formada.

Neste estudo, apesar de não ter sido realizada actinometria convencional para determinar  $I_0$ , foi sempre realizada em paralelo a fotodegradação do fenol em solução (sem catalisador), nas mesmas condições da fotodegradação com as amostras de carvão activado.

Este procedimento permitiu obter uma referência, de forma a calibrar a variação de intensidade da lâmpada através das variações da taxa de degradação do fenol em solução (obtidas durante a fotólise do fenol). Esta referência de calibração tornou-se muito importante para a intercomparação de resultados das duas fases da fotodegradação, uma vez que estas foram realizadas com lâmpadas diferentes (uma lâmpada UV de 450 W na primeira fase e outra de 150 W na segunda fase).

A Figura 3.20 mostra a taxa de degradação do fenol durante o período de fotodegradação pelo processo de fotólise para as duas fases consideradas.



**Figura 3.20.** Taxa de degradação de fenol durante a fotólise. Resultados obtidos na primeira fase, com uma irradiação a 270 nm, utilizando a lâmpada UV de 450 W e na segunda fase, com uma irradiação a 270 nm, utilizando a lâmpada UV de 150 W.

Verifica-se, como era de esperar, que uma maior intensidade da lâmpada permite uma maior fotólise do fenol.

### 3.3.2.1. Fotodegradação do fenol na primeira fase

As Figuras 3.21a e 3.21b permitem comparar a taxa de degradação do fenol entre os processos de fotólise e fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> impregnado em carvão activado, utilizando os carvões Q e Q-Ti de uma forma exemplificativa.

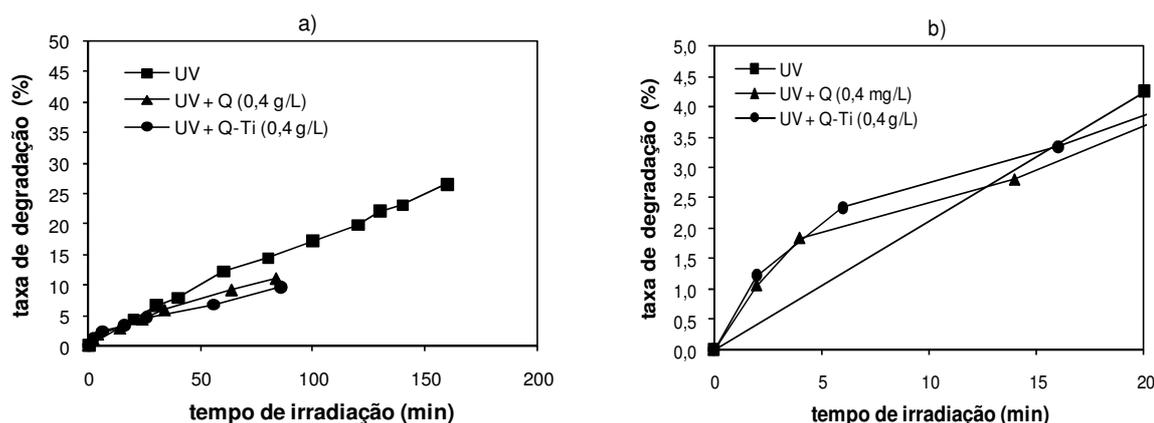


Figura 3.21. a) Taxa de degradação do fenol ao longo do tempo irradiação utilizando os carvões Q e Q-Ti. B) Taxa de degradação do fenol no início da irradiação utilizando os carvões Q e Q-Ti. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

Verifica-se que durante a fotólise do fenol, a taxa de degradação varia linearmente ao longo do tempo e que na presença dos carvões Q e Q-Ti, a taxa de degradação diminui, indicando a perda da actividade fotocatalítica e/ou a diminuição dos sítios activos no carvão activado disponíveis para adsorção do fenol, causada pela adsorção dos intermediários da fotodegradação do fenol.

É possível verificar também pela diferença entre a representação de UV e de UV + Q (0,4 g.L<sup>-1</sup>), que o carvão activado sem a impregnação de TiO<sub>2</sub> apresenta actividade fotocatalítica, que se deve provavelmente à fotoexcitação dos grupos funcionais oxigenados da superfície do carvão activado.

No início da irradiação (Figura 3.21b), a taxa de degradação por fotocatalise heterogénea é superior à da fotólise. Para tempos de irradiação mais longos, para além da diminuição da taxa de degradação por fotocatalise heterogénea deve existir também uma diminuição da quantidade degradada por fotólise. De outro modo, a tempo longos, as curvas de fotodegradação em ambos os processos coincidiriam. O observado pode ser explicado por alguns factores, como aumento da opacidade da solução causado pelas partículas de carvão activado em suspensão, cujo tamanho vai diminuindo com o tempo de irradiação devido à agitação, funcionando como um filtro de luz; a diminuição da quantidade de fenol disponível para a absorção de fotões e absorção de luz pelos intermediários que se formam na degradação do fenol.

O TiO<sub>2</sub> P25 Degussa permite aparentemente uma maior degradação para uma concentração de 0,4 g.L<sup>-1</sup> (Figura 3.22), no entanto, é difícil tirar conclusões em relação à eficiência

absoluta, pois as partículas em suspensão do  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa não interferem na quantidade de luz disponível ao sistema como as partículas de carvão activado.

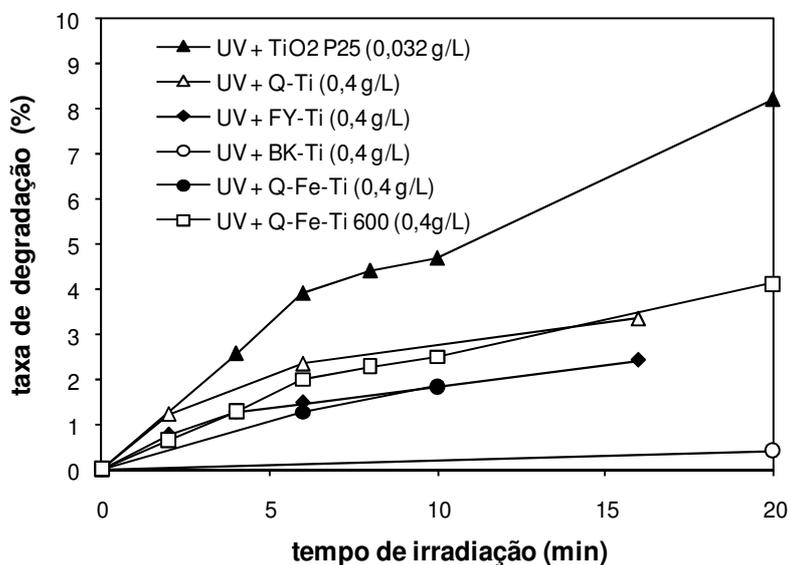


Figura 3.22. Taxa de degradação de fenol por fotocatalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$ . Concentração de carvão activado:  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ . Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

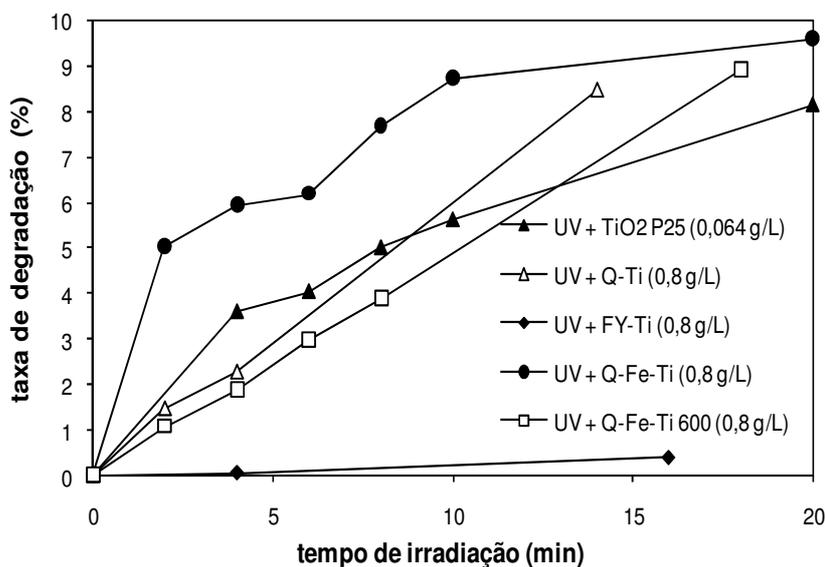


Figura 3.23. Taxa de degradação de fenol por fotocatalise heterogénea com  $\text{TiO}_2$ . Concentração de carvão activado:  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ . Intensidade da lâmpada UV: 450 W.

Em relação à influência da massa de fotocatalisador na fotocatalise heterogénea, verifica-se que inicialmente uma maior massa permite uma maior taxa de degradação (Figuras 3.22 e 3.23).

### 3.3.2.2. Fotodegradação do fenol na segunda fase

Na segunda fase, depois de todas as correcções efectuadas é possível comparar as amostras de uma forma mais rigorosa.

A Figura 3.24 permite concluir que para os carvões utilizados, as amostras Q, Q-Ti, FY e FY-Ti são as que permitem uma maior taxa de degradação do fenol.

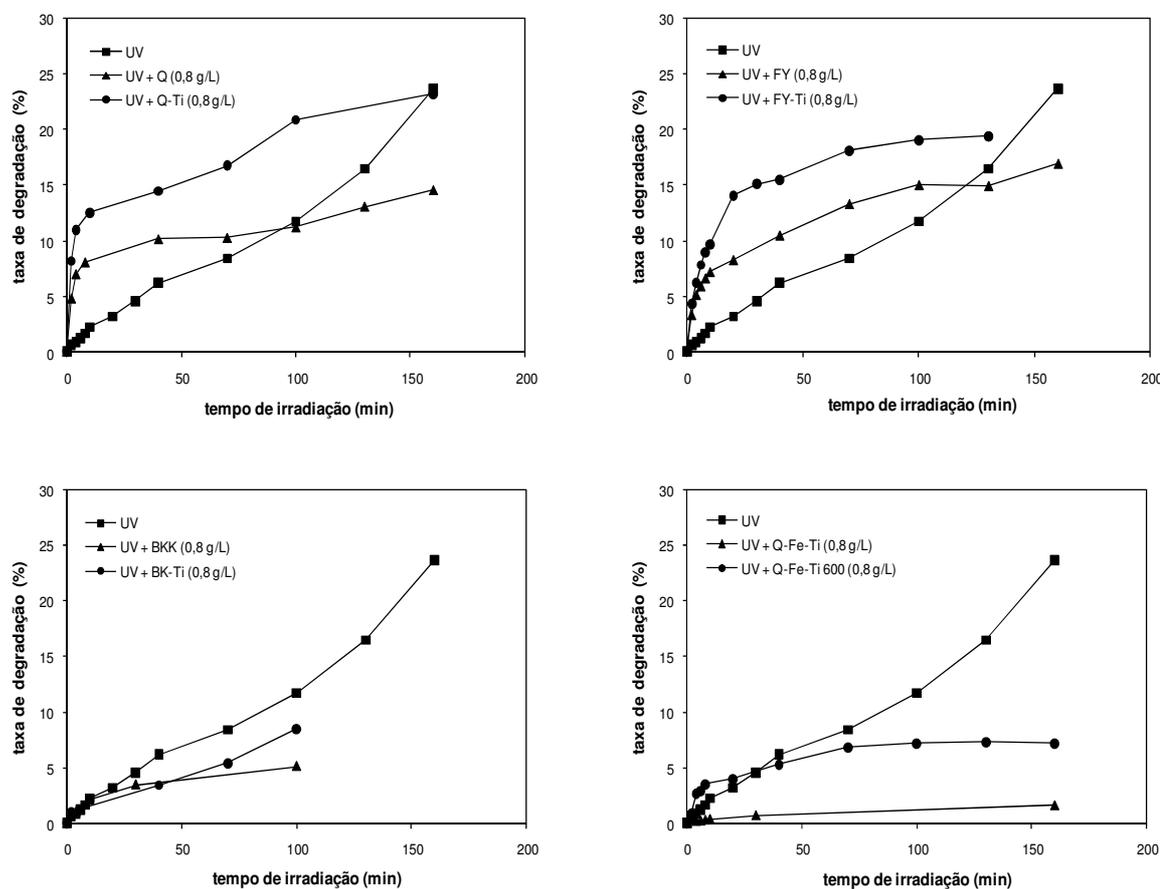


Figura 3.24. Taxa de degradação de fenol. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 150 W.

Para tempos mais longos verifica-se um decréscimo na quantidade degradada por fotocatalise, o que se deve às razões já mencionadas na discussão de resultados da 1ª fase.

No início da irradiação, as amostras Q-Ti e FY-Ti permitem uma maior degradação do fenol que o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (Figura 3.25), o que se deve possivelmente à actividade fotocatalítica do próprio carvão activado, pois a percentagem de TiO<sub>2</sub> nestes carvões é muito baixa.

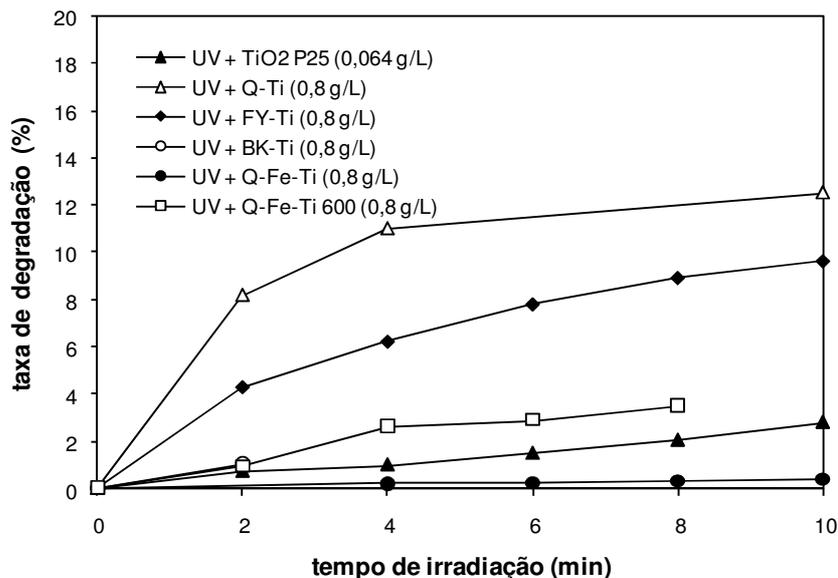


Figura 3.25. Taxa de degradação no processo de fotocatalise heterogénea, na presença de TiO<sub>2</sub>. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 150 W.

Foram ainda determinadas as velocidades iniciais do processo de fotodegradação pela Equação 3.8, com base na Equação 1.27.

$$\frac{\Delta n_r}{\Delta t} = \frac{n'_{\text{fenolreagidas}}}{(1 - 10^{-A_t}) \Delta t} = \Phi_t I_0 \quad \text{Equação 3.8}$$

A representação gráfica do número de moles de fenol que reagiram no início da irradiação permite determinar a velocidade inicial de fotodegradação do fenol pelo declive da recta ajustada aos valores experimentais. A Figura 3.26 mostra de uma forma exemplificativa, os valores obtidos durante a fotólise e durante a fotocatalise heterogénea com os carvões Q e Q-Ti (os gráficos correspondentes às restantes amostras encontram-se em anexo, Anexo 7.6)

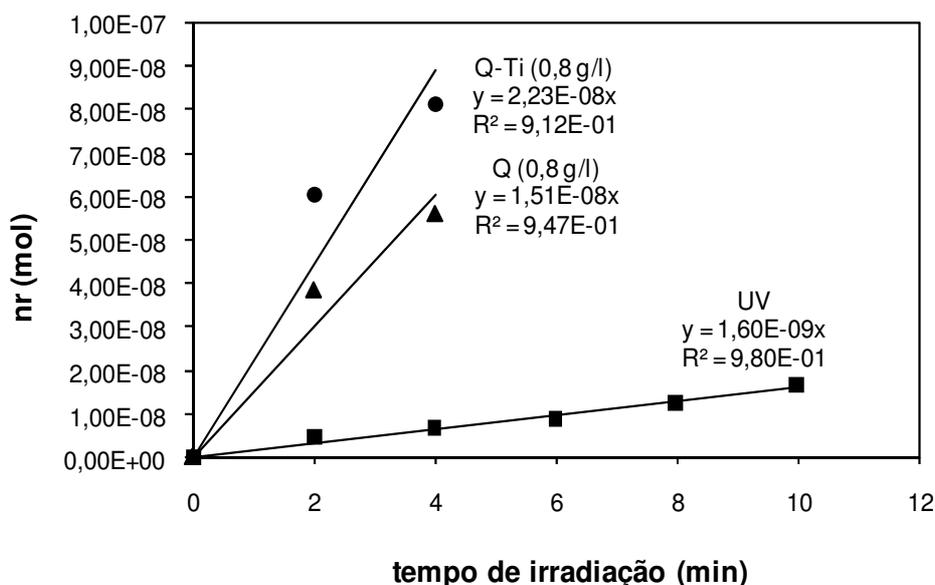


Figura 3.26. Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol por fotólise e por fotocatalise heterogénea com os carvões Q e Q-Ti. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada UV: 150 W.

A Tabela 3.4 indica os valores obtidos para todas as amostras. Pode-se verificar que para uma fase inicial de irradiação, todas as amostras, à excepção do carvão activado Q-Fe-Ti, permitem uma degradação do fenol superior à degradação obtida por fotólise ou por fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa. Consequentemente, a impregnação de TiO<sub>2</sub> nestes carvões permite que o processo de fotodegradação do fenol se torne mais eficaz, em curtos intervalos de tempo de irradiação.

Tabela 3.4. Velocidades iniciais da fotodegradação do fenol

Amostra	$\Phi \cdot I_0 \times 10^9$ (mol.min <sup>-1</sup> )
UV	1,60
Q	15,1
Q-Ti	22,3
FY	10,1
FY-Ti	12,3
BKK	2,08
BK-Ti	3,98
Q-Fe-Ti	0,32
Q-Fe-Ti 600	4,00
TiO2 P25 Degussa	1,82

No caso do carvão activado Q, a velocidade inicial de fotodegradação é bastante significativa e esta aumenta quando é feita a impregnação do TiO<sub>2</sub> (embora a quantidade de TiO<sub>2</sub> seja apenas de 4% em massa). De facto, os carvões Q e Q-Ti são os carvões que apresentam maior área de BET e maior volume microporoso (Tabela 3.1), que permitem uma maior adsorção do fenol que irá ser degradado por fotocatalise heterogénea.

Em relação ao carvão activado FY, este também apresenta uma velocidade inicial significativa, que aumenta pela impregnação de TiO<sub>2</sub> (1,8% m/m). No entanto, este aumento é pouco significativo, o que pode estar relacionado com a baixa quantidade de TiO<sub>2</sub> impregnado ou com o erro experimental.

Os carvões FY e FY-Ti apresentam velocidades iniciais mais baixas que os carvões Q e Q-Ti. Pelos valores da Tabela 3.1, verifica-se que a área BET e o volume microporoso são também significativamente mais baixos em relação aos carvões Q e Q-Ti. Portanto, é provável que um aumento da quantidade de fenol adsorvido permita uma maior fotodegradação do fenol.

O aumento da velocidade inicial verificado para o carvão activado BKK pela impregnação de TiO<sub>2</sub> (4% m/m) pode também estar relacionado com o erro experimental. Os valores de velocidades iniciais observados são muito baixos em relação aos carvões Q e FY, no entanto este carvão activado apresenta características texturais idênticas às do carvão activado Q. Os espectros de absorção durante o período de adsorção com estes carvões (Anexo 7.4, Figuras 7.26-7.31) indicam que existe a formação de novos compostos que provavelmente influenciam a fotodegradação do fenol.

Durante modificação superficial do carvão activado Q feita com Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Q-Fe-Ti e Q-Fe-Ti 600), podem-se formar os óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO. A presença destes óxidos pode conduzir também à formação de radicais livres pelos processos fenton (Equações 1.6-1.8) e foto-fenton (Equações 1.9a e 1.9b).

No entanto, a formação de radicais livres através destes processos ocorre pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido, logo é necessário que haja uma quantidade suficiente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e que o meio reaccional tenha um pH baixo. Assim, como estas condições não se verificam, os valores da velocidade inicial para estes carvões são muito mais baixos que os valores para o carvão activado Q-Ti.

#### 4. Conclusão

O período de adsorção do fenol em carvão activado realizado antes da irradiação é um passo fundamental para que haja um maior rigor na análise dos resultados obtidos durante a fotodegradação do fenol, pois assim, pode-se garantir que a variação da quantidade de fenol em solução depende apenas dos processos de fotólise e fotocatalise heterogénea.

A amostra de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa possui uma capacidade de adsorção do fenol muito baixa em relação aos carvões activados.

O método de decomposição espectral pode ser aplicado na fotólise do fenol e na fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa. No entanto, para as amostras dos carvões activados, este método não é aplicável, pois o balanço de massas não fecha devido à partição selectiva dos fotoprodutos à superfície do adsorvente. Assim, os dados foram tratados por leitura directa do espectro de absorção a 270 nm (pico da banda de absorção do fenol).

Como as bandas de adsorção dos restantes compostos influencia a banda de absorção do fenol, a leitura directa permite apenas que seja obtido o limite inferior da quantidade de fenol degradado.

Nos caso em que não foi possível determinar a quantidade de fenol degradado a 270nm, a leitura directa foi feita a 247 nm (pico de absorção de quinona), onde é assumido que a quantidade de fenol degradado é pelo menos igual à da quinona formada, o que também corresponde a um limite inferior da quantidade de fenol degradado.

Este estudo permitiu concluir que no início do processo, a fotodegradação com as amostras de carvão activado é mais eficiente que a fotodegradação por fotólise e por fotocatalise heterogénea com TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, o que em parte se deve à actividade fotocatalítica do carvão activado. No entanto para tempos mais longos de irradiação, verifica-se uma perda da actividade fotocatalítica e/ou uma diminuição dos sítios activos disponíveis para a adsorção do fenol, o que afecta o processo de fotodegradação do fenol.

O facto das amostras de carvão activado sem a modificação superficial com TiO<sub>2</sub> também possuírem actividade fotocatalítica, deve-se possivelmente à fotoexcitação dos grupos funcionais oxigenados da superfície do carvão activado.

A opacidade da solução provocada pelas partículas de carvão activado em suspensão funciona com um filtro de luz, o que afecta a eficiência do processo.

Pelos resultados obtidos neste estudo, verificou-se que o carvão activado Q é o carvão comercial que apresenta maior actividade fotocatalítica, que pode ser aumentada pela impregnação de TiO<sub>2</sub>.

O aumento da actividade fotocatalítica verificado pela impregnação de TiO<sub>2</sub> nos carvões FY e BKK não é significativo e pode estar relacionado com o erro experimental.

O carvão activado FY apresenta uma actividade catalítica mais baixa que o carvão activado Q, sendo que este carvão activado apresenta também uma menor área de BET e volume microporoso, e portanto a quantidade de fenol adsorvido que poderá ser fotodegradado por fotocatalise heterogénea também será menor.

O carvão activado BKK apresenta uma actividade fotocatalítica significativamente inferior à actividade do carvão activado Q, apesar de possuírem características texturais idênticas.

A modificação superficial do carvão activado Q com ferro (Q-Fe-Ti E Q-Fe-Ti 600) não permitiu obter uma maior eficiência do processo em relação ao carvão activado Q-Ti.

## 5. Perspectivas futuras

O processo de fotocatalise heterogénea é influenciado por muitos parâmetros, sendo que alguns deles ainda se encontram em estudo.

Neste caso, seria interessante estudar qual a influência do pH ao longo da irradiação, para obter uma fotodegradação mais eficiente.

Existe a necessidade de quantificar melhor os intermediários e avaliar a sua interferência no processo, isto é, verificar se durante a oxidação destas espécies não se formam novas espécies resistentes à fotodegradação.

Utilizar um método que permita interpretar como é que os processos envolventes na fotodegradação do fenol com TiO<sub>2</sub> em carvão activado (adsorção e dessorção de fenol e intermediários) podem influenciar numa maior ou menor quantidade de fenol fotodegradado.

Analisar o processo fotocatalise heterogénea com outros adsorventes que permitam a incorporação de TiO<sub>2</sub>, e simultaneamente uma menor interferência na luz absorvida pelo meio reaccional.

Analisar a possibilidade da utilização de luz solar para fotodegradação. E ainda estudar outros semicondutores, para que o processo se torne mais amplo a vários comprimentos de onda.

Estudar o processo de fotodegradação em vários tipos de reactores, comparando a eficiência dos mesmos.

## 6. Bibliografia

[1] Garrels, R. M.; Mackenzie, F. T.; Hunt, C., *Chemical cycles and the global environment - assessing human influences*. California, William Kaufmann Inc. 1975, p. 1-13. (in Mestre Alberici, R., *Fotodegradação de fenol e fenóis clorados catalisada por dióxido de titânio*. Universidade estadual de Campinas, 1992)

[2] Busca, G.; Berardinelli, S.; Resini, C.; Arrighib, L., *Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments*. Journal of Hazardous Materials, 160, 2008, 265–288.

[3] Environmental Protection Agency, *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Washington. 1998. 2-1a, 2-6.

[4] Munter, R., *Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50 (2), 2001, 59-80.

[5] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today, 53, 1999, 51–59.

[6] Karunakaran, C.; Dhanalakshmi, R., *Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 2008, 1315– 1321.

[7] Pardeshi, S. K.; Patil, A. B., *A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy*. Solar Energy, 82, 2008, 700-705.

[8] Ma, R.; Li, G., *Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater*. Chemical Engineering Journal, 119, 2006, 55–59.

[9] Roig, B.; Gonzalez, C.; Thomas, O., *Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet Spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part A, 59, 2003, 303-307.

[10] Akbal, F.; Onar, A., *Photocatalytic degradation of phenol*. Environmental Monitoring and Assessment, 83, 2003, 295-302.

[11] Tryba, B.; Tsumura, T.; Morawski, A.W.; Inagaki, M., *Carbon-coated anatase: adsorption and decomposition of phenol in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 50, 2004, 177–183.

[12] Bahnemann, D., *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. Solar Energy, 77, 2004, 445–459

[13] Pasqualli, M.; Santarelli, F.; Porter, I. F.; Yue, P. L., *Radiative transfer in photocatalytic systems*. AIChE J., 42, 1996, 532-537. (citado em [14])

[14] Lasa, H.; Serrano, B.; Salaices, M., *Photocatalytic Reaction Engineering*, 1<sup>a</sup> edição, Estados Unidos da América, Springer, 2005.

[15] Chiou, C.; Wu, C.; Juang, R., *Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process*. Chemical Engineering Journal, 139, 2008, 322-329.

[16] Legrini, O.; Oliveros, E.; and Braun, A. M., *Photocatalytic processes for water treatment*. Chemical Reviews., 93, 1993, 671-698.

[17] Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical Reviews. 95(1), 1995, 69-96.

[18] Al-Ekabi, H.; Serpone, N., *TiO<sub>2</sub> advanced photo-oxidation technology: effect of electron acceptors*. Photocatalytic purification and treatment of water and air, 1993, 321-335. (citado em [14])

[19] Fox, M., *Photocatalytic oxidation of organic substances*, in Photocatalysis and Environment: Trends and Applications, M. Schiavelloed. New York, 1988, 445-467. (citado em [14])

[20] Peill, N.; Hoffmann, M., *Development and optimization of a TiO<sub>2</sub> coated fiber optic cable reactor: Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol*. Environ. Sci. & Technol., 29, 1995, 2974-2981.

[21] Suri R.; Liu, J.; Hand, D.; Crittenden, J.; Perram, D.; MuUims, M., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. Water Environ. Res., 65(5), 1993, 665-673. (citado em [14])

[22] Fox, M.; Dulay, M., *Heterogeneous photocatalysis*. Chemical Reviews, 93, 1993, 341-357.

[23] Tryba, B.; Morawski, A. W.; Inagaki, M., *Application of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon to the removal of phenol from water*. Applied Catalysis B: Environmental, 41, 2003, 427-433.

[24] Mandelbaum, P.; Regazzoni, A.; Belsa, M.; and Bilmes, S., *Photo-electro-oxidation of alcohol on titanium dioxide thin film electrodes*. Physical Chemistry. B, 103(26), 1999, 5505-5511. (citado em [14])

[25] Hawley, G., *The condensed chemical dictionary*. 8<sup>a</sup> edição, Litton Educational Publishing Inc., Toronto , 1971. (citado em [14])

[26] Tryba, B.; Toyoda, M.; Morawski, A. W.; Inagaki, M., *Modification of carbon-coated TiO<sub>2</sub> by iron to increase adsorptivity and photoactivity for phenol*. Chemosphere, 60, 2005, 477-484.

[27] Tryba, B.; Morawski, A. W.; Inagaki, M., *A new route for preparation of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon*. Applied Catalysis B: Environmental, 46, 2003, 203-208.

[28] University of Colorado, *Mineral Structure and Property data: TiO<sub>2</sub> Group*. Disponível em <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. Acedido em 8 de Junho de 2009.

[29] Ren, W.; Ai, Z.; Jia, F.; Zhang, L.; Fan, X.; Zou, Z., *Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental, 69, 2007, 138-144.

[30] Bolton, J. R.; Safarzadeh-Amiri, A.; Cater, S. R., *The detoxification of waste water streams using solar and artificial UV light sources*, in *Alternative Fuels and the Environment*, F. S. Sterret ed., Boca Raton, 1995, 187-192. (citado em [14])

[31] Szechowski, J.; Koval. C; Noble, R.; Taylor, A., *Vortex reactor for heterogeneous photocatalysis*. *Chem. Eng Sci.*, 50 (20), 1995, 3163-3173. (citado em [14])

[32] Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P., *The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments*. *Catalysis Today*, 53, 1999, 131–144.

[33] Ibusuki, T.; Kutsuna, S.; Takeuchi, K., *Removal of low concentration air pollutants through photoassisted heterogeneous catalysis*. *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, 1993, 375-386. (citado em [14])

[34] Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L., *TiO<sub>2</sub> photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon*. *Carbon*, 44, 2006, 325-333.

[35] Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J. M., *Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 1998, 281-291.

[36] Horspool, W.; Armesto, D., *Organic Photochemistry*, 1ª edição, Inglaterra, Ellis Horwood Limited, 1992.

[37] Serpone, N.; Salinaro, A., *Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. Part I: Suggested Protocol*. *Pure and Appl. Chem.*, 71(2), 1999, 303–320.

[38] Sun, L.; Bolton, J. R., *Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub> Suspensions*. *J. Phys. Chem.*, 100 (10), 1996, 4127-4134.

[39] Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. *Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., 76 (12), 2004, 2105–2146.

[40] Chiou, C.; Wu, C.; Juang, R., *Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process*. Chemical Engineering Journal, 139, 2008, 322-329.

[41] Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., *Catalise heterogénea*. 2<sup>a</sup> edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007, p. 55-56, 191-198 e 203.

[42] Dijkstra, M. F. J.; Michourius, A.; Buwalda, H.; Pannemau, H. J.; Wilkelman, J. G. M.; Beenackers, A. M., *Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems-photocatalytic degradation*. Catalysis Today, 66, 2001, 487-494.

[43] Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R.; Goslich, R., *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*. Catalysis Today, 58, 2000, 199-230. (in Mestre Sauer, T., *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002)

[44] Poullos, I.; Tsachpinis I., *Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 1999, 349-357. (in Mestre Sauer, T., *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002)

[45] Lakshimi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S., *Study on TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of methylene blue*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 88, 1995, 163-167.

[46] Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Pichat, P., *Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment*. Catalysis Today, 17, 1993, 7-20. (citado em [14])

[47] Poullos, I.; Aetopoulou, I., *Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions*. Environmental Technology, 20, 1999, 479-487.

[48] Lee, B.; Liaw W.; Lou, J., *Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension*. Environmental Engineer Science, 16 (3), 1999, 165-175. (in Mestre Sauer, T., *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002)

[49] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press, London, 1999, p. 176.

[50] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak M., *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review*. Chemosphere, 2005, 58, 1049–1070.

## 7. Anexos

### 7.1. Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para as amostras de carvões activados

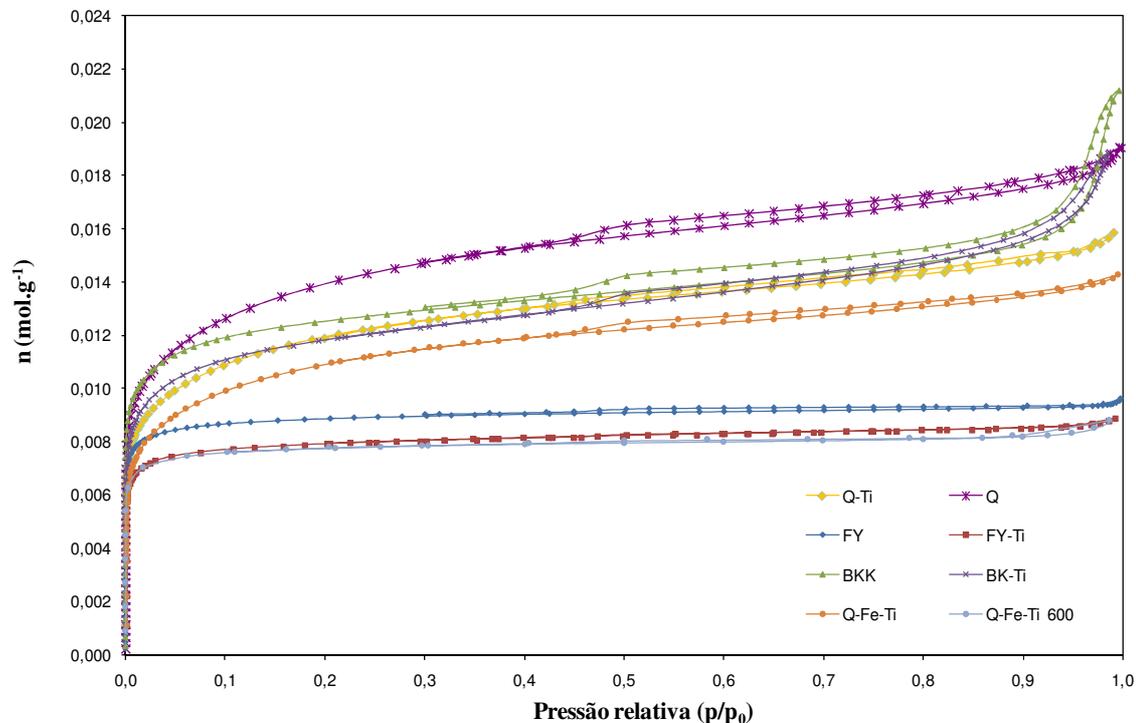


Figura 7.1. Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

## 7.2. Espectros de absorvância obtidos em *www.NIST.gov*, utilizados para determinar a absortividade molar máxima ( $\epsilon_{\max}$ )

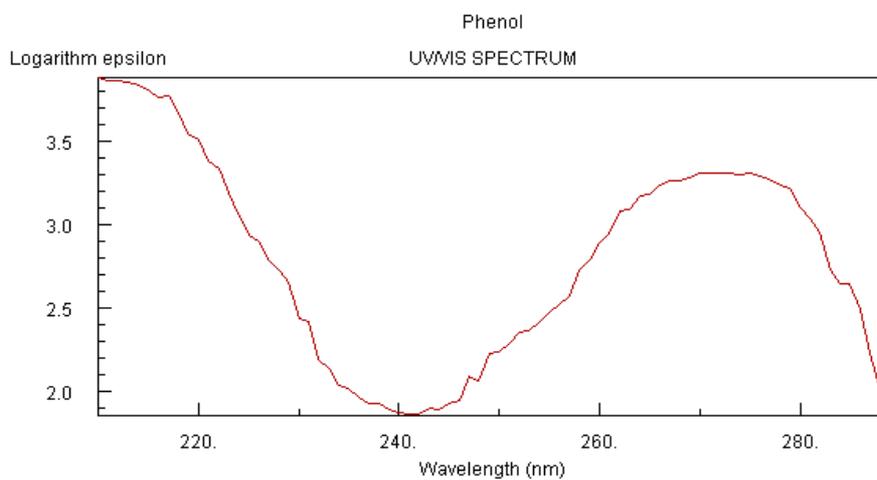


Figura 7.2. Espectro de absorção UV/VIS do fenol.  $\text{Log } \epsilon_{\max}(270 \text{ nm}) = 3,302 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

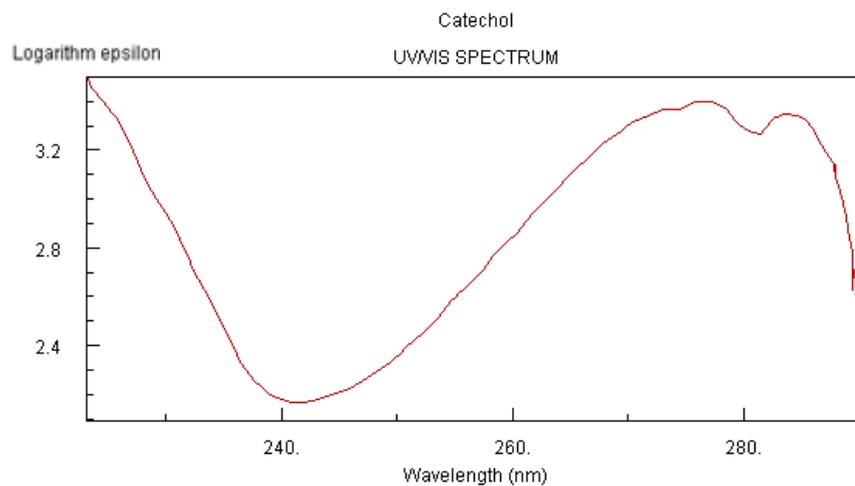


Figura 7.3. Espectro de absorção UV/VIS do catecol.  $\text{Log } \epsilon_{\max}(277 \text{ nm}) = 3,399 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

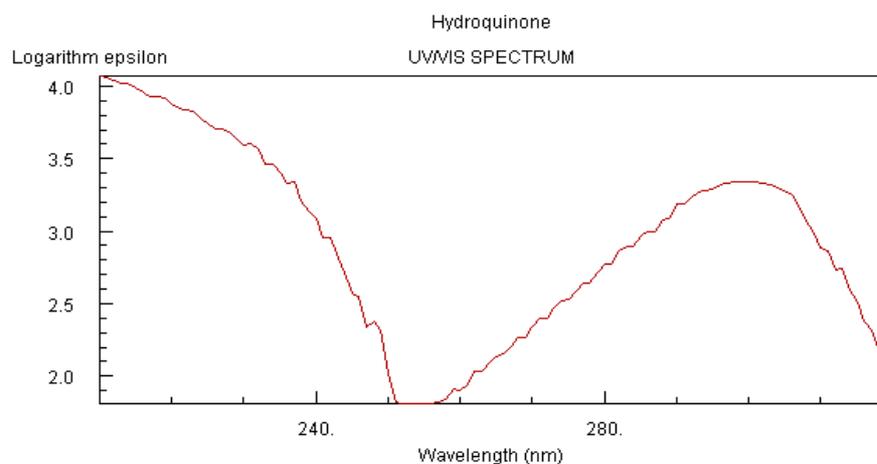


Figura 7.4. Espectro de absorção UV/VIS da hidroquinona.  $\text{Log } \epsilon_{\text{max}} (300 \text{ nm}) = 3,33 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

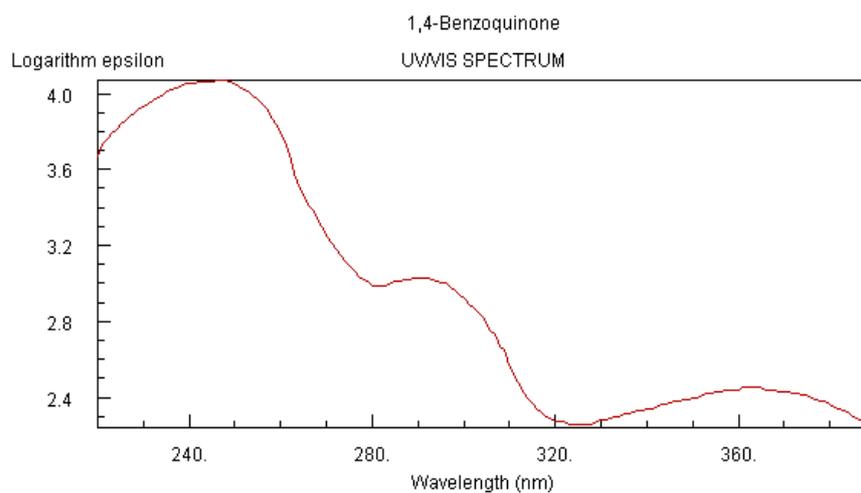


Figura 7.5. Espectro de absorção UV/VIS da quinona.  $\text{Log } \epsilon_{\text{max}} (247 \text{ nm}) = 4,07 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

### 7.3. Espectros de absorção das amostras de carvões activados e do TiO<sub>2</sub> P25 Degussa

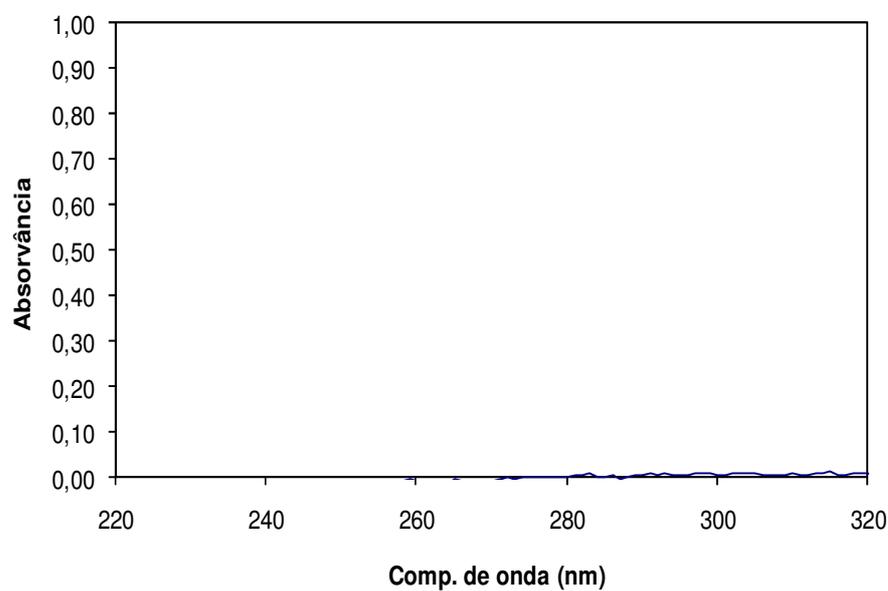


Figura 7.6. Espectro de absorção do carvão activado Q sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

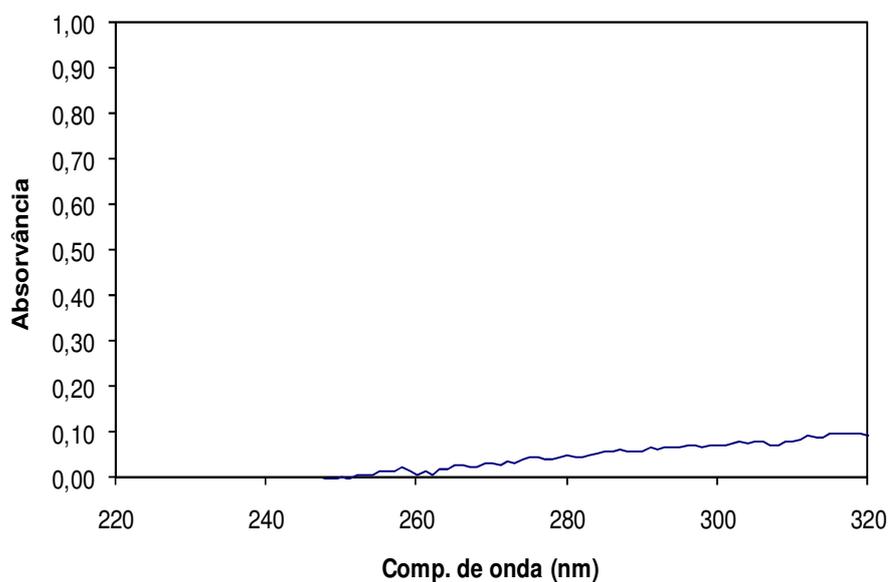


Figura 7.7. Espectro de absorção do carvão activado Q-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

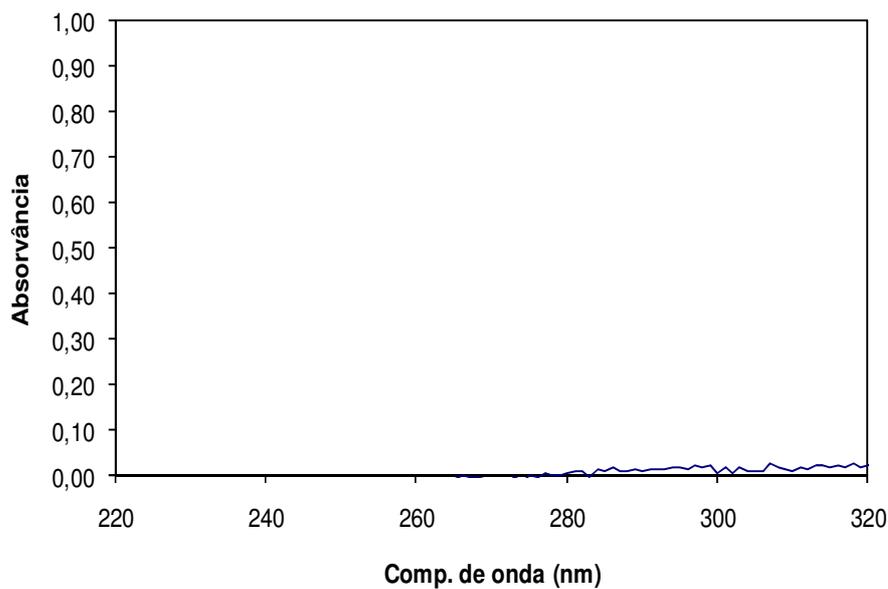


Figura 7.8. Espectro de absorção do carvão activado FY sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

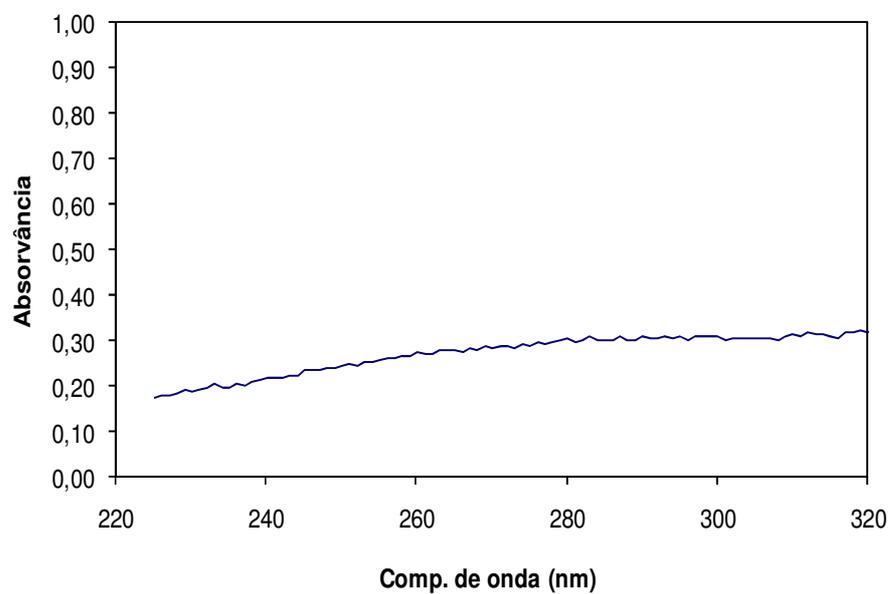


Figura 7.9. Espectro de absorção do carvão activado FY-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

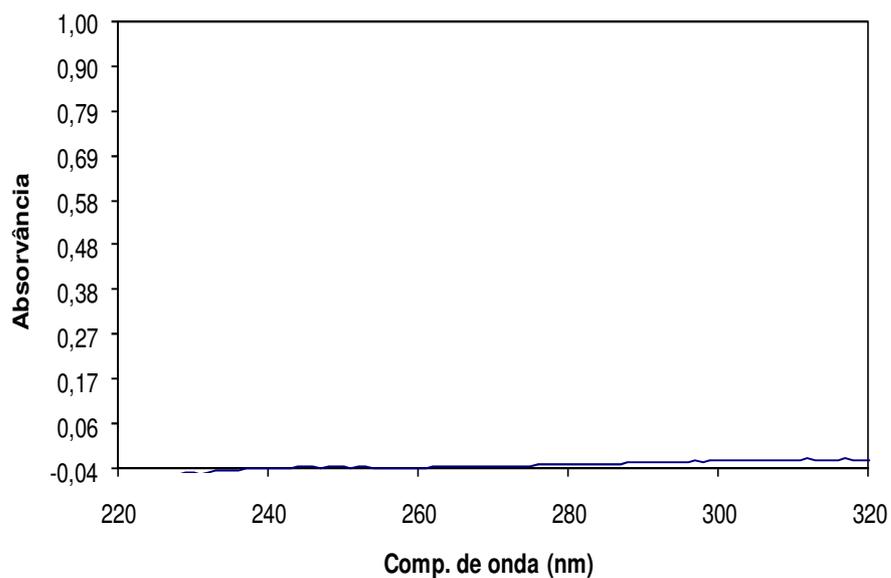


Figura 7.10. Espectro de absorção do carvão activado BKK, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

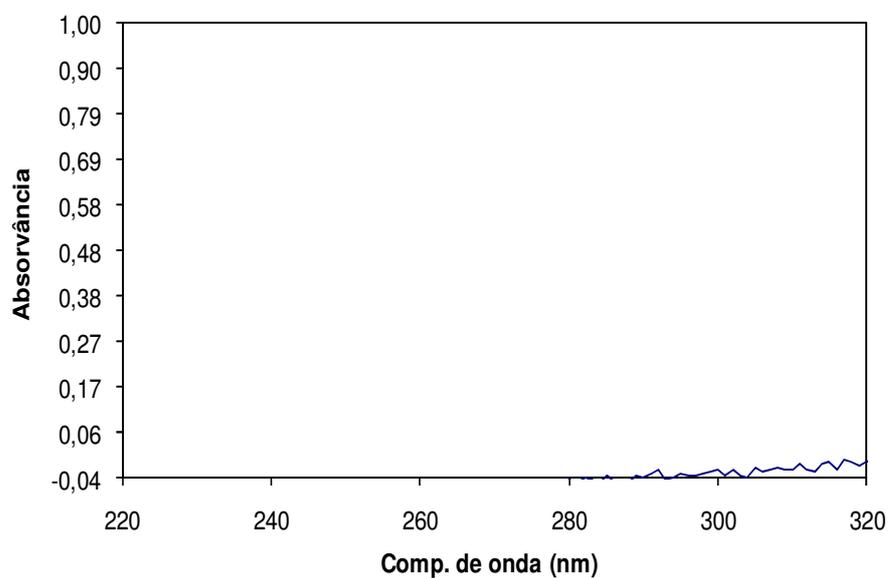


Figura 7.11. Espectro de absorção do carvão activado BK-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

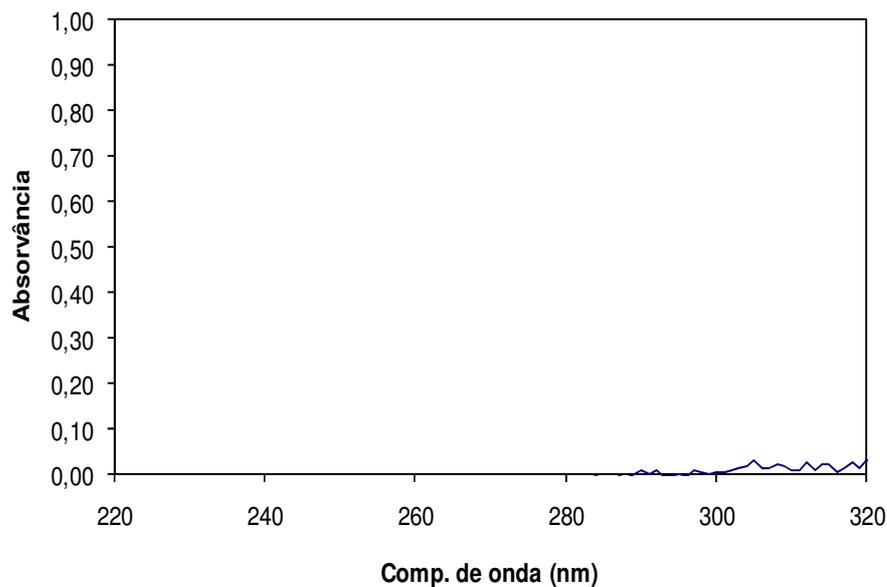


Figura 7.12. Espectro de absorção do carvão activado Q-Fe-Ti sob agitação, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

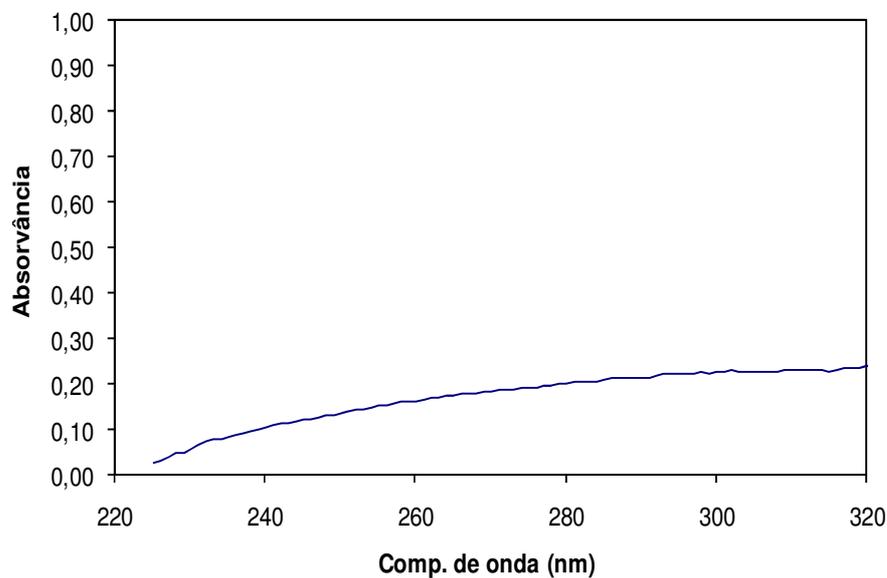


Figura 7.13. Espectro de absorção do carvão activado Q-Fe-Ti 600, numa concentração de 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

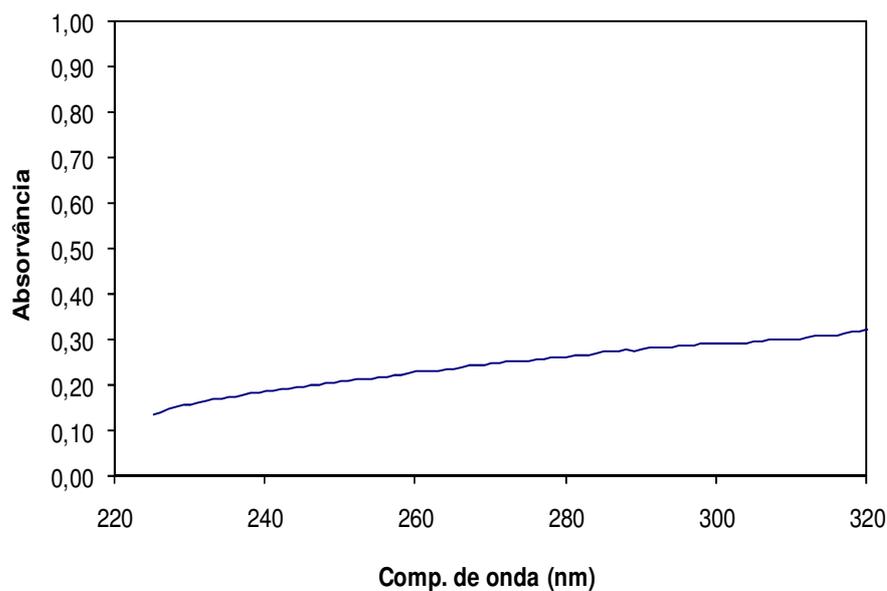


Figura 7.14. Espectro de absorção do  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa, numa concentração de  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ .

#### 7.4. Espectros de absorção obtidos no período de adsorção do fenol

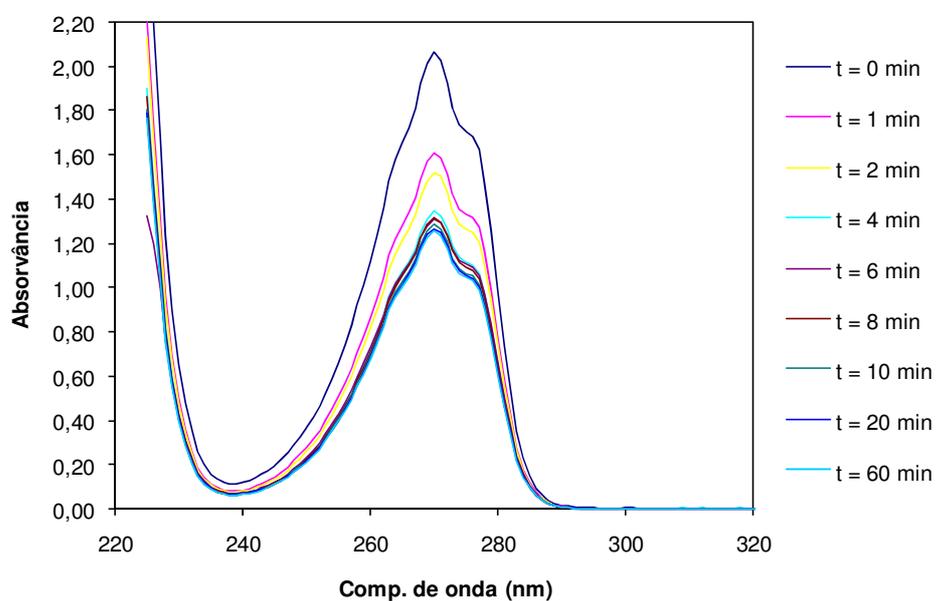


Figura 7.15. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ .

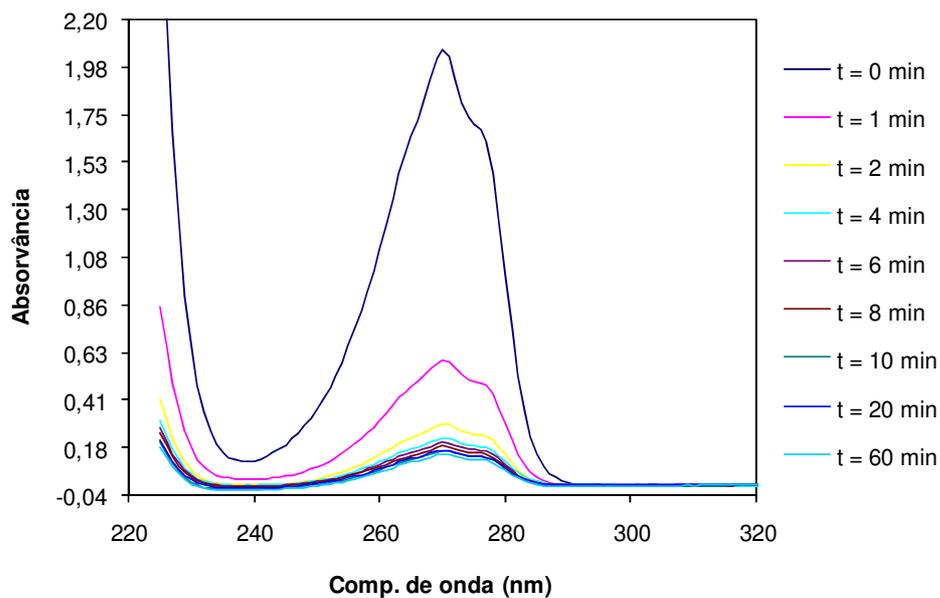


Figura 7.16. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

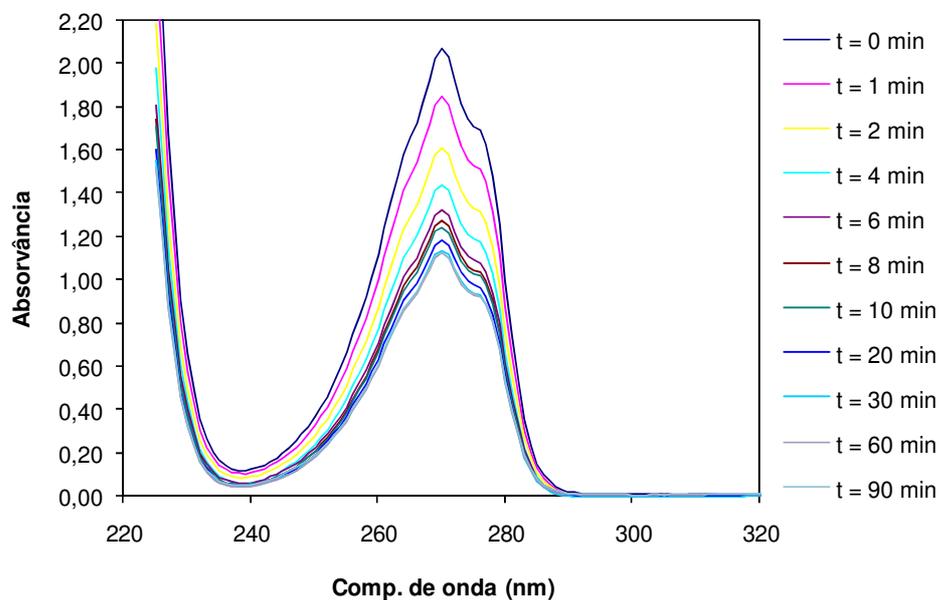


Figura 7.17. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>.

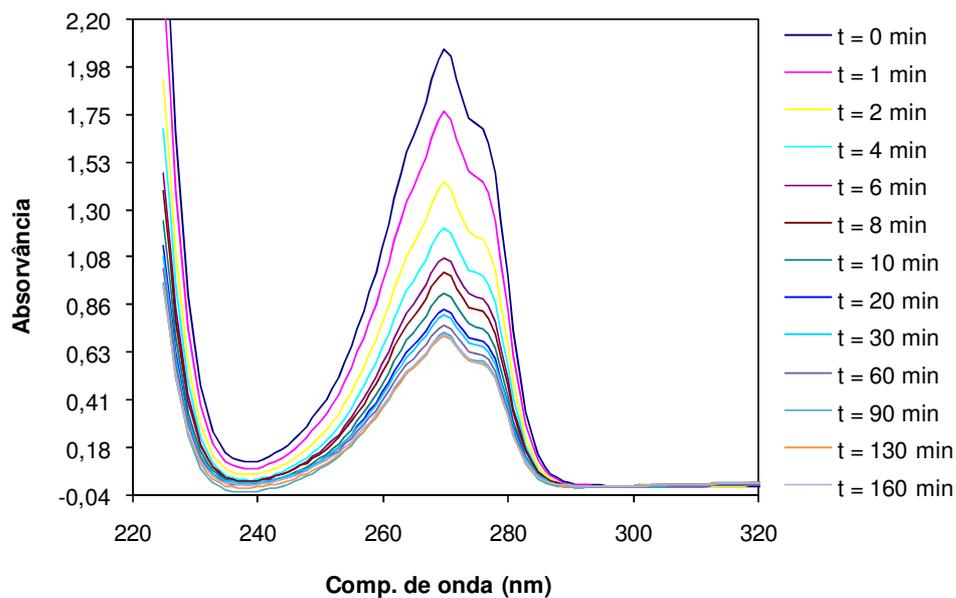


Figura 7.18. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

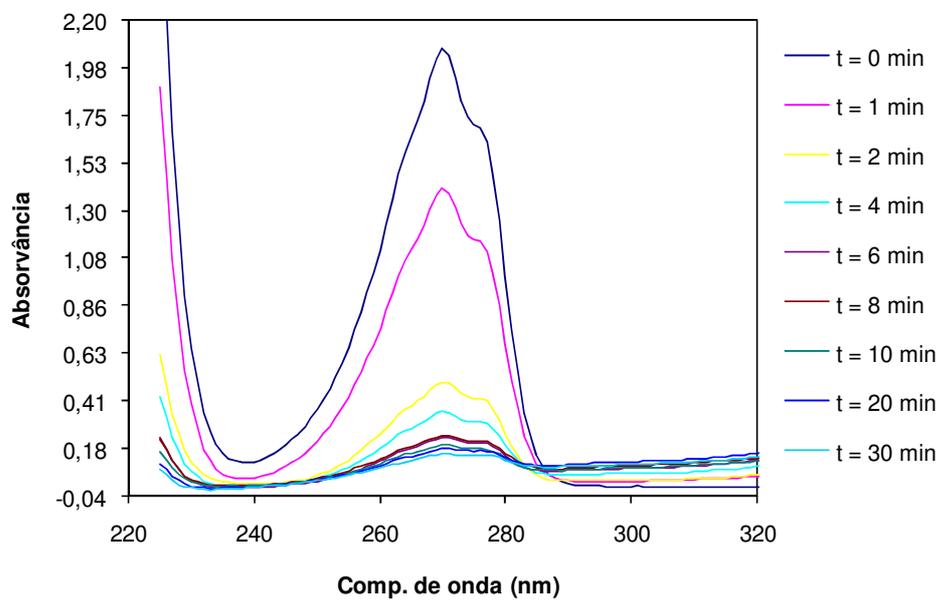


Figura 7.19. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

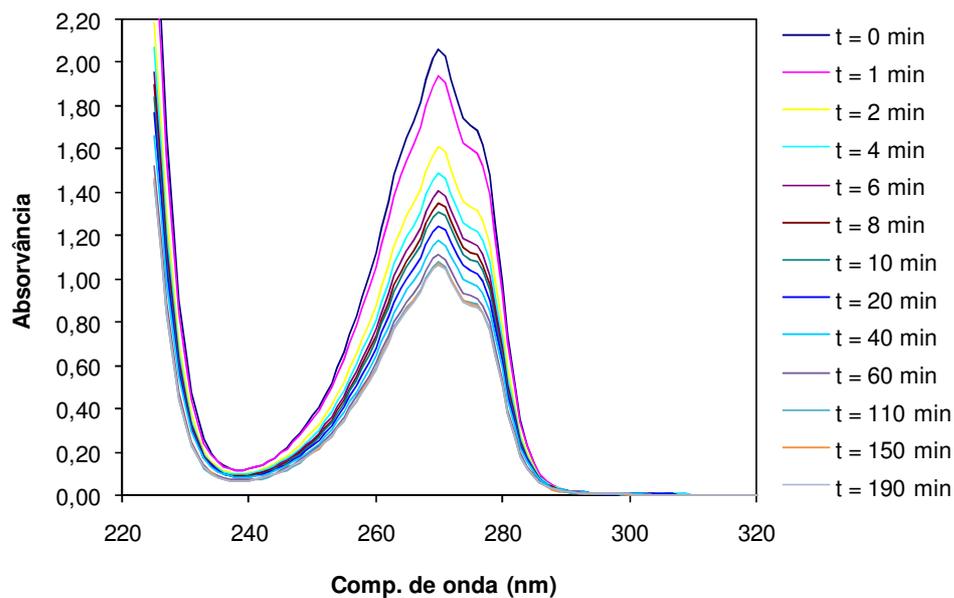


Figura 7.20. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>.

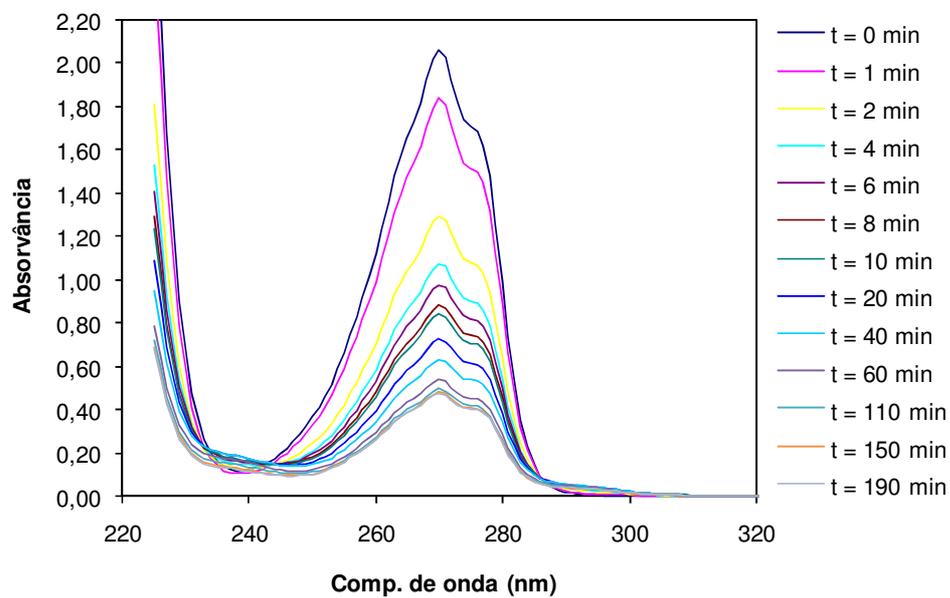


Figura 7.21. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

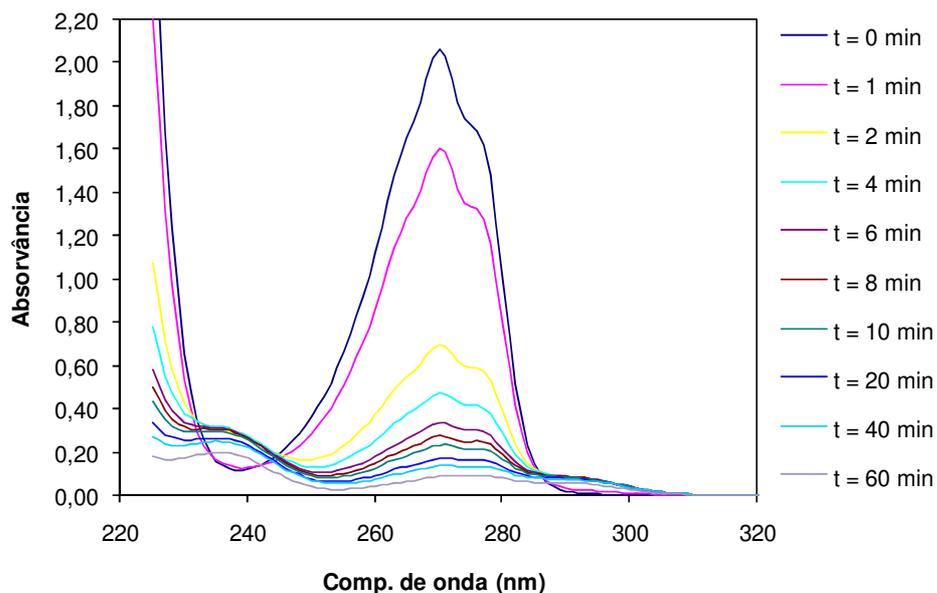


Figura 7.22. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

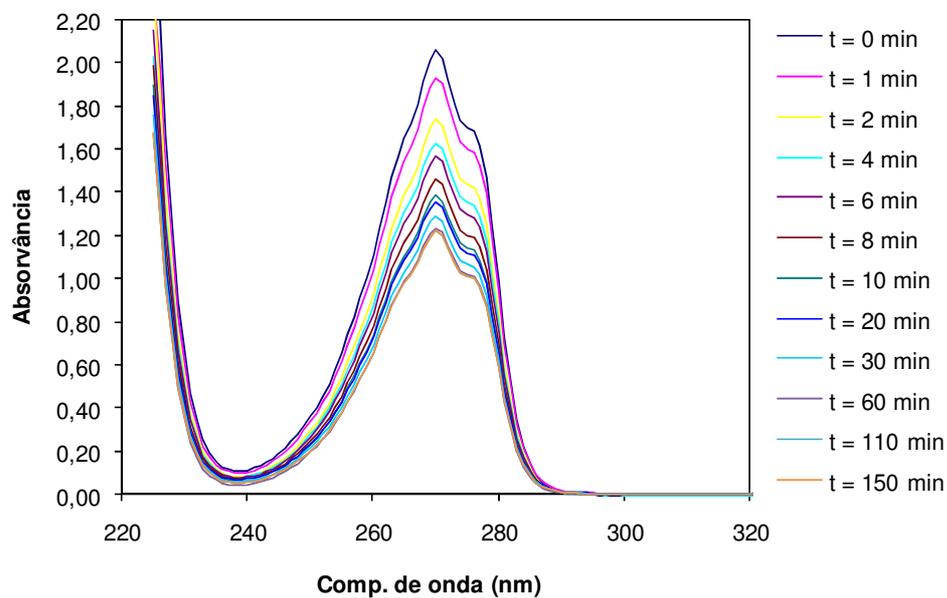


Figura 7.23. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>.

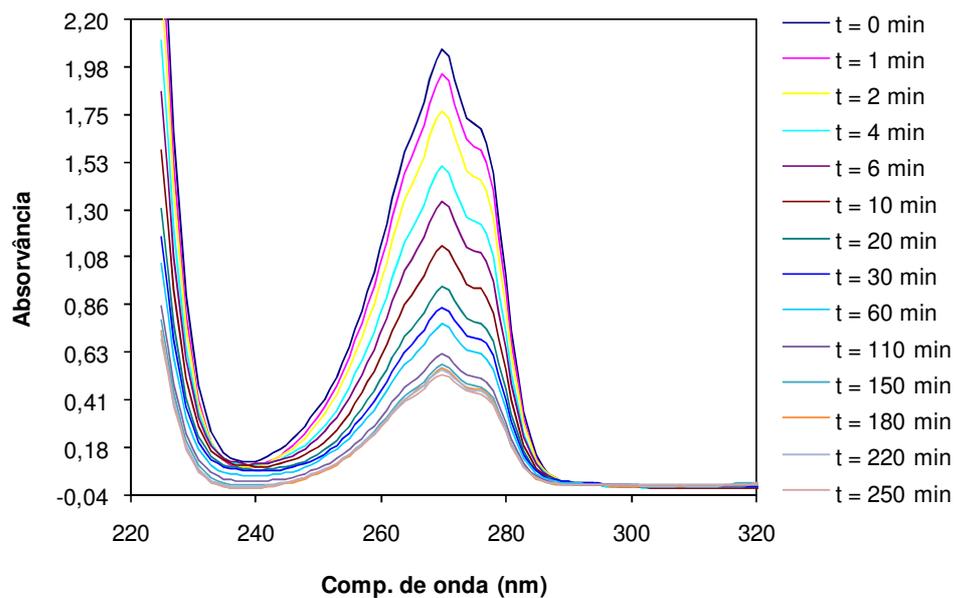


Figura 7.24. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

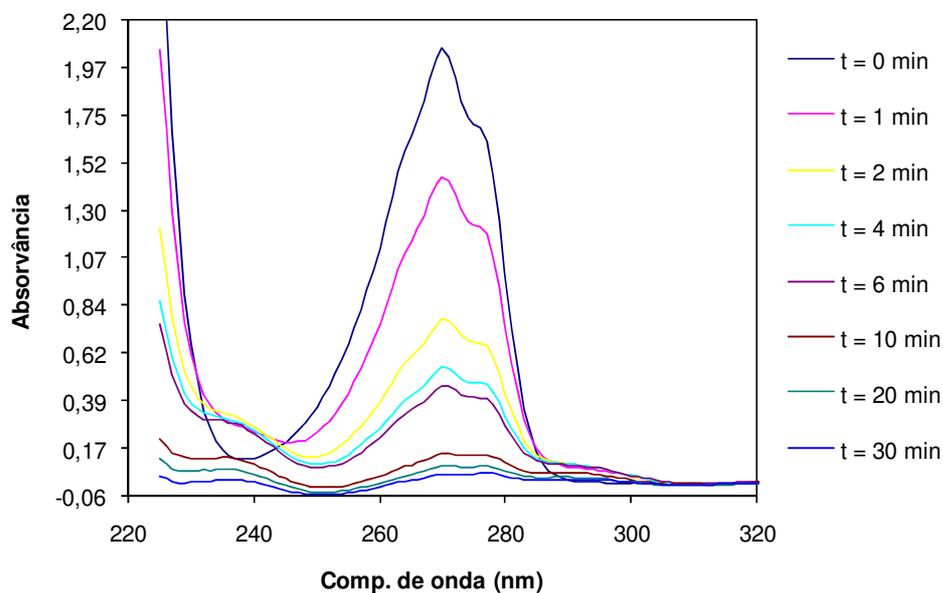


Figura 7.25. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado FY-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

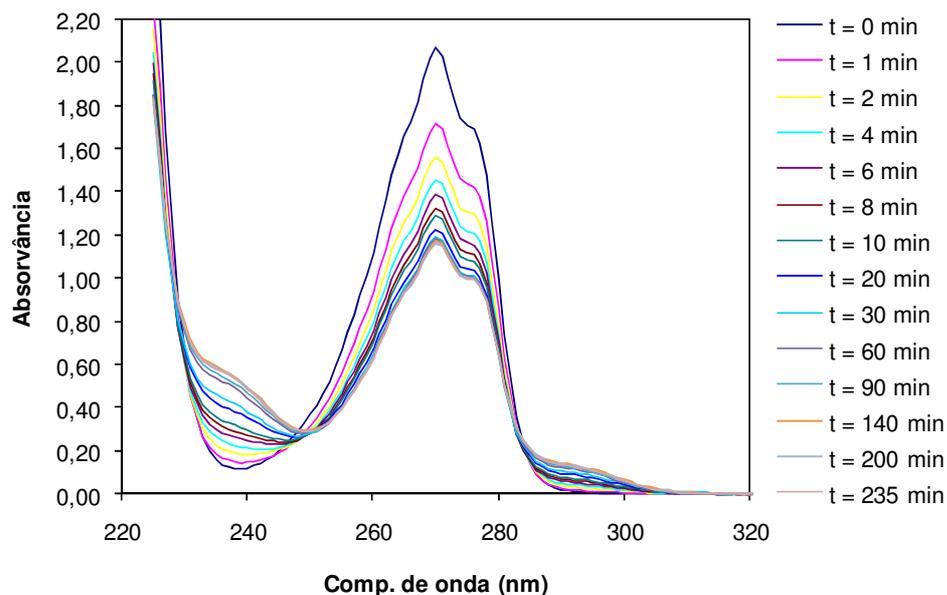


Figura 7.26. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BKK, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ .

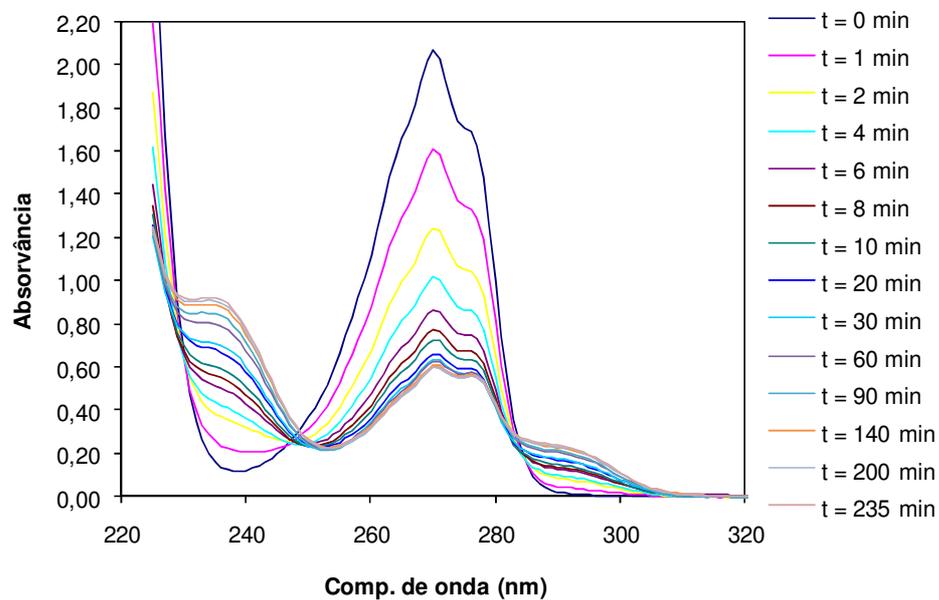


Figura 7.27. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BKK, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ .

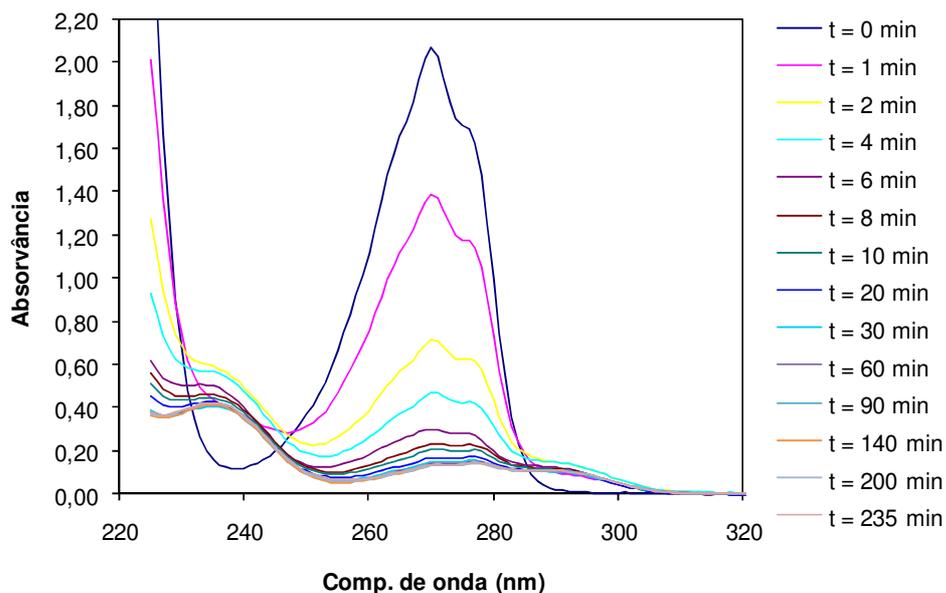


Figura 7.28. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BKK, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

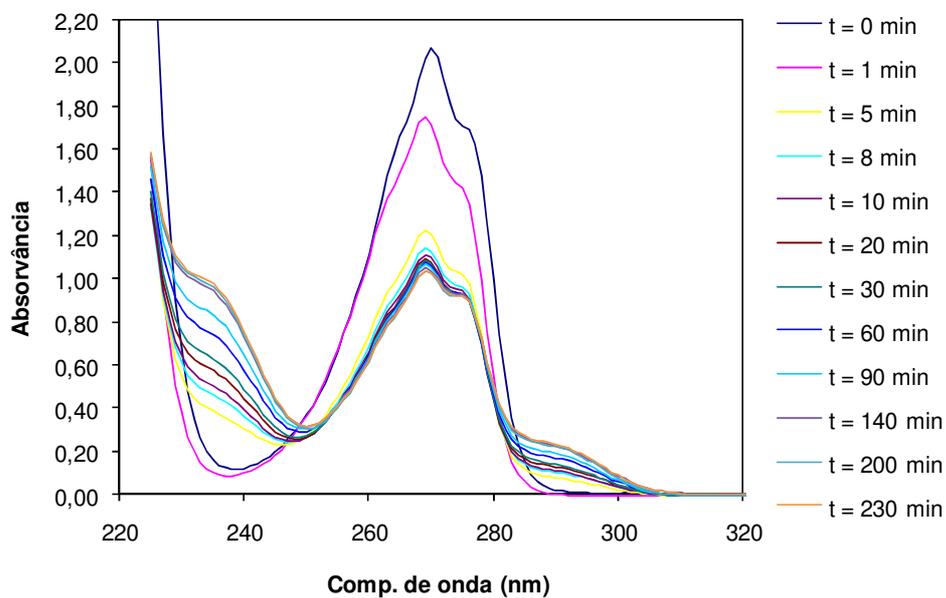


Figura 7.29. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BK-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>.

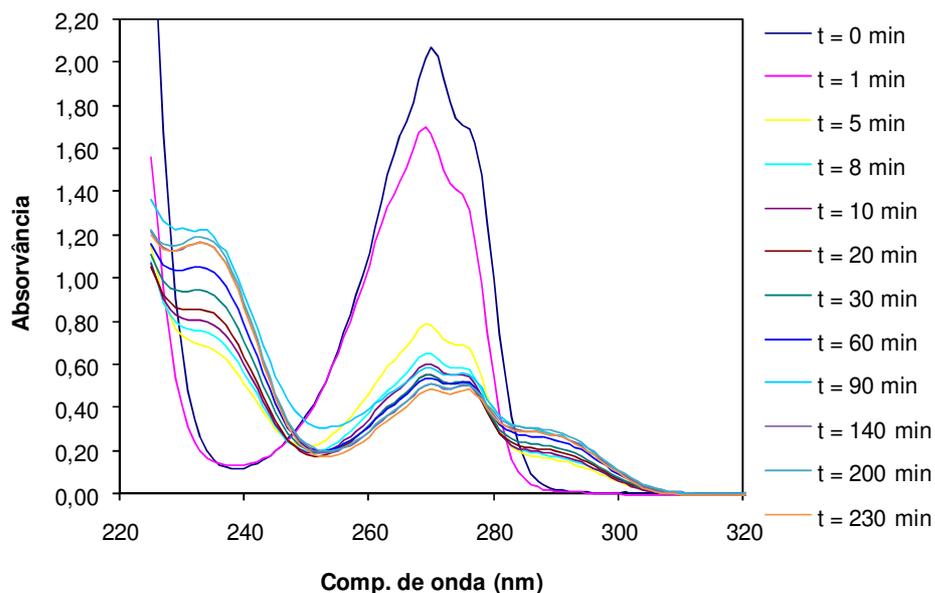


Figura 7.30. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BK-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>.

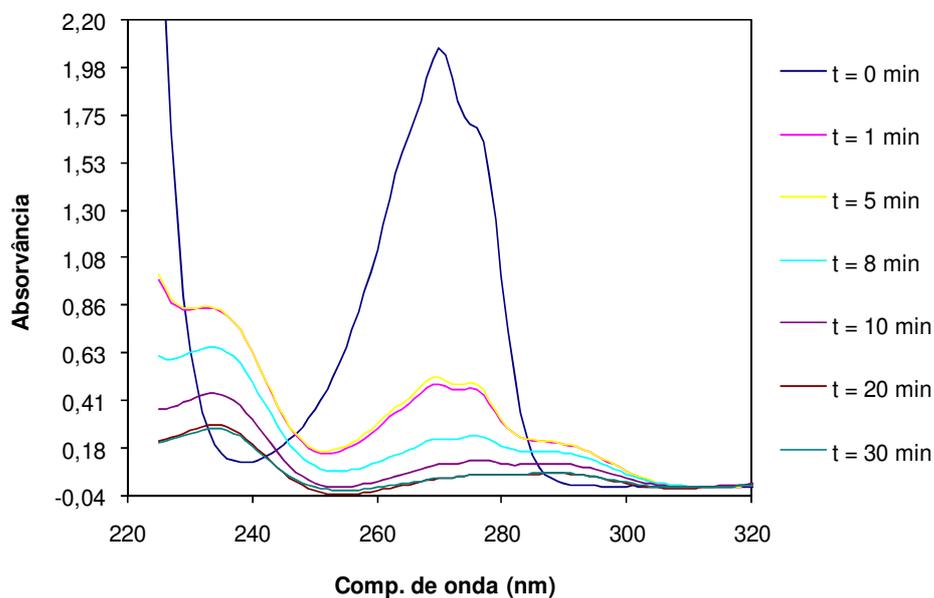


Figura 7.31. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado BK-Ti, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado: 2 g.L<sup>-1</sup>.

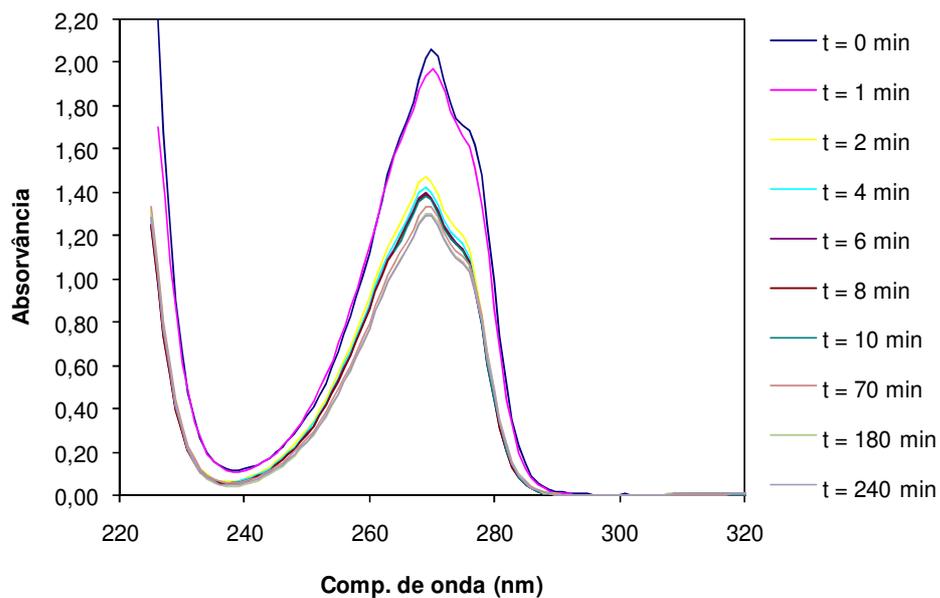


Figura 7.32. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ .

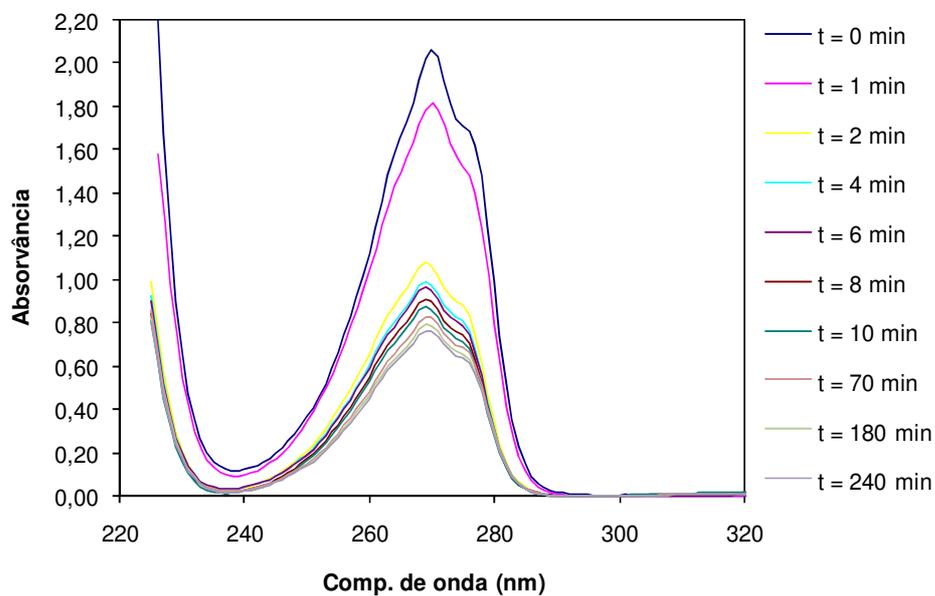


Figura 7.33. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ .

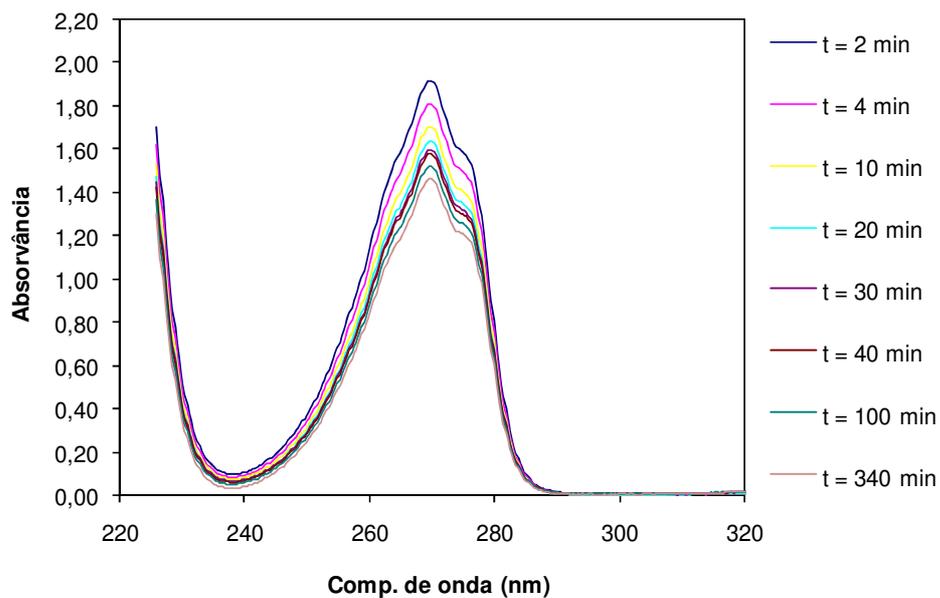


Figura 7.34. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe 600, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ .

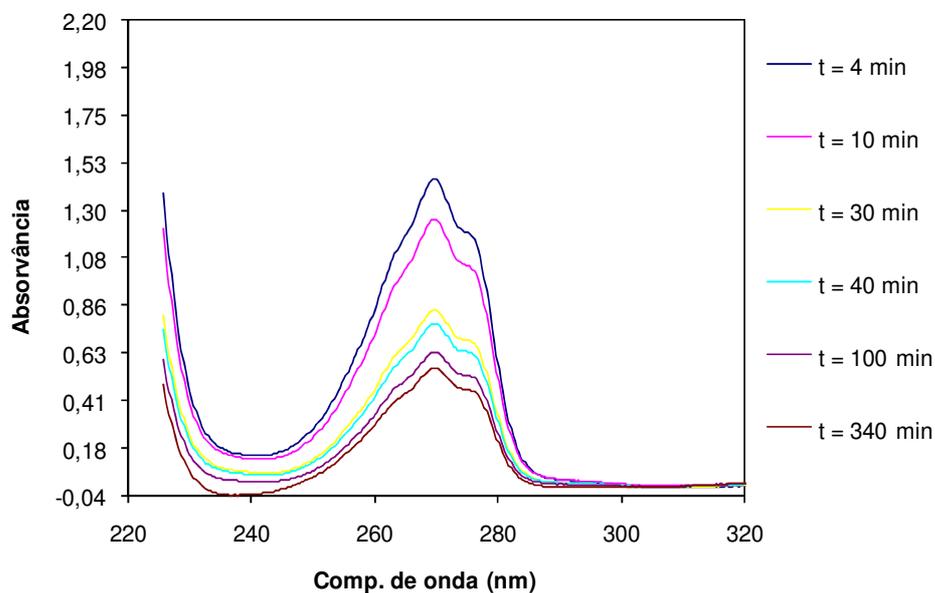


Figura 7.35. Espectros de absorção obtidos durante o período de adsorção com o carvão activado Q-Ti-Fe 600, no escuro e sob agitação. Concentração de carvão activado:  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ .

## 7.5. Espectros de absorção do período de fotodegradação do fenol

### 7.5.1. 1ª Fase

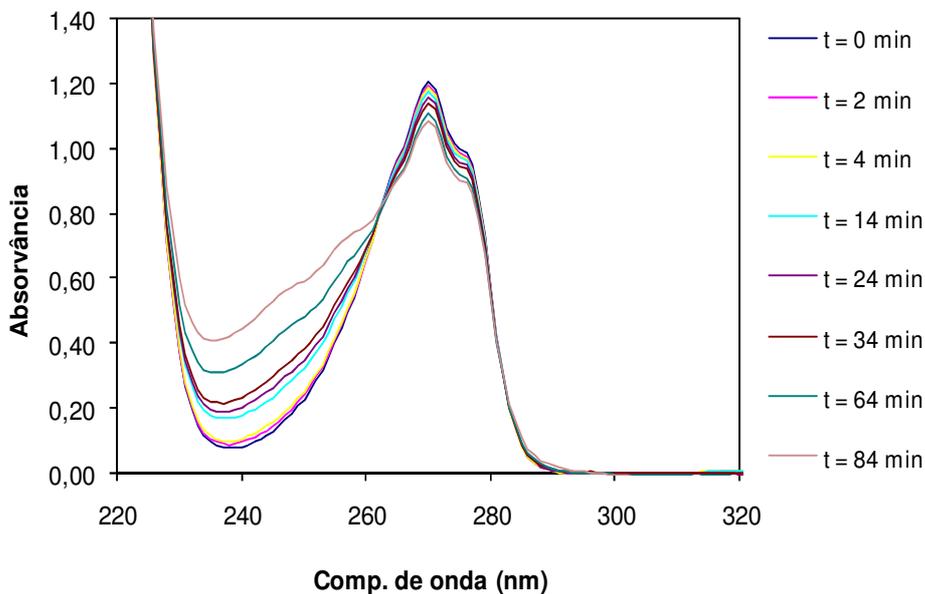


Figura 7.36. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

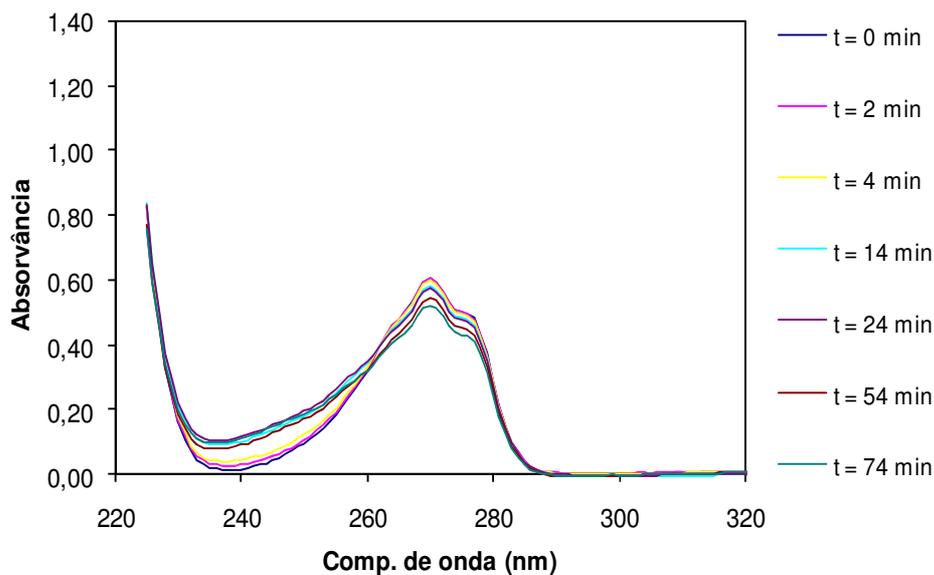


Figura 7.37. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

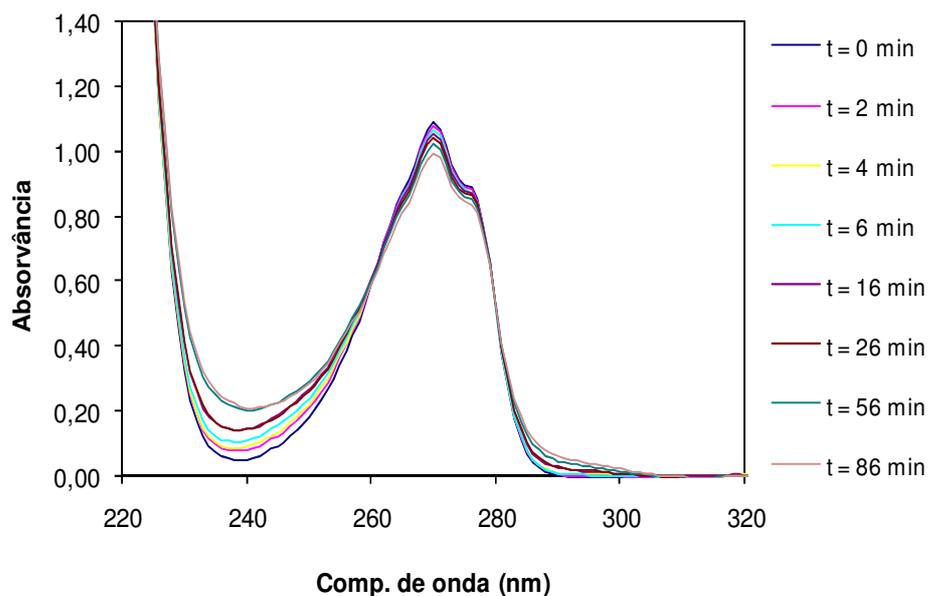


Figura 7.38. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

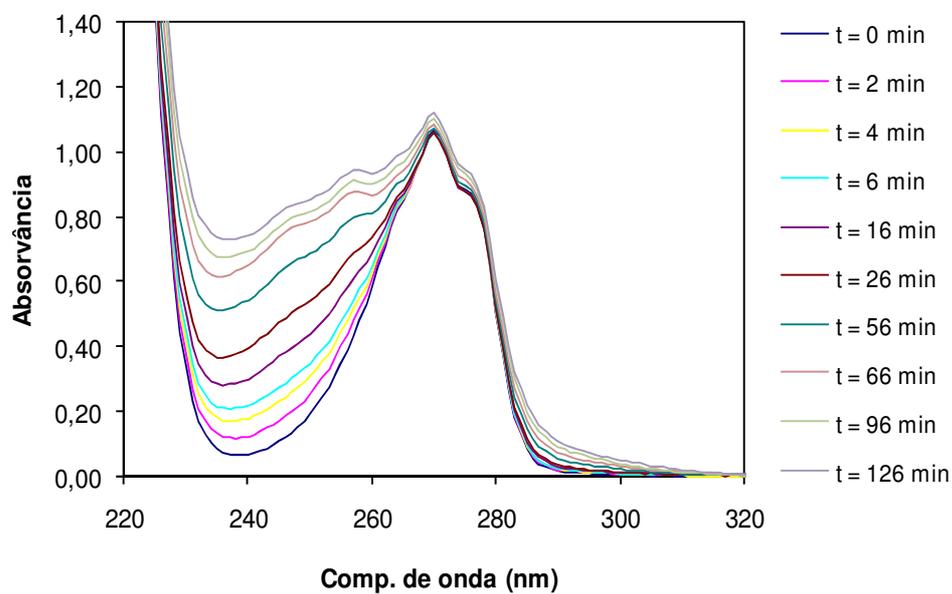


Figura 7.39. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

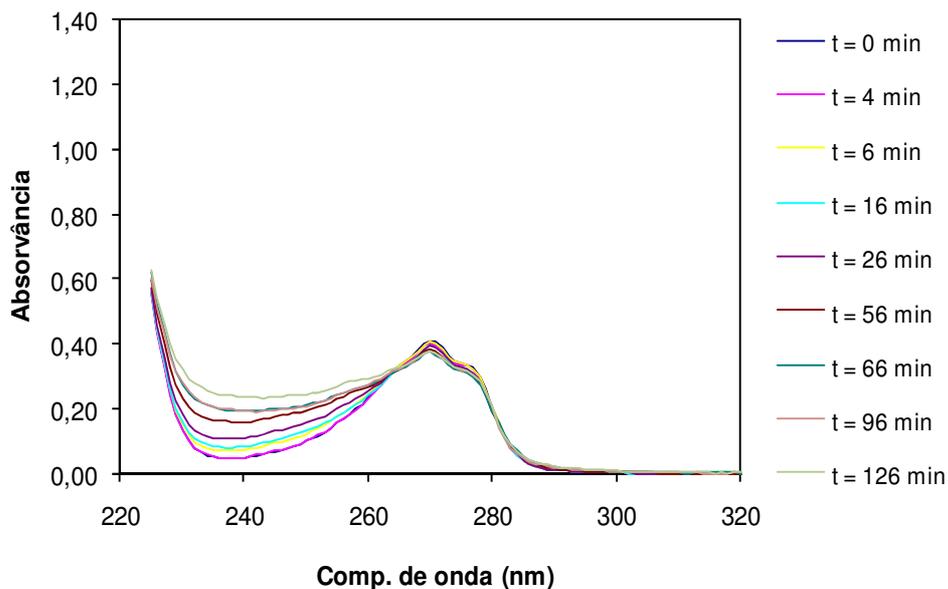


Figura 7.40. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

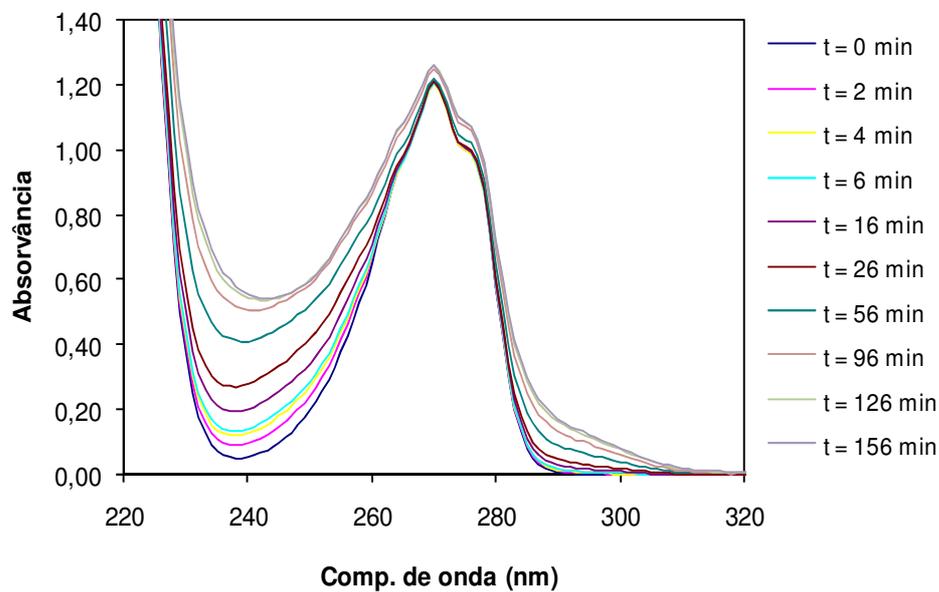


Figura 7.41. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

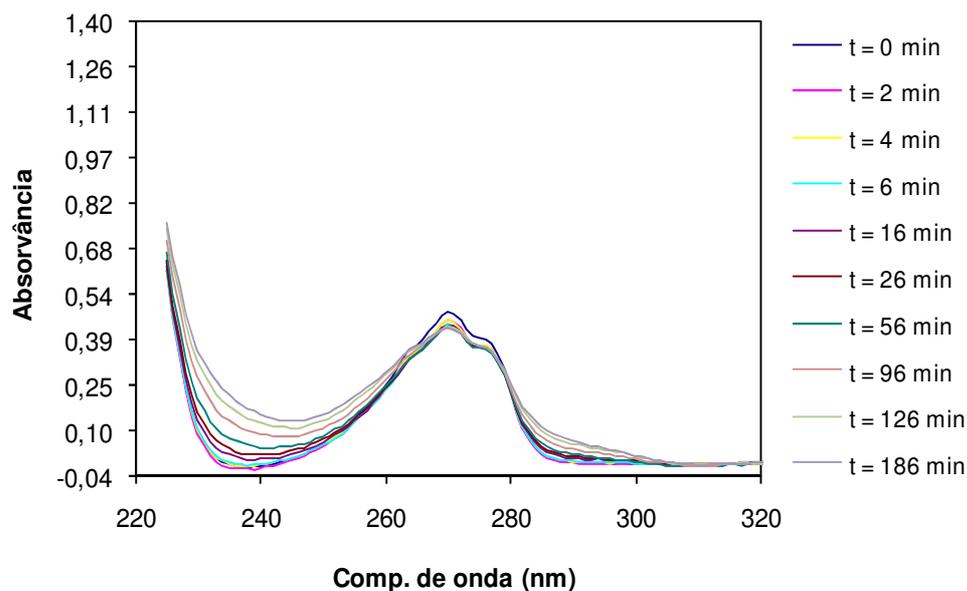


Figura 7.42. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

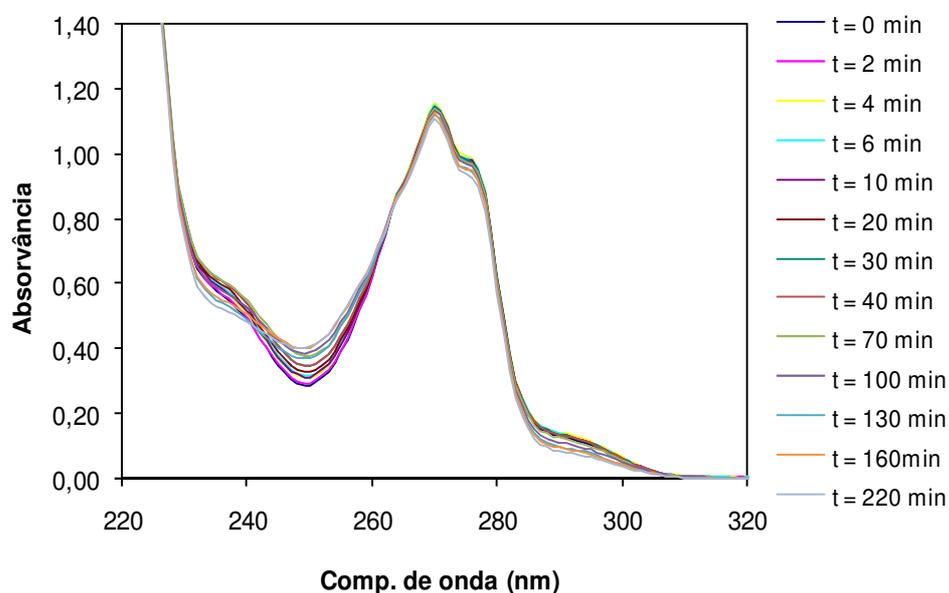


Figura 7.43. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BKK, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

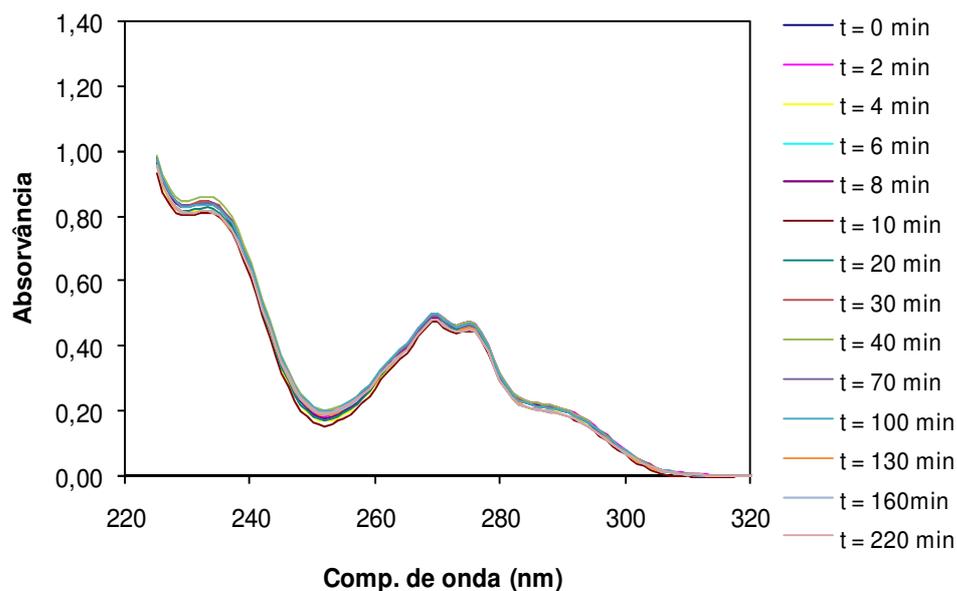


Figura 7.44. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BKK, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

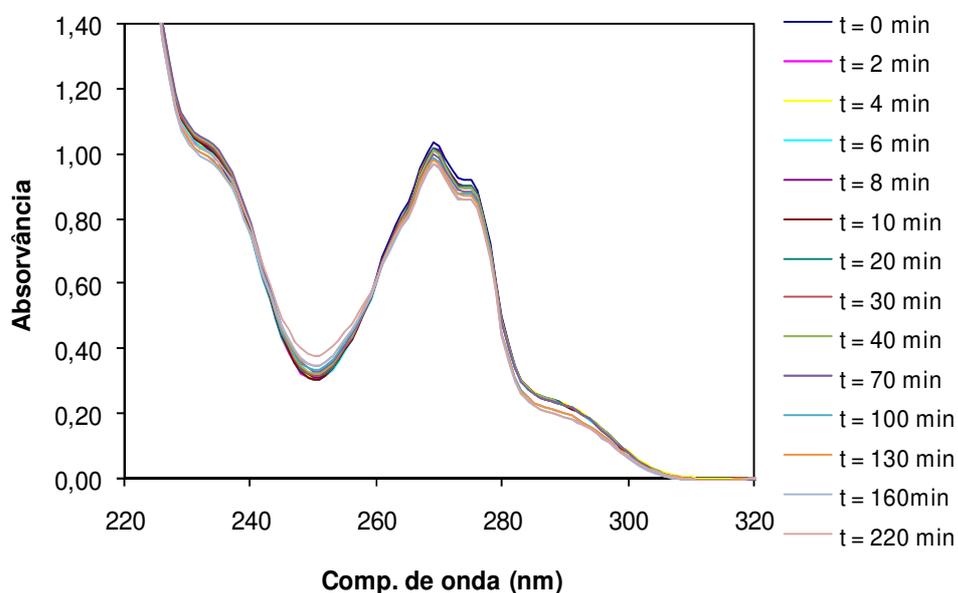


Figura 7.45. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BK-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

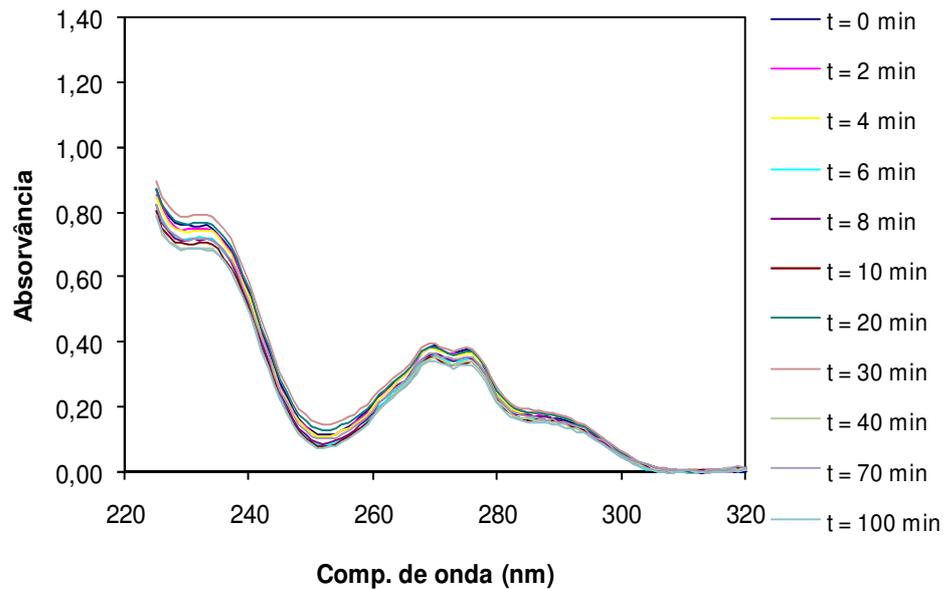


Figura 7.46. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BK-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

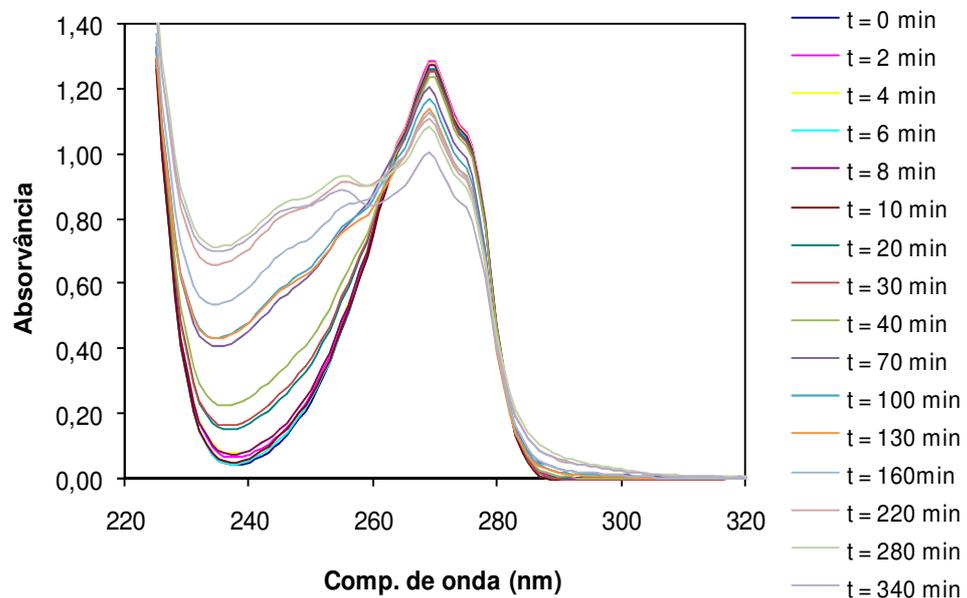


Figura 7.47. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

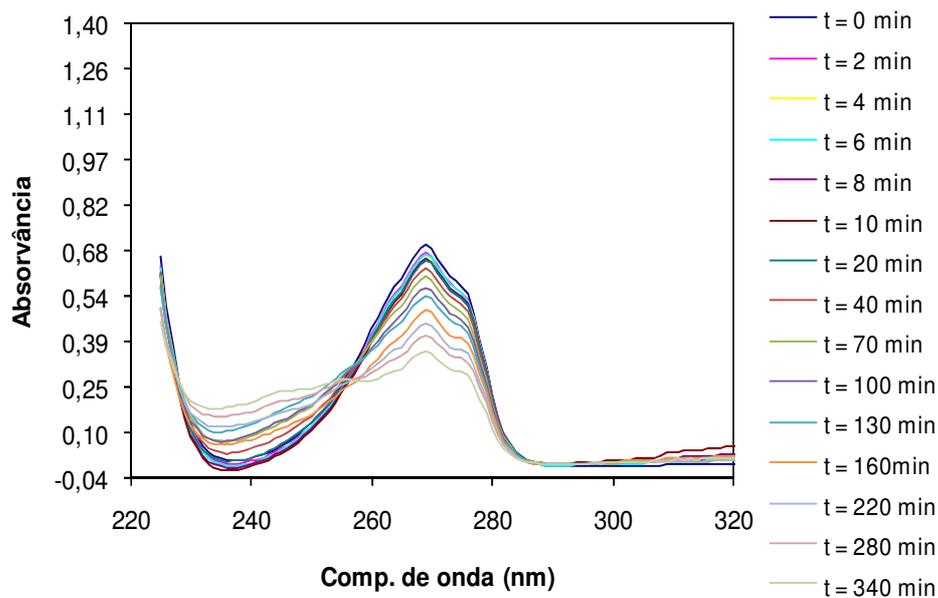


Figura 7.48. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

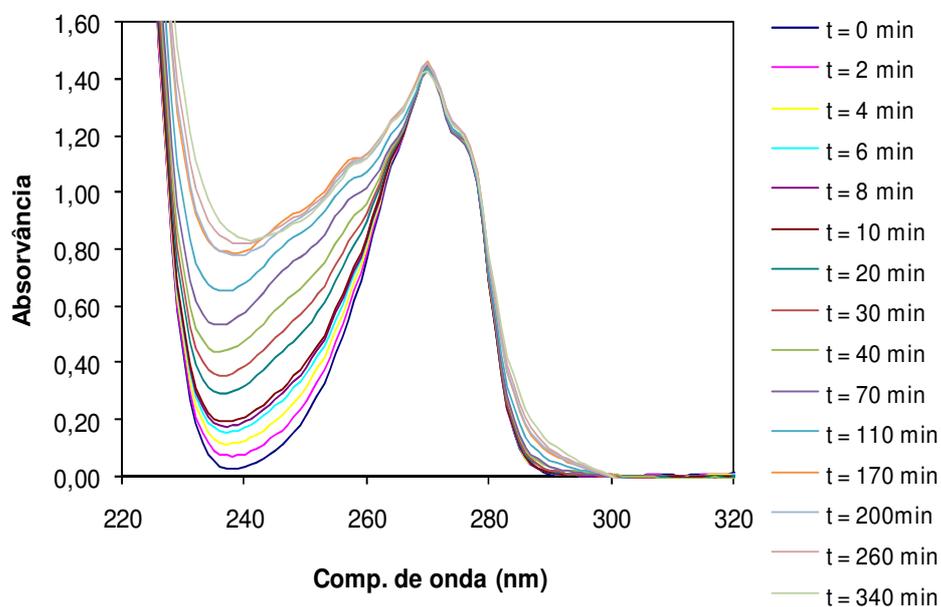


Figura 7.49. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti 600, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,4 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

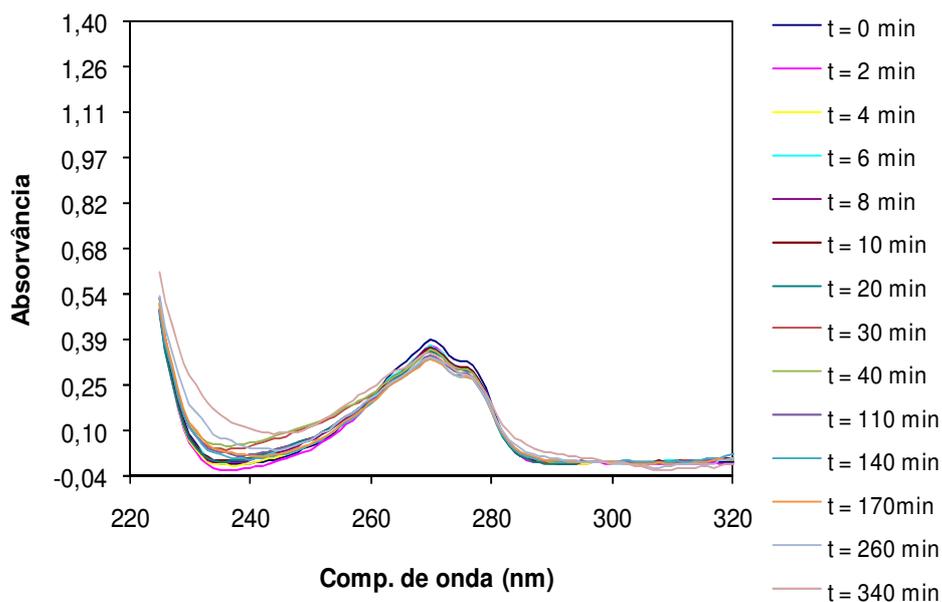


Figura 7.50. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti 600, e sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

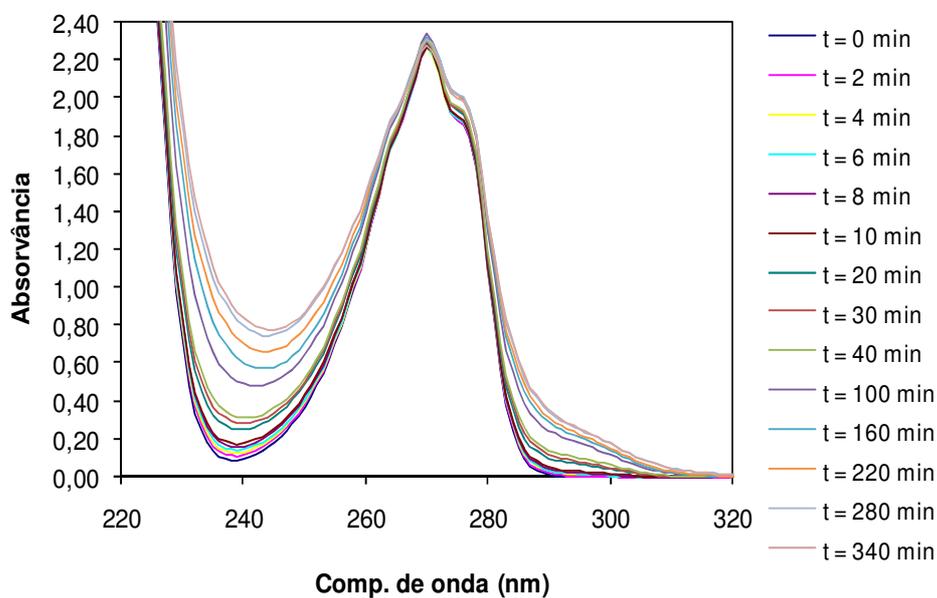


Figura 7.51. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, sob agitação. Concentração TiO<sub>2</sub> P25 Degussa: 0,032 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 450 W.

### 7.5.2. 2ª Fase

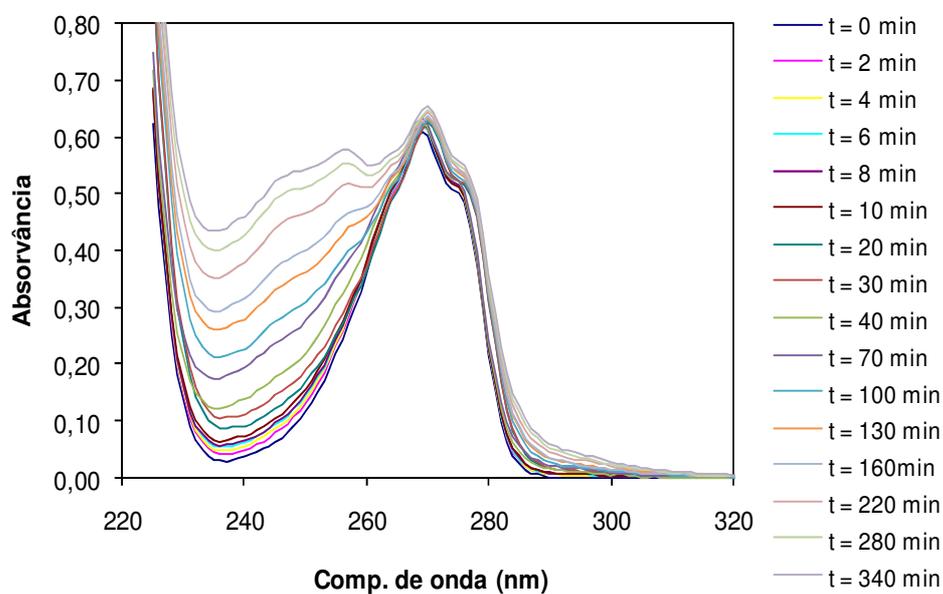


Figura 7.52. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotólise do fenol. Intensidade da lâmpada: 150 W.

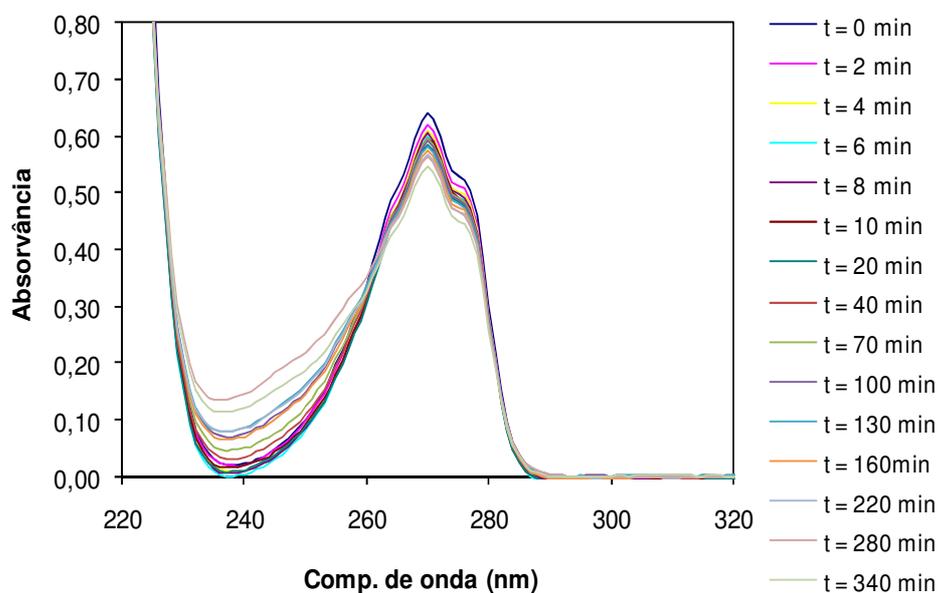


Figura 7.53. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

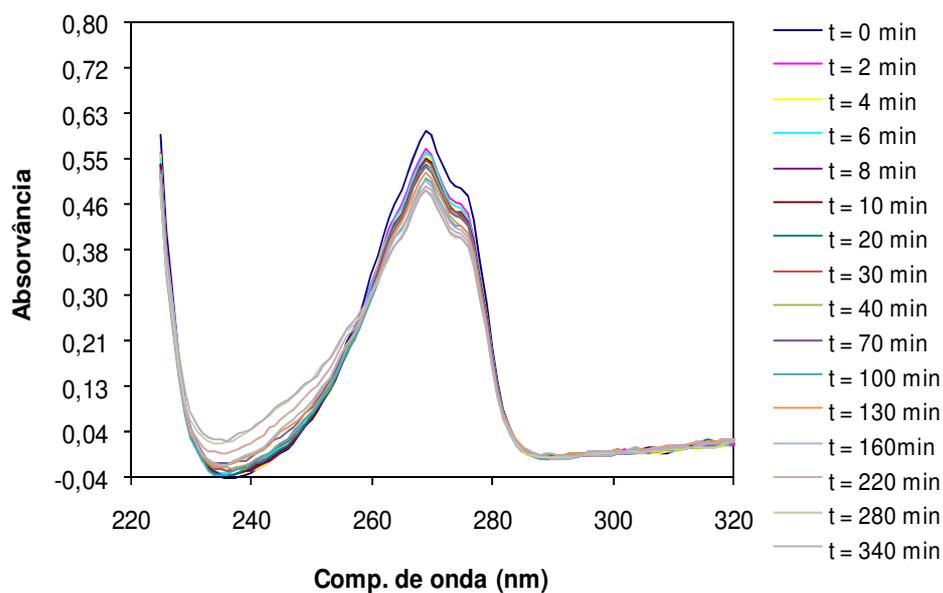


Figura 7.54. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

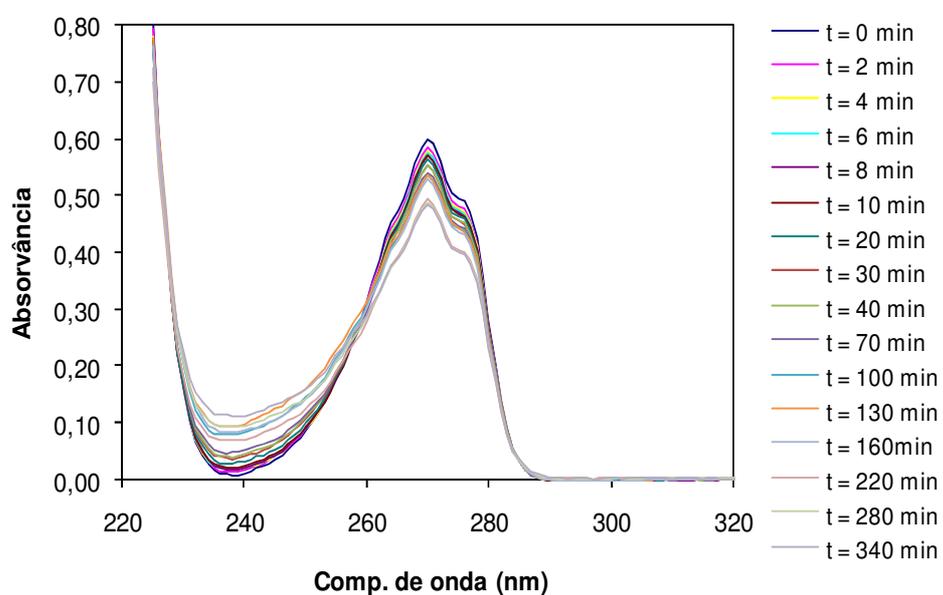


Figura 7.55. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

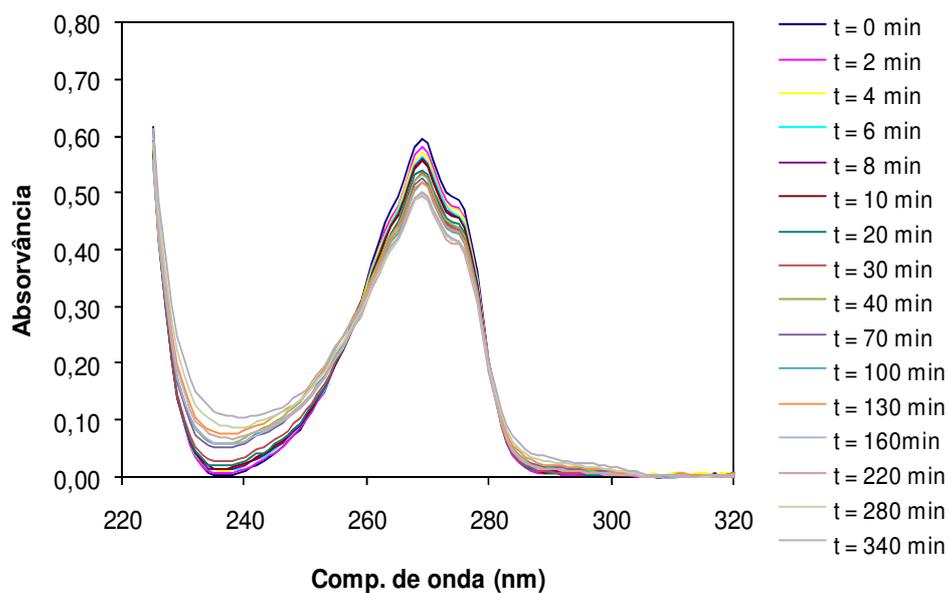


Figura 7.56. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado FY-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

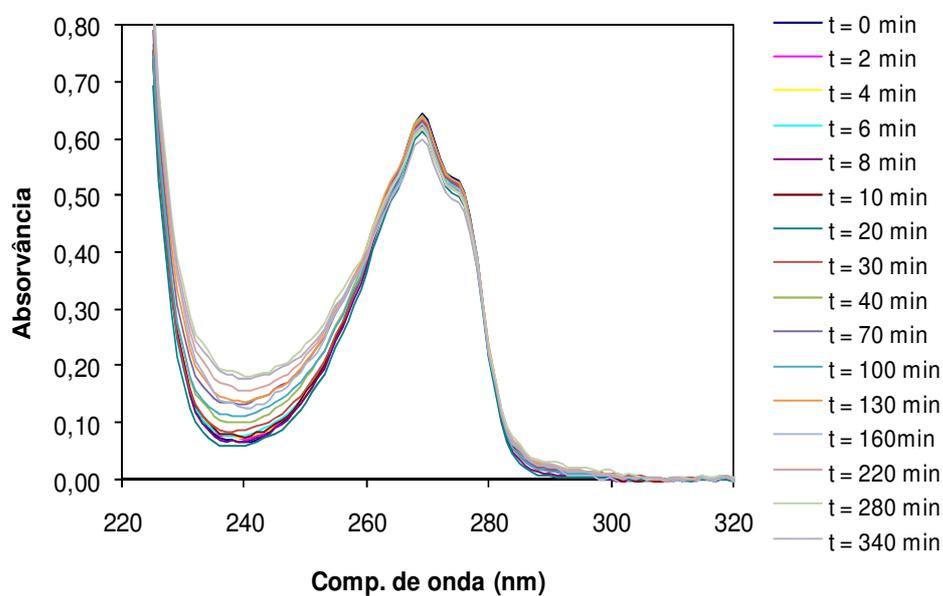


Figura 7.57. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BKK, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

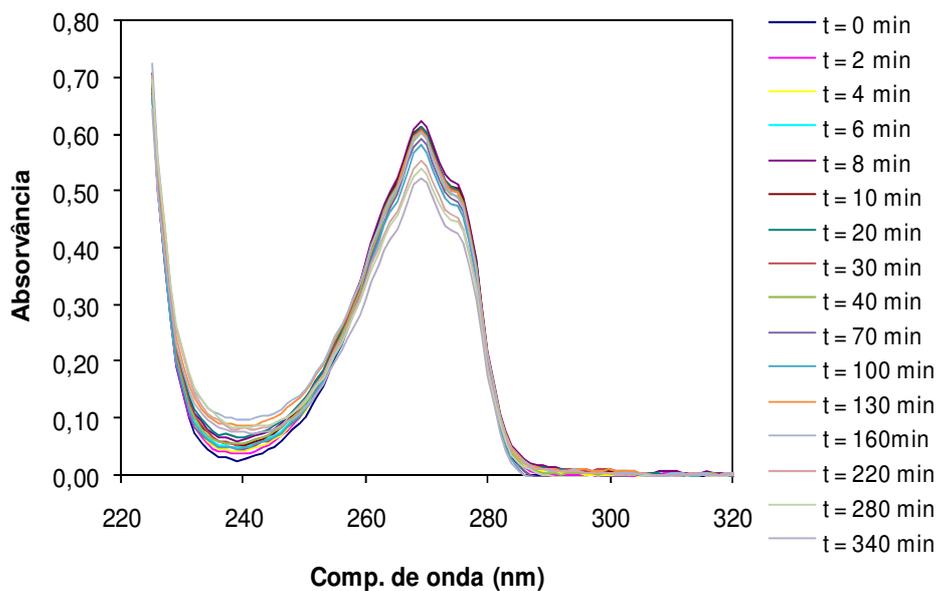


Figura 7.58. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado BK-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

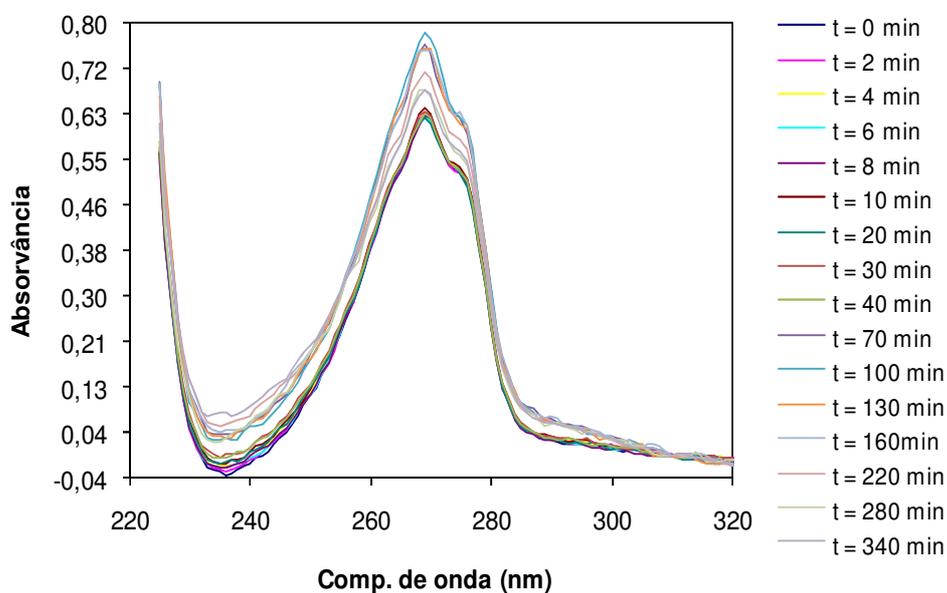


Figura 7.59. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

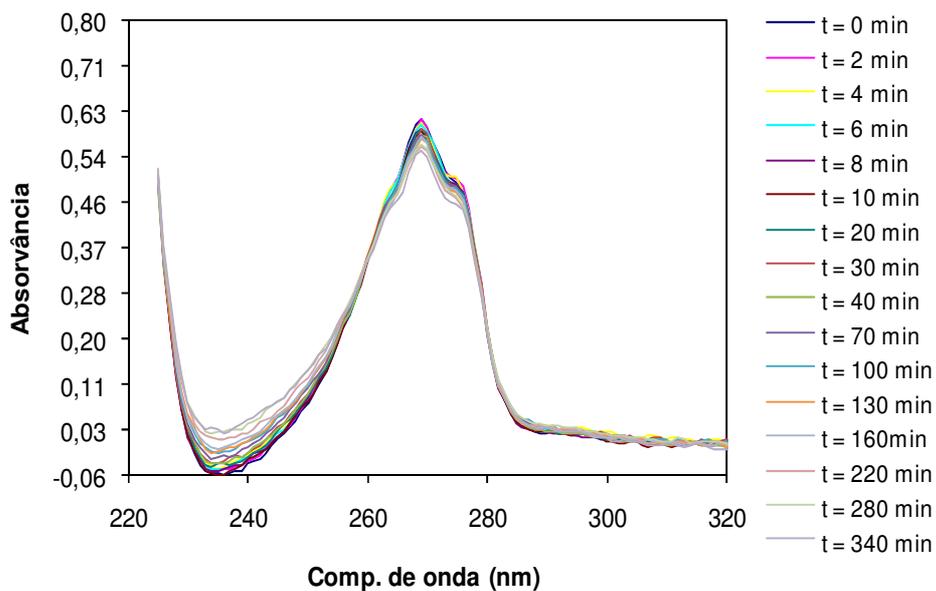


Figura 7.60. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o carvão activado Q-Fe-Ti 600, sob agitação. Concentração de carvão activado: 0,8 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

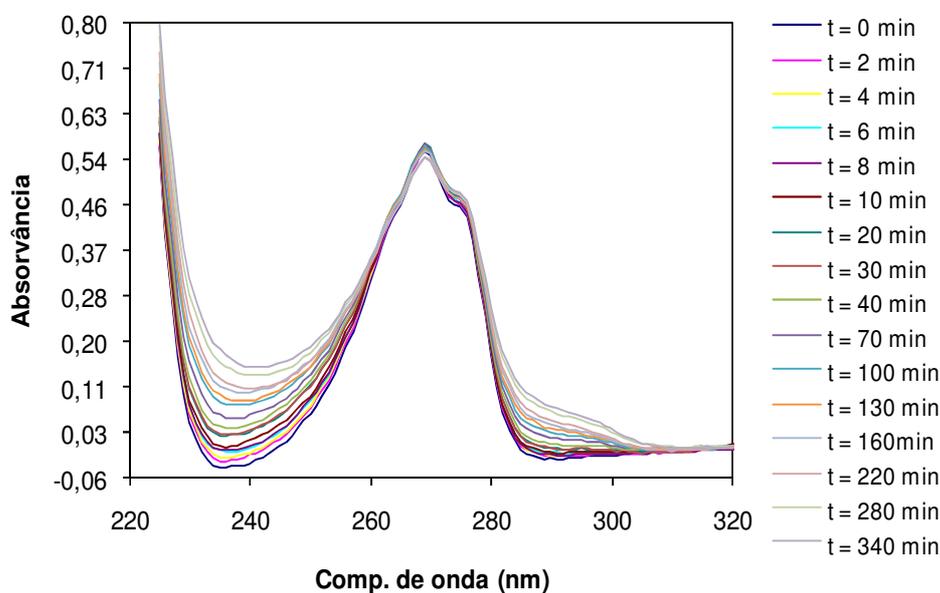


Figura 7.61. Espectros de absorção obtidos durante o período de fotodegradação com o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, sob agitação. Concentração de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa: 0,064 g.L<sup>-1</sup>. Intensidade da lâmpada: 150 W.

### 7.6. Representação gráfica das velocidades iniciais da fotodegradação do fenol

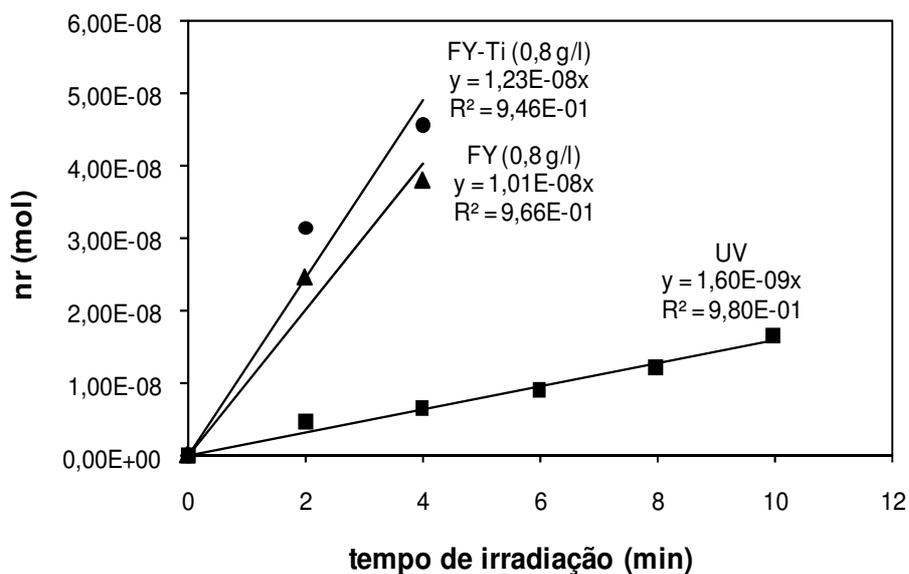


Figura 7.62. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + carvão activado FY (0,8 g.L<sup>-1</sup>); (●) UV + carvão activado FY-Ti (0,8 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W.

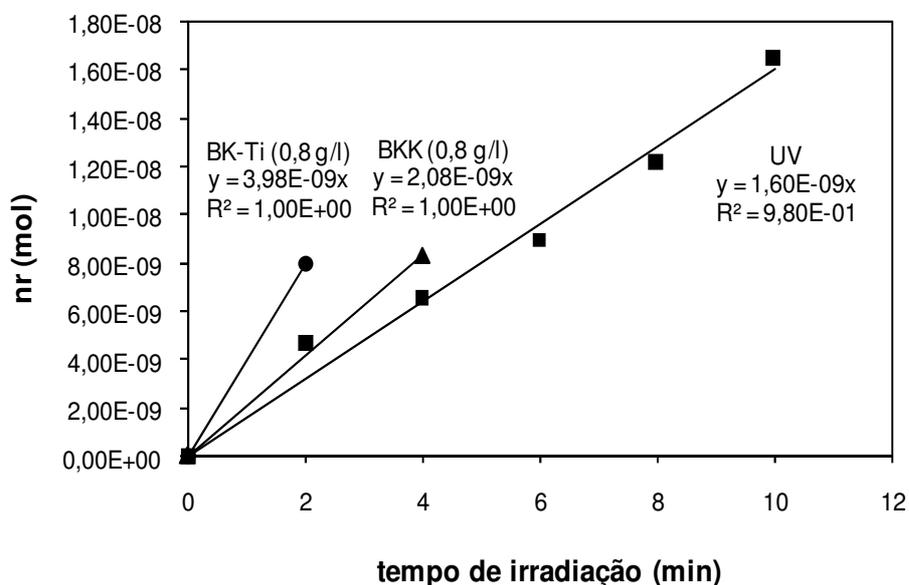


Figura 7.63. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + carvão activado BKK (0,8 g.L<sup>-1</sup>); (●) UV + carvão activado BK-Ti (0,8 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W.

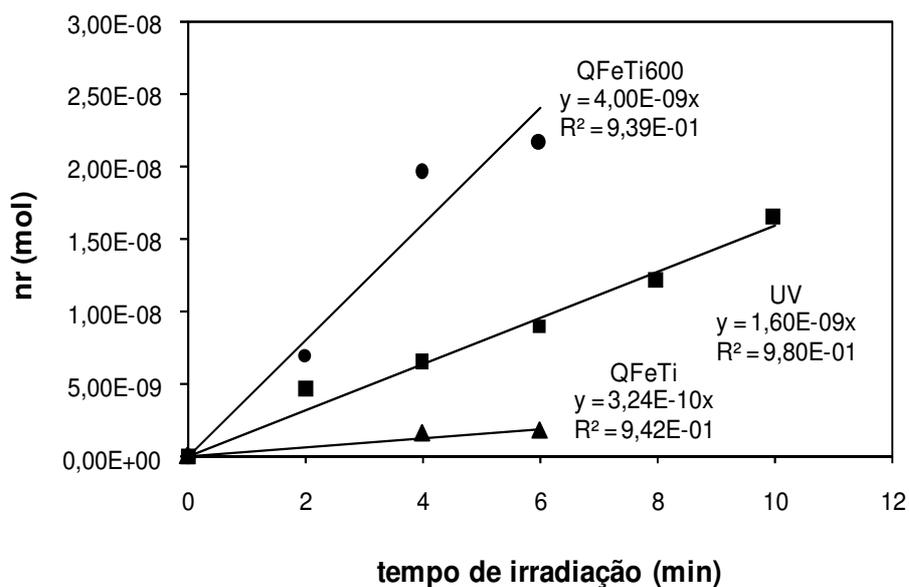


Figura 7.64. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + carvão activado Q-Fe-Ti (0,8 g.L<sup>-1</sup>); (●) UV + carvão activado Q-Fe-Ti 600 (0,8 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W.

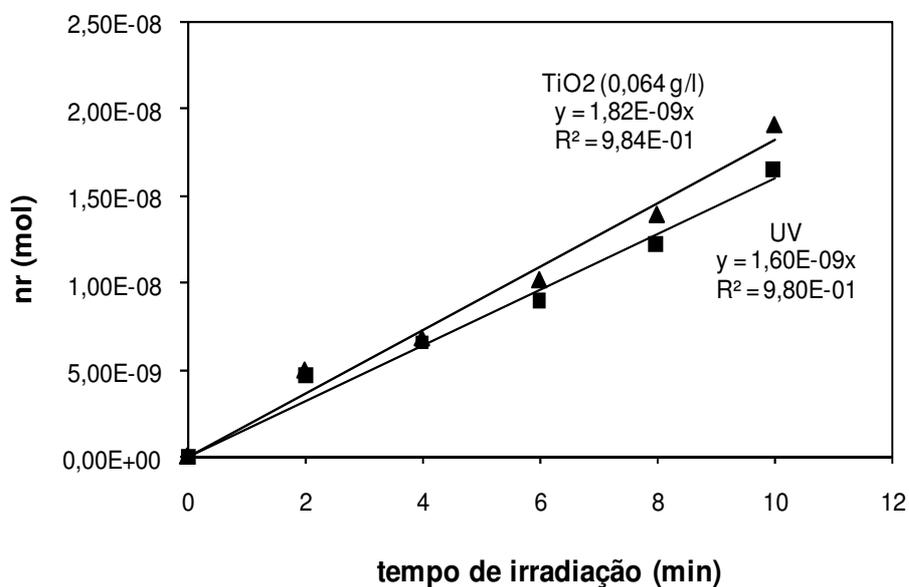


Figura 7.65. a) Velocidades iniciais na fotodegradação de fenol com (■) UV; (▲) UV + TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (0,064 g.L<sup>-1</sup>). Intensidade da lâmpada UV: 150W.