



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL EM
MEIO AQUOSO UTILIZANDO CATALISADORES
MODIFICADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Carolina Berger

Florianópolis

2011

Carolina Berger

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL EM
MEIO AQUOSO UTILIZANDO CATALISADORES
MODIFICADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis

2011

A Deus criador dos céus e da terra, a Jesus Cristo, que derramou o seu sangue para remissão dos meus pecados e ao meu conselheiro Espírito Santo.

À minha família, ninho seguro onde descanso.

AGRADECIMENTOS

Soberano Deus, Pai Altíssimo,

Muito obrigada por ter me apresentado com este mestrado. Obrigada por eu ter chegado até a conclusão desta pós-graduação em paz, sabendo que Tu estavas comigo. Vi as Tuas mãos se moverem sobre mim durante todo este tempo.

Te agradeço, Senhor, pela vida dos meus orientadores Regina e Humberto, que me acompanharam, me ensinaram e complementaram o meu crescimento profissional.

Obrigada pela vida da Danielle, que esteve sempre disposta a me ensinar e que se tornou uma grande amiga. Obrigada também pela vida da Ellen que mesmo antes de nascer já tornou nossas vidas diferentes.

Obrigada pelas pessoas que compartilharam o tempo de trabalho comigo, Astrid, Délcio, Elaine, Gabriela, Jackson, Jaqueline, Jonathan, Michele, Micheline, Maria Rita, Paola, Rubia, Silvia e Thiago, pessoas que se tornaram amigas, que eu pude conhecer melhor e compartilhar ótimos momentos.

Obrigada pelas pessoas que o Senhor escolheu para minha banca examinadora, Professora Cíntia Soares, Professora Mara Quadri e

Professor Henrique Lisboa, e pela disponibilidade dessas pessoas para a avaliação da minha dissertação.

Obrigada por permitir que os meus estudos fossem financiados pelo CNPq.

Obrigada pela minha família: minha mãe (Regina), meus irmãos (Mariana, Daniel e Lucas), meu marido (João) e meu filho (Moisés), pois eles são o meu tesouro.

Mas acima de tudo, Senhor, obrigada por ter me trazido a Sua palavra, pois é por ela que estou aqui.

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

1 Coríntios 13:2

RESUMO

Clorofenóis constituem uma importante classe de poluentes em solos e águas decorrentes da sua ampla utilização como pesticidas, herbicidas e conservantes de madeira. Em particular, 4-clorofenol, gerado como subproduto em diversas indústrias, pode causar sérios danos à saúde humana e à qualidade do ambiente. Entre os métodos tradicionais de tratamento deste grupo de compostos estão: os processos físicos, químicos e biológicos. Contudo, a estratégia de degradação fotocatalítica tem recebido considerável atenção. Ainda que o dióxido de titânio seja um catalisador eficiente para a degradação de compostos fenólicos, a aplicação em larga escala deste processo exige catalisadores mais ativos, estáveis e que possam ser ativados pela radiação visível. Das inúmeras formas de reduzir o *gap* de energia para ativação do TiO_2 , a dopagem com metais de transição tem se mostrado uma alternativa eficiente. Porém, ainda não há consenso sobre o papel do metal depositado e do método mais adequado para a dopagem do TiO_2 . Assim, neste trabalho, foi avaliado o uso do TiO_2 e TiO_2 dopado com Zn^{+2} , Cu^{+2} e Cr^{+3} para a degradação de 4-clorofenol, sob radiação UV. Os metais foram adicionados ao suporte TiO_2 por fotodeposição, o que não afetou a forma cristalina original deste semicondutor (100% anatase). Os estudos de fotodegradação de 4-clorofenol foram feitos a princípio com os catalisadores dopados com carga nominal em peso de metal de 1%, sendo que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ apresentou a maior atividade catalítica em comparação aos demais metais depositados. Por esta razão outros catalisadores foram desenvolvidos para avaliar o efeito da

concentração de cobre fotodepositado sobre TiO_2 : 0,5 e 2,0 %. Tanto as análises de caracterização quanto as reações fotocatalíticas indicaram $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$ como o catalisador mais adequado para a degradação de 4-clorofenol, resultando em constante de velocidade de pseudo-primeira ordem igual a $2,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Palavras chave: 4-clorofenol, cobre, fotocatalise, TiO_2 .

ABSTRACT

Chlorophenols are an important class of pollutants in soil and water resulting from its extensive use as pesticides, herbicides and wood preservatives. In particular, 4-chlorophenol, generated as a waste byproduct in many industries, can cause serious harm to human health and the environment. Among the conventional methods of treating this group of compounds are: physical, chemical and biological treatments; however the strategy of photocatalytic degradation has received considerable attention. Although titanium dioxide is an efficient catalyst for the degradation of phenolic compounds, the large-scale application of this process requires more reactive catalysts, stable and can be activated by visible radiation. One of the many ways to reduce the activation energy gap of TiO_2 is by doping with transition metals which has been shown to be an efficient alternative. However, there is still no consensus on the role of the deposited metal and the most suitable method for doping the TiO_2 . Hence, in this work, TiO_2 and TiO_2 doped with Zn^{+2} , Cu^{+2} and Cr^{+3} were evaluated as catalysts for the degradation of 4-chlorophenol under UV radiation. The metals were added to the TiO_2 support by photodeposition. This method did not affect the crystalline form of the original semiconductor (100% anatase). Studies of photodegradation of 4-chlorophenol were made first with the catalysts doped with nominal metal weight loading of 1%, and the catalyst $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ showed the highest catalytic activity in comparison with the other metals deposited. Two other catalysts were developed to evaluate the effect of photodeposited copper concentration on TiO_2 : 0.5 and

2.0%. Both the characterization analysis and the photocatalytic reaction indicated the $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0.5\%)}$ as the most suitable catalyst for the degradation of 4-chlorophenol, and the reaction rate constant of pseudo-first order was $2.74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: 4-chlorophenol, copper, photocatalysis, TiO_2 .

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FÓRMULA ESTRUTURAL GERAL DOS CF.....	28
FIGURA 2. ESPECTRO DA RADIAÇÃO UV.....	37
FIGURA 3: ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS REAÇÕES QUE OCORREM NA PARTÍCULA DE UM SEMICONDUTOR.	44
FIGURA 4: DOPAGEM DE SEMICONDUTORES DO TIPO (P) E (N) EM TiO ₂ . ADAPTADO DE HERMANN (2006).....	46
FIGURA 5. ESTRUTURAS CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SUAS TRÊS FORMAS ALOTRÓPICAS.	48
FIGURA 6: REATOR UTILIZADO NA CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA.....	57
FIGURA 7: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS CATALISADORES UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	65
FIGURA 8: MICROGRAFIAS DE MEV-EC DE (A) TiO ₂ (B) TiO ₂ -Zn(1%), (C) TiO ₂ -Cu(1%), (D) TiO ₂ -Cr(1%), (E) TiO ₂ -Cu(0,5%) E (F) TiO ₂ -Cu(2%).	696
FIGURA 9: ANÁLISES DE EDS.....	68
FIGURA 10: ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA (A) E (B) (AHN) ² EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE FÓTON DOS CATALISADORES TiO ₂ , TiO ₂ -Zn(1%), TiO ₂ -Cu(1%) E TiO ₂ -Cr(1%). SENDO $h\nu$ = ENERGIA DE FÓTON, h = CONSTANTE DE PLANCK, ν = FREQUÊNCIA DE FÓTON E A = COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA.	730
FIGURA 11: ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA (A) E (AHN) ² EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE FÓTON DOS CATALISADORES TiO ₂ -Cu(0,5%), TiO ₂ -Cu(1%) E TiO ₂ -Cu(25). SENDO $h\nu$ = ENERGIA DE FÓTON, h = CONSTANTE DE PLANCK, ν = FREQUÊNCIA DE FÓTON E A = COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA.	763
FIGURA 12: CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE 4-CLOROFENOL, PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	796
FIGURA 13: CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO ₂ , PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR: 0,5G L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	77

FIGURA 14: CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO ₂ -Zn _(1%) PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR: 0,5G L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	77
FIGURA 15: CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO ₂ -Cu _(1%) PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR: 0,5G L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	78
FIGURA 16: CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO ₂ -Cr _(1%) PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR: 0,5G L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	79
FIGURA 17: CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO ₂ - Cu _(0,5%) PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR: 0,5G L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	80
FIGURA 18: CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO ₂ -Cu _(2%) , PH: 8; CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR: 0,5G L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE 4CF INICIAL: 50 MG L ⁻¹	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: VALORES DE DIÂMETRO DE CRISTALINO MÉDIO CALCULADO POR DRX.....	66
TABELA 2: ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA CALCULADA POR ISOTERMA DE BET COM A ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂	67
TABELA 3: E _G DOS CATALISADORES PREPARADOS NESTE TRABALHO	74
TABELA 4: VALORES DE k' ENCONTRADOS PARA OS CATALISADORES TESTADOS.	78
TABELA 5: VALORES DE k' ENCONTRADOS PARA OS CATALISADORES DE COBRE.	83

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. INTERVALOS DA REGIÃO ULTRAVIOLETA (INPE, 2011)	38
QUADRO 2. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA DESINFECÇÃO.	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.2 Objetivos	25
1.2.1 Objetivo Geral	25
1.2.2 Objetivos Específicos:	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Clorofenol.....	27
2.1.1 Importância.....	27
2.1.2 Impacto Ambiental e Toxicidade.....	29
2.1.3 Propriedades Físicas	30
2.1.4 Limites Legais	30
2.2 Tratamento de Efluentes Contendo Compostos Orgânicos	31
2.2.1 Processos físicos e químicos.....	31
2.2.2 Radiação UV	34
2.2.3 Fotocatálise.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Introdução.....	53
3.2 Preparação de catalisadores	54
3.3 Caracterização dos catalisadores	55
3.3.1 Difração de Raio X (DRX).....	55
3.3.2 Medida da Área Superficial Específica	56
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.3.4 Espectroscopia de Energia Difusiva (EDS)	57
3.3.5 Espectrofotometria de Absorção Óptica	57
3.4 Procedimento experimental: Seleção do catalisador	58
3.4.1 Efeito da concentração de metal depositado em TiO ₂ na cinética de degradação fotocatalítica do 4 - clorofenol.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

4.1 Caracterização dos catalisadores	61
4.1.1 Difração de Raio X (DRX).....	61
4.1.2 Medida da Área Superficial Específica	64
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.1.4 Espectroscopia de Energia Difusiva (EDS).....	67
4.1.5 Espectrofotometria de Absorção Óptica.....	69
4.2. Seleção do Catalisador	74
4.2.1 Efeito da concentração de metal depositado em TiO ₂ na cinética de degradação fotocatalítica do 4 - clorofenol	79
5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .	85
5.1 Conclusão.....	85
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXOS	101

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas que mais afetam pessoas em todo o mundo é o acesso inadequado ao saneamento básico. Segundo estudos, os problemas com a água irão piorar nas próximas décadas, com a escassez de água que ocorrem no mundo, mesmo em regiões atualmente consideradas ricas em água (Malato *et al.*, 2009). Os problemas mundiais relacionados com a falta de saneamento são bem conhecidos: 1,2 bilhões de pessoas carecem de acesso a água potável; 2.600 milhões têm pouco ou nenhum saneamento; milhões de pessoas morrem anualmente - 3.900 crianças por dia - de doenças transmitidas por água contaminada (OMS, 2000). Segundo a OECD (2008), com aumento da população de 6,5 bilhões para 8,2 bilhões de pessoas, de 2005 a 2030, estes problemas devem aumentar, chegando a atingir 47% da população (3,9 bilhões de pessoas em 2030) com problemas relacionados à água.

Nos últimos 30 anos, a pesquisa na área de purificação de águas contaminadas tem crescido consideravelmente. Um rigoroso controle da poluição e legislações mais restritas de vários países têm ocasionado uma busca intensa por tecnologias de tratamento novas e eficientes. Efluentes aquosos contendo compostos recalcitrantes e de elevada toxicidade são gerados por uma ampla variedade de processos químicos, assim como por outras numerosas atividades domésticas e aplicações agrícolas. Em muitos casos, os tratamentos convencionais, como processos biológicos, físicos e químicos ou suas combinações, não são eficazes ou economicamente viáveis.

Os clorofenóis (CF) constituem um grupo importante de contaminantes tóxicos, dificilmente biodegradáveis e persistentes no ambiente. Tais compostos são extensamente usados em diversas aplicações industriais, tais como a manufatura de herbicidas e pesticidas, e também surgem como subprodutos da indústria de papel e celulose e na desinfecção de água pela adição de cloro (Gomez *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes contendo clorofenóis (Bayarri *et al.*, 2005), podendo converter estes poluentes em espécies químicas inóculas sem a utilização de agentes agressivos. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea tem se revelado bastante efetiva para degradação de 4-clorofenol (4CF) (Wang *et al.*, 2009).

Por conseguinte, esta pesquisa visa estudar a fotodegradação catalítica de 4-clorofenol em meio aquoso, com catalisadores de TiO_2 preparados por fotodeposição dos metais zinco, cobre ou cromo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a degradação fotocatalítica de 4-clorofenol utilizando catalisadores de metais (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3}) fotodepositados sobre TiO_2 .

1.2.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores utilizando TiO_2 dopado com Cu^{+2} , Cr^{+3} e Zn^{+2} por fotodeposição de metais com carga nominal em peso de metal de 1%;
- Selecionar o melhor catalisador com carga nominal em peso de metal de 1% avaliando a eficiência de cada catalisador na remoção de 4- clorofenol em meio aquoso;
- Estudar o efeito da concentração do metal depositado sobre o dióxido de titânio após a seleção do melhor catalisador metal- TiO_2 com carga nominal em peso de metal de 0,5, 1 e 2%, e caracterizar esses novos catalisadores sintetizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CLOROFENOL

2.1.1 Importância

Os clorofenóis estão dentro do grupo de compostos orgânicos mais comumente encontrados. São utilizados como conservantes da madeira: nos Estados Unidos o mais utilizado para este fim é o pentaclorofenol; já na Europa utiliza-se uma mistura de vários clorofenóis (Wang *et al.*, 2009; Gomez *et al.*, 2010). Estão ainda presentes como matérias-primas na fabricação de herbicidas, inseticidas, fungicidas, retardadores de chama, diversos solventes, intermediários industriais, tintas e colas (Czaplicka, 2006).

A sua elevada toxicidade, propriedades mutagênicas e carcinogênicas, faz com que sejam considerados, pela União Européia, como poluentes prioritários (Murcia *et al.*, 2009).

Os clorofenóis encontram-se no meio ambiente e em águas residuais, bem como em águas de consumo, em concentrações extremamente baixas. Os limites legais estabelecidos em vários países impõem restrições ao nível de mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.

Dos 19 CF, apenas 8 são atualmente comercializados. Os outros 11 são produzidos acidentalmente quando a matéria orgânica reage com o cloro, formando organoclorados, tal como acontece em estações de

tratamento de águas residuais (Water Management Branch Ministry of Environment, 1997).

Na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural geral dos CF.

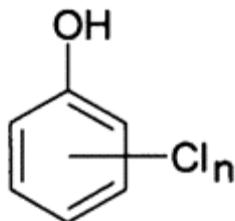


Figura 1. Fórmula estrutural geral dos CF.

(n – nº de átomos de cloro)

Podem ser obtidos em escala industrial e comercial por cloração de fenol ou hidrólise de clorobenzenos. Clorofenóis também surgem como subprodutos durante a produção de papel, processo de destilação de madeira, fabricação de plásticos, resinas, têxteis, ferro e aço.

Uma série de estudos sobre a água de superfície, incluindo a água do mar, mostrou a presença de clorofenóis em concentrações de até 10 ng L^{-1} (Gribble, 2003). Neste caso, provavelmente reações naturais da cloração de ácidos húmicos são a principal fonte de formação de clorofenóis.

2.1.2 Impacto Ambiental e Toxicidade

Quando descarregados no meio aquático, os CF tornam-se poluentes persistentes, uma vez que resistem à biodegradação, especialmente os que têm uma moderada solubilidade na água. Os clorofenóis com menor número de cloros são mais facilmente biodegradados em condições aeróbias (Hugül *et al.*, 2000).

Os efeitos sanitários da presença de quantidades elevadas de clorofenóis em água para o consumo humano são particularmente graves. Estes compostos aumentam a probabilidade do aparecimento do cancro, aumento de abortos espontâneos e diversas malformações congênicas graves (Neppolian *et al.*, 2011).

Os clorofenóis afetam os processos respiratórios e de armazenamento de energia em todos os organismos. Os níveis de toxicidade em diferentes organismos não são idênticos devido às diferentes capacidades de assimilação e eliminação dos CF. Eles causam problemas no paladar e no olfato, em níveis abaixo dos quais são considerados tóxicos (Water Management Branch Ministry of Environment, 1997).

Os níveis de toxicidade dos compostos podem ser avaliados através de ensaios ecotoxicológicos com bactérias luminescentes, como por exemplo, *vibrio fischeri*. Esta análise mede a mortandade dos organismos e seus valores são expressos na forma de EC50, ou seja, quanto menor for sua grandeza, mais tóxico é o composto, pois menor a concentração necessária para matar as bactérias. Assim, é reportado por Calza e colaboradores (2008) os seguintes valores de EC50: 2-

clorofenol $37,08 \text{ mgL}^{-1}$, 3-clorofenol $9,98 \text{ mgL}^{-1}$, 4-clorofenol $8,49 \text{ mgL}^{-1}$.

2.1.3 Propriedades Físicas

Todos os clorofenóis, exceto o 2-clorofenol, são sólidos nas condições ambientais, e os seus pontos de fusão estão compreendidos entre 33 e 191°C (Czaplicka, 2006).

De forma geral os clorofenóis são pouco solúveis em água, mas dissolvem-se bem em vários solventes orgânicos. A sua solubilidade em água diminui com o aumento do número de átomos de cloro no anel. Os clorofenóis comportam-se como ácidos fracos, quando reagem com metais alcalinos (sódio, potássio) em meio aquoso originando sais extremamente solúveis em água (Wightman e Fein, 1999).

A constante de dissociação (K_a) depende da estrutura do clorofenol. Assim, à medida que aumenta o número de átomos de cloro, a constante de dissociação também aumenta (Czaplicka, 2006).

2.1.4 Limites Legais

Devido à sua elevada toxicidade, persistência no meio ambiente, lipossolubilidade, bioacumulação, forte odor, ser carcinogênico e mutagênico ao ser vivo, este grupo de compostos representa grave problema ambiental. Seu destino é de grande

preocupação e, assim, foram listados como poluente prioritário pelo Centro Nacional de Monitoramento Ambiental da China, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e da União Européia (Murcia *et al.*, 2009).

O Brasil também mostra-se preocupado com a emissão de CF, segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece limites individuais para cada substância em cada classe dos corpos d'água receptores. As águas de classe 1, que são as destinadas à recreação, ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à irrigação de hortaliças e à criação de espécies destinadas ao consumo humano, devem seguir os seguintes padrões de emissão de clorofenóis: 2-clorofenol $0,1\mu\text{g L}^{-1}$; 2,4-diclorofenol $0,3\mu\text{g L}^{-1}$; pentaclorofenol $0,009\text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

Sabendo que os CF são compostos com toxicidade elevada é necessário estudar métodos capazes de: modificar a estrutura de modo a torná-los mais biodegradáveis, destruí-los parcialmente de modo a transformá-los em compostos menos tóxicos ou mesmo mineralizá-los completamente a CO_2 e H_2O (Polcaro; Palmas, 1997).

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS

2.2.1 Processos físicos e químicos

Os processos de separação físicos como: adsorção em carvão ativado, ultrafiltração e osmose reversa, e os químicos como:

coagulação por agentes químicos, troca iônica em resinas de adsorventes sintéticos, entre outros, têm sido utilizados intensivamente e apresentam eficiência elevada na remoção de material particulado. No entanto, estes processos, por serem não destrutivos, causam poluição secundária, pois simplesmente transferem os compostos orgânicos da fase aquosa para outro meio (Konstantinou e Albanis, 2004).

Em contra partida os Processos oxidativos avançados são caracterizados por, na maioria dos casos, levar os compostos orgânicos a total mineralização, sendo assim, um processo muito mais limpo.

Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos anos, novas tecnologias de tratamento vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de degradar compostos presentes em rejeitos industriais. Entre estes tratamentos estão os Processos Oxidativos Avançados (POA), que são processos limpos. Geralmente não precisam de pós-tratamento, nem de disposição final de possíveis resíduos, e são não seletivos. Assim, através de POA é possível degradar praticamente todas as substâncias orgânicas presentes nos efluentes líquidos ou gasosos a serem tratados.

Os POA se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes que permitem degradar compostos resistentes aos tratamentos convencionais. Uma das espécies oxidantes geradas é altamente reativa e não seletiva: o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). O potencial redox do radical $\bullet\text{OH}$ é 2,8 eV, e é menor apenas que o flúor (3,0 eV), superando outros

agentes oxidantes como ozônio (2,1 eV) e peróxido de hidrogênio (1,8 eV) (Parilti e Akten, 2011).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações que envolvem oxidantes fortes (ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂)) combinando ou não com radiação ultravioleta (UV), semicondutores ou fotocatalisadores (dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO)) com UV (Teixeira e Jardim, 2004).

Nestes processos, o radical hidroxila é capaz de oxidar um composto orgânico genérico RH através da abstração de hidrogênio conforme Equação(1 (1):



e também por transferência de elétron para o composto orgânico, como RX, na Equação (2):



o radical orgânico R• gerado na Equação 1, na presença de oxigênio molecular, pode produzir o radical peroxil RO₂•, segundo a Equação (3):



Estes intermediários, R•, RX•⁺ e RO₂•, iniciam reações radiculares de degradação oxidativa conduzindo à formação de CO₂, H₂O e sais inorgânicos (Legrini *et al.*, 1993).

Por meio dos POA os compostos orgânicos são mineralizados integral ou parcialmente à CO_2 , água e ácidos inorgânicos. Porém, há estudos que afirmam que a oxidação completa nem sempre é economicamente viável por depender grande quantidade de energia e produtos químicos. Mas há a possibilidade de transformar compostos de grande massa molecular em compostos menores e biodegradáveis, e assim associar ao tratamento biológico (Bijan e Mohseni, 2005).

2.2.2 Radiação UV

No espectro das ondas eletromagnéticas provenientes do sol, a radiação ultravioleta (UV) está entre os raios-X e a luz visível (

Figura 2). A radiação UV é a parte do espectro eletromagnético referente ao comprimento de onda entre 100 e 400 nm.

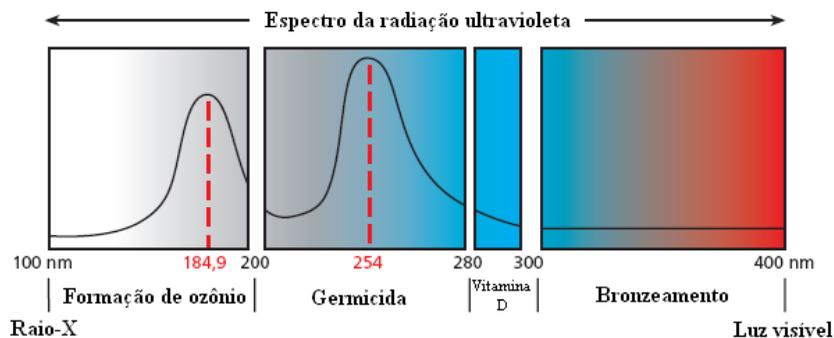


Figura 2. Espectro da radiação UV

Fonte: Adaptado de UVTA, 2006

Conforme a intensidade com que a radiação UV é absorvida pelo O₂ e O₃, divide-se a região UV em três faixas, conforme o Quadro 1.

Quadro 1. Intervalos da região ultravioleta (INPE, 2011)

Nome	Intervalo espectral (nm)	Características
UV-C	100-280	Completamente absorvida pelo O ₂ e O ₃ estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. É utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos.
UV-B	280-320	Fortemente absorvida pelo O ₃ estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar queimaduras e câncer de pele.
UV-A	320-400	Sofre pouca absorção pelo O ₃ estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém, o excesso de exposição pode causar queimaduras e envelhecimento precoce.

Segundo Ye e colaboradores (2009) as faixas UV-A e UV-C são mais usadas em aplicações ambientais. A radiação UV-A, também conhecida como radiação de ondas longas, tem seu pico de emissão em 365 nm e algumas em 350 nm. A radiação UV-C, também conhecida

como radiação de ondas curtas, é usada pra desinfecção de águas e efluentes.

O espectro da radiação emitida por lâmpadas UV-C, usadas para fins de desinfecção, tem pico de emissão em aproximadamente 254 nm (Alapi e Dompi, 2007). Comprimentos de onda específicos podem atuar no material genético dos microrganismos causando danos ao DNA ou RNA. A extensão dos danos depende da exposição à radiação UV. A inativação ocorre pelo fato dos microrganismos não conseguirem se multiplicar (Dantas *et al.*, 2010).

De acordo com Dantas e colaboradores (2010), a água pode absorver a radiação UV. Em geral, a absorbância de radiação UV varia com o comprimento de onda. Quanto maior o comprimento de onda menor é a absorção. A absorbância em 254 nm é uma medida da quantidade de radiação absorvida pela água. Assim, a quantidade efetiva de radiação UV disponível é menor que a intensidade fornecida pela lâmpada.

As lâmpadas de UV são feitas de quartzo e preenchidas com vapor de mercúrio, a baixa ou média pressão, e argônio. Quando o catodo é energizado, a lâmpada de UV de baixa pressão emite a maioria de seus fótons no comprimento de onda 253,7 nm (Alapi e Dompi, 2007).

Como a radiação UV atenua como uma função da distância no líquido, presume-se que a fotólise ocorra principalmente na superfície do líquido em contato com a lâmpada. Assim, a distância entre a superfície de quartzo da lâmpada e as paredes do reator deve ser dimensionada de forma a permitir que uma fração razoável da radiação UV (> 0,9) seja absorvida (UV-Consulting Pelschl, 2009):

Lâmpadas de mercúrio de baixa pressão:

- Operam a baixa pressão (10⁻² torr);
- Operam com baixas temperaturas (40° C);
- Maiores tempos de vida (6000 a 10000 horas);
- 90% da emissão fica em torno de 254 nm;
- Muito eficazes para o sistema UV/ozônio, pois o ozônio absorve bem o comprimento de onda em torno de 254 nm;
- Apresentam como vantagens a alta eficiência elétrica, longa vida, menor ocorrência de deposição;
- As desvantagens são baixa eficiência para fotólise direta, principalmente compostos recalcitrantes. Mais lâmpadas são necessárias para a operação, alto custo de reposição (por necessitar de uma quantidade maior de lâmpadas).

a) Lâmpadas de mercúrio de média pressão:

- Operam a uma pressão maior que as de baixa pressão;
- Operam com temperaturas mais altas (400 a 600° C);
- Menores tempos de vida (3000 a 4000 horas);
- Geram um espectro com picos mais fortes em 3 faixas de comprimentos de onda: 360-370 nm, 300-310 nm e 250-270 nm;
- Apresentam como vantagens a necessidade de menos lâmpadas, reações mais rápidas com tempos de retenção menores e oxidação fotoquímica direta de algumas espécies;

- As desvantagens são baixa eficiência elétrica, ocasionando altos custos elétricos; maior susceptibilidade à reposição, por causa da alta temperatura; grande geração de calor.

Hilsdorf (2002) apresenta no

Quadro 2 algumas vantagens e desvantagens da radiação ultravioleta

Vantagens	Desvantagens
Eficiente na maioria das vezes	Efeito limitado sobre outros contaminantes
Não requer transporte e armazenamento de produtos químicos	Sólidos suspensos e a turbidez interferem na eficácia da desinfecção
Não forma subprodutos	Técnica de polimento pode ser prejudicada se a concentração de orgânicos na água de alimentação for muito alta
Processo de fácil operacionalização	Destruição limitada de microrganismos e vírus (254 nm)

na desinfecção.

Quadro 2. Vantagens e desvantagens da radiação ultravioleta na desinfecção.

Fonte: Hilsdorf, 2002.

A radiação UV pode degradar um composto orgânico em duas rotas: fotólise direta e foto-oxidação via geração de radicais.

A fotólise direta é caracterizada pela degradação das moléculas unicamente pela radiação UV, sendo mais seletivo, uma vez que cada molécula apresenta um comprimento de onda de absorção de radiação UV característico (Beltrán *et al.*, 1993). A absorção de UV leva à excitação direta e quebra das moléculas orgânicas (Rincón e Pulgarin, 2006).

Segundo Lau e colaboradores (2007) os compostos poluentes na presença de UV formam radicais R^\bullet e a presença de oxigênio em solução auxilia no processo de dimerização. Lau e colaboradores (2007) ainda afirmam que os dímeros formados podem sofrer uma reação de adição e formar dímeros mais estáveis conforme a reação. Estes compostos estáveis interferem negativamente na formação de novos radicais tornando o processo UV menos eficiente (Equações 4 – 9).

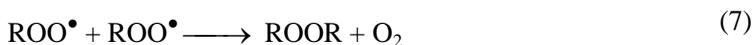
Iniciação:



Propagação:



Terminação:





A segunda rota é a foto-oxidação por processos oxidativos via geração de radicais. Quando matrizes de água natural são utilizadas, a presença de nitrato, ferro (III) e/ou matéria orgânica pode fornecer $\bullet\text{OH}$ devido à foto-oxidação desses compostos por tratamento simples de UV ou outro POA em combinação com UV, como: UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃.

2.2.3 Fotocatálise

A fotocatalise heterogênea foi descoberta há três décadas por Fujishima e Honda (1972), quando realizavam experimentos de foto-oxidação de água em eletrodos de TiO₂.

As reações químicas fotoativas são caracterizadas por um mecanismo de radicais livres, o qual é indicado pela interação dos fótons de um nível de energia apropriado com as moléculas da espécie química em solução, com ou sem a presença de catalisador. Os radicais podem ser facilmente produzidos usando radiação UV (degradação fotoquímica homogênea) em combinação com peróxido de hidrogênio e ozônio.

Uma maneira alternativa de obter radicais livres é através do mecanismo fotocatalítico, que acontece na superfície de semicondutores (como o dióxido de titânio), aumentando substancialmente a taxa de geração destes radicais e, conseqüentemente, as taxas de degradação (Mazzarino e Piccinini, 1999).

Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (onde vacâncias são geradas) e uma banda de condução (geradora de elétrons), sendo a região entre elas chamada de “*band gap*” (Malato *et al.*, 2009). Com iluminação, partículas do semicondutor absorvem fótons que podem excitar elétrons e vacâncias, conforme Herrmann (2010):

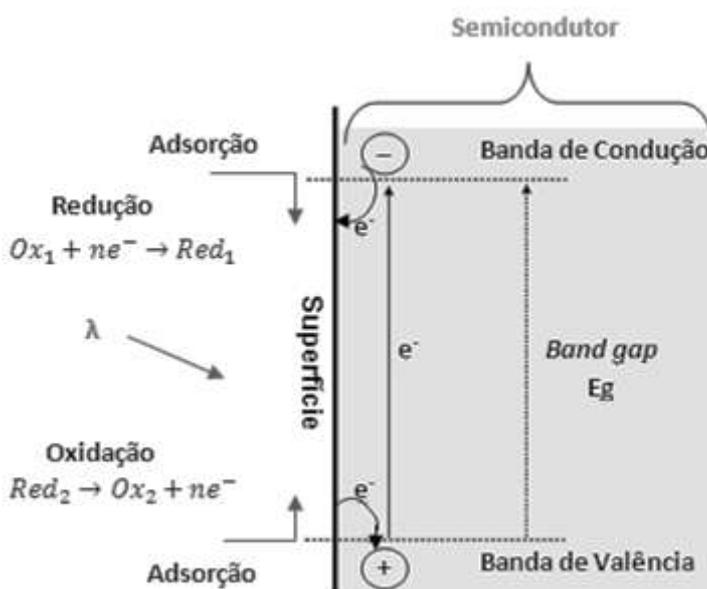
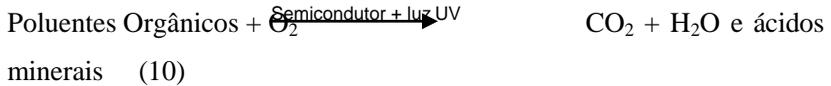


Figura 3: Esquema representativo das reações que ocorrem na partícula de um semicondutor.

Fonte: Adaptado de Herrmann (2010)

Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Os sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de

compostos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. A Equação (10) representa o processo global (Parilti e Akten, 2011):



2.2.3.1 Fotocatalisadores

O catalisador para ser efetivo na fotocatalise deve apresentar características de um semicondutor. Os semicondutores são óxidos de metais cristalinos, cuja condutividade elétrica se situa entre a de um metal condutor e um material isolante. Os materiais que preenchem essa exigência são os óxidos e os sulfetos (Hoffmann *et al.*, 1995; Gogate; Prandit, 2004).

Os fotocatalisadores mais utilizados são: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZnS , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrTiO_3 , CdS , que podem ser utilizados tanto em suspensão quanto em fase imobilizada (Neppolian *et al.*, 2011). Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna (Galvéz *et al.*, 2001).

Os semicondutores podem ser classificados em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são caracterizados por ter um band gap pequeno e, sua condutividade elétrica proveniente da ionização interna induzida por altas temperaturas.

Nos semicondutores extrínsecos, a condutividade pode ser aumentada com a adição de pequenas quantidades de outras substâncias, processo conhecido como dopagem. Dentro dessa categoria, existem dois tipos de semicondutores:

- Semicondutores do tipo p: são dopados com átomos que possuem poucos elétrons na camada de valência, removendo assim os elétrons da banda de valência do elemento que constitui o sólido, causando buracos neste, que são os portadores de carga positivos. Assim, existem mais buracos do que elétrons (Figura 4).
- Semicondutores do tipo n: são dopados com átomos que possuem mais elétrons na camada de valência, fazendo com que os portadores de carga sejam os elétrons, negativos, ou seja, possui mais elétrons do que buracos (Figura 4).

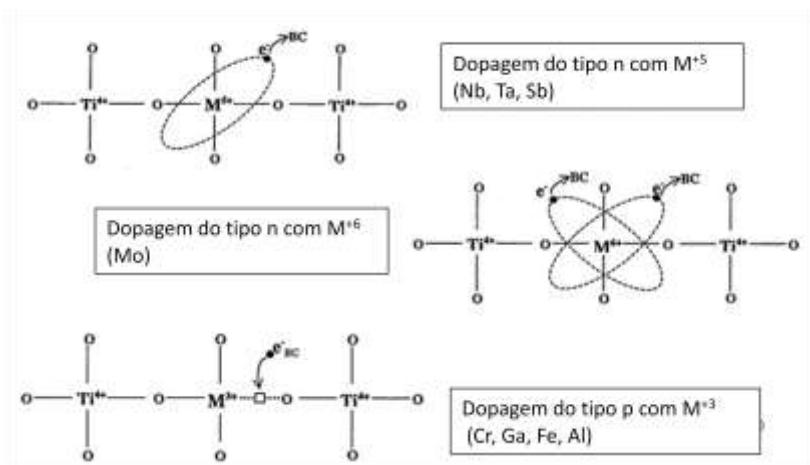


Figura 4: Dopagem de semicondutores do tipo (p) e (n) em TiO_2 . Adaptado de Hermann (2006)

A dopagem com íons metálicos tem sido uma rota alternativa em potencial para aumentar a fotoatividade do TiO_2 (Caimei *et al.*,

2006; Colón *et al.*, 2006; Kryukova *et al.*, 2006). Metais de transição, dopados ou depositados sobre o TiO_2 , podem apresentar vários efeitos sobre a atividade fotocatalítica do TiO_2 por diferentes mecanismos. Os metais de transição agem separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições da fotoreação. Eles podem: (i) reforçar a separação elétron-lacuna; (ii) ampliar a absorção de luz na faixa do visível e realçar a excitação do elétron superficial por ressonância, por plasma excitado, pela luz visível; e (iii) modificar as propriedades superficiais dos fotocatalisadores (Sobana *et al.*, 2006).

Metais nobres como Pt e Au depositados ou dopados sobre TiO_2 desenvolvem uma grande barreira entre os metais e, assim, agem como armadilha de elétrons, facilitando a separação elétron-lacuna e promovendo o processo de transferência de elétron interfacial (Subramanian *et al.*, 2001).

2.2.3.1.1. Dióxido de Titânio

Dióxido de titânio é o mais adequado material para propósitos fotocatalíticos devido à sua excepcional propriedade óptica e eletrônica, estabilidade química, não-toxicidade, baixo custo, alto ponto de fusão (por volta de 1800°C), excelente propriedade de pigmentação, alta absorção UV e alta estabilidade, o que permite sua utilização em aplicações especiais em soluções aquosas. É considerado o mais vantajoso se comparado aos demais catalisadores, principalmente quando se trata de processos em grande escala e para tratamento de

efluentes (Harada *et al.*, 1990; Lakshmi *et al.*, 1995; Topalov *et al.*, 2000; Pirkanniemi e Sillampää, 2002).

O dióxido de titânio pode se apresentar em três formas alotrópicas: rutilo (forma cristalina tetragonal), anatásio (forma cristalina tetragonal) e bruquita (forma cristalina romboédrica), como



ilustrado na Figura 5. Destas três formas apenas rutilo e anatase apresentam atividade fotocatalítica.

(anatase)

(rutilo)

(bruquita)

Figura 5. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio em suas três formas alotrópicas.

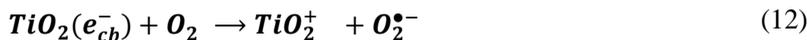
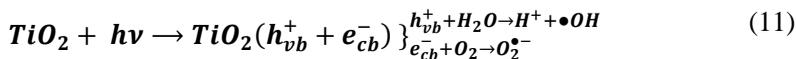
A literatura relata que a forma anatásio apresenta uma taxa de formação de $\text{HO}\cdot$ mais alta que a forma rutilo (Tanaka *et al.*, 2000 apud EPA, 2004). Segundo Fox e Dulay (1993), isso se dá devido ao rutilo não ser capaz de adsorver O_2 e, conseqüentemente, a recombinação do elétron com a vacância é muito elevada. Diebold e colaboradores (2003) na sua revisão relata também que a mobilidade dos elétrons no rutilo ($\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) é menor que no anatásio ($\sim 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Segundo Herrmann (2010), a fase cristalina anatásio é termodinamicamente

menos estável que o rutilo, mas sua formação é cineticamente mais favorável a baixas temperaturas (<600°C).

O dióxido de titânio exibe fotocondutividade quando absorve fótons com um nível de energia igual ou maior que a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução deste material, ou seja, apresenta *band gap* de +3,2 eV. Essa energia pode ser provida por uma fonte de luz que emita radiação com comprimento de onda menor que 380 nm (faixa do UV) (Parilti e Akten, 2011).

O mecanismo mais aceito para fotocatálise com o TiO₂ inclui reações redox da água adsorvida e moléculas de oxigênio.

Após a excitação do dióxido de titânio pela luz UV, há formação do band gap com a separação das bandas de valência (h_{vb}^+) e de condução (e_{cb}^-). Em sequência se dá a oxidação das moléculas de água adsorvidas pela transferência de elétrons da h_{vb}^+ , com formação de radicais hidroxila e H⁺ (Equação 11). As moléculas de oxigênio que são adsorvidas na parte redutora das partículas de TiO₂ servem como receptores de elétrons para formar ânions radicais superóxidos de acordo com a Equação 12(12). Estes são protonados para produzir radicais hidroperoxil (Equação 13). Moléculas de peróxido de hidrogênio e oxigênio são, então, formadas por auto-oxirredução (desproporcionamento) do hidroperoxil (Equação 14). Alternativamente, moléculas de substrato adsorvido (R-X) podem ser oxidados diretamente através de transferência eletrônica no h_{vb}^+ do semiconductor (Equação 15), com formação de radicais catiônicos do substrato. Este mecanismo depende fortemente da natureza dos R-X e sua capacidade de doar elétrons.



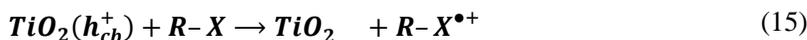
(redução)



(protonação)



(auto-oxirredução)



(oxidação)

Um dos grandes desafios deste processo tem sido a minimização da recombinação do par elétron-vacância para aumentar a eficiência da oxidação e redução dos compostos orgânicos. Entre os diversos métodos propostos, o fotoeletroquímico impede a recombinação de cargas através da aplicação de campo elétrico externo sobre TiO_2 imobilizado (Vinodgopal *et al.*, 1994). Este processo possui a vantagem sobre TiO_2 em suspensão por não necessitar do processo de filtração (Zainal *et al.*, 2005), mas há a desvantagem da diminuição da área superficial.

TiO_2 P-25, produzido pela Evonik Degussa, é o fotocatalisador mais estudado e é composto por uma mistura de fases com uma composição aproximadamente de 80% anatase e 20% rutilo e tem uma

área superficial de cerca de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Fox e Dulay, 1993; Bhatkhande *et al.*, 2003).

Porém, há um crescente número de estudos com o TiO_2 Hombikat UV100 (Khalil *et al.*, 2002; Doll e Frimmel, 2005; Sá *et al.*, 2009, Luiz, 2010). TiO_2 Hombikat UV100 é um pó comercial de TiO_2 com porcentagem de anatase superior a 99%. Tem partículas primárias com cerca de 5 nm de diâmetro e uma área de superfície elevada, maior que $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A alta atividade fotocatalítica esperada deste material está relacionada à sua área superficial muito elevada, o que favorece a adsorção de poluentes (Khalil *et al.*, 2002).

2.2.3.2 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e a concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), as propriedades e a concentração do catalisador, a adsorção, temperatura, pH, geometria e fonte luminosa do reator e presença de ânions, entre outros (Teixeira e Jardim 2004).

- Concentração de Contaminante Orgânico

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente ela aumenta com o

aumento da concentração de substrato; entretanto, após atingir certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de foto-oxidação depende da substância presente e dos parâmetros operacionais (Teixeira e Jardim, 2004).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do catalisador. Nota-se também que o espectro de adsorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética de fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande adsorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada, ele vai recobrir a superfície do catalisador significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador reduzindo a eficiência catalítica (Teixeira e Jardim, 2004; Muruganandham; Swaminathan, 2006).

- Presença de Oxidantes Auxiliares

Nas reações fotocatalíticas do TiO_2 , ocorre uma grande perda energética com a recombinação de elétron/vacância, o que leva à baixa eficiência quântica. Deste modo, prevenir esta recombinação é um fator muito importante. Para isso um aceptor de elétrons é adicionado. Normalmente, o oxigênio molecular (O_2) é usado para esta função (Muruganandham e Swaminathan, 2006).

Além do oxigênio, podem ser adicionados outros aceptores de elétrons; e estes são ditos irreversíveis, tais como: H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ e BrO_3^- .

Segundo Felizzetti e colaboradores (1990), a adição destes aceptores de elétrons aumenta a taxa de reação das seguintes formas:

- Impede a recombinação de elétrons/vacância, aceitando o elétron da banda de condução;
- Aumenta a concentração de radicais hidroxila;
- Gera outras espécies oxidantes que aumentam a taxa de oxidação dos compostos intermediários.

- Dosagem de Catalisador

Vários autores têm investigado a taxa de reação em função da concentração de catalisador em solução e constataram que a velocidade inicial da reação aumenta proporcionalmente com a massa do catalisador, até o ponto correspondente à completa absorção dos fótons potencialmente absorvidos pelo catalisador (Saqub e Muneer, 2002).

Quando a concentração do catalisador é muito alta, após percorrer uma certa distância em um caminho óptico, a turbidez impede a penetração de mais luz no reator (Malato *et al.*, 2009).

A quantidade ideal de catalisador é estudada de modo que seja evitado excesso e também que garanta a absorção total dos fótons de radiação para a fotodegradação eficiente (Muruganandham e Swaminathan, 2006).

- Efeito do pH na Fotodegradação Catalítica

O pH pode ser um dos parâmetros mais importantes para o processo fotocatalítico. Uma vez que a fotomineralização é acompanhada pela liberação de prótons, a eficiência da foto-oxidação pode mudar com o pH, devido a protonação reversível da superfície do TiO₂ (Poulius e Tsachpinis, 1999; Habibi *et al.*, 2005):



O efeito do pH na reação fotocatalítica pode ser explicado principalmente pela carga da superfície do TiO₂, ponto de carga zero (pH_{pcz}), e depende do método de produção, podendo variar de 4,5 a 7. Outro fator que também explica o efeito do pH é a constante de dissociação do composto orgânico, uma vez que alterações no pH modificam a carga superficial do TiO₂, bem como a da molécula e, conseqüentemente, a adsorção desta na superfície do catalisador (Malato *et al.*, 2009). Além disso, a separação do par elétron/lacuna e a formação de espécies oxidantes pode também afetar significativamente o valor do pH (Poulius e Aetopoulou, 1999).

- Efeito da Temperatura

A velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por adsorção de fótons (Lin e Lee, 2010).

Segundo Fox e Dulay (1993), o comportamento de Arrhenius foi observado na fotodegradação do fenol e ácido salicílico, embora uma dependência linear da velocidade da reação e da temperatura tenha sido observada na decomposição fotocatalisada do clorofórmio.

Herrman e colaboradores (1993) mostraram que em experimentos de variação de temperatura na degradação do 4-clorofenol, as variações da velocidade inicial da reação na faixa de 5-60°C seguem a Lei de Arrhenius. Contudo, a energia de ativação aparente é muito pequena (5,5 kJ.mol⁻¹), indicando que os passos de ativação térmica são insignificantes.

- Efeito da adsorção

A transferência de elétrons interfacial é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou acceptor é pré-adsorvido antes da fotólise, pois a recombinação dos elétrons fotogerados e vacâncias é muito rápida. Tem sido sugerido que a adsorção é um pré-requisito para que ocorra a alta eficiência no processo de oxidação (Fox e Dulay, 1993).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores foram de pureza analítica, sendo adquiridos de: Buschle & Lepper (NaOH); Vetec (4-clorofenol; NaNO₃; Zn(NO₃)₂; Cu(NO₃)₂; Cr(NO₃)₃). As amostras de dióxido de titânio foram fornecidas pela Sachtleben Chemie (TiO₂ Hombikat UV100) com a forma cristalina 100% de anatase. Argônio industrial foi adquirido da White Martins.

As análises das concentrações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pelo método de combustão com detecção por sensor de infravermelho, utilizando o equipamento TOC-V CPH – Total Organic Carbon Analyzer/TNM-1 (Shimadzu). Para as medidas de pH foi utilizado o pHmetro (Lutron PH-206).

O reator UV utilizado na preparação dos catalisadores tem capacidade de 2,7 L, equipado com uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio (UVMTM) com emissão de 254 nm, potência de 17 W, e taxa de fluxo de fótons de $2,64 \times 10^{-3}$ einstein x min⁻¹. O reator foi encamisado para que houvesse recirculação de água, mantendo a temperatura constante em 20°C.

A cinética das reações foi avaliada em reator descontínuo isotérmico de volume igual a 450mL, sob a irradiação de luz ultravioleta de uma lâmpada policromática (200-600 nm), com média pressão de

mercúrio e de potência de 150W (UV- Consulting Peschl), conforme Figura 6.



Figura 6: Reator utilizado na cinética de fotodegradação catalítica

Fonte: UV-Consulting Peschl

3.2 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Baseado na metodologia proposta por Sá e colaboradores (2009) e Zhang e colaboradores (2003) com adaptações de Luiz (2010), a síntese de catalisadores foi realizada através de fotodeposição, utilizando controle de solubilidade dos metais precursores.

Em 2,5 L de água destilada, adicionou-se 20,0 g de TiO_2 e, sob agitação, purgou-se gás argônio livre de oxigênio por 1 hora. Adicionou-se determinada massa de metal desejado, na forma de nitrato, para alcançar carga nominal em peso de metal de 1%. Para precipitar o metal, foi adicionado (em quantidade equimolar) o ânion complexante (NaOH) que formava com o metal um produto com $K_{ps} < 10^{-12}$ (constante do produto de solubilidade). Os metais foram precipitados como hidróxido pela adição de NaOH (0,01 M) até pH 12. As constantes de solubilidade dos hidróxidos são: K_{ps} : $\text{Zn}(\text{OH})_2 = 1,2 \times 10^{-17}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 2,2 \times 10^{-20}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3 = 6,3 \times 10^{-31}$ (Vogel, 1981). Em seguida, a solução foi irradiada por 48 horas. Após o período de irradiação, a solução foi deixada em repouso e posteriormente decantada, e o sobrenadante foi então retirado. O sólido foi lavado com água destilada, deixado em repouso e novamente decantado. A operação foi repetida mais uma vez. O sólido remanescente foi seco a 60°C por período suficiente (cerca de 12 horas).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 Difração de Raio X (DRX)

As caracterizações, para avaliar a estrutura cristalográfica dos catalisadores, foram realizadas por difração de raios X (DRX) conduzidas à temperatura ambiente usando difratômetro de raios X

Philips X'Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

3.3.2 Medida da Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram medidas por adsorção-desorção de N₂ a 77K, no equipamento Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Instruments) usando o método BET multiponto.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC, *scanning electron microscope with field emission gun* (SEM-FEG), em inglês) foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOLJSM-6701F no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina. Estas micrografias mostram a real morfologia dos catalisadores.

3.3.4 Espectroscopia de Energia Difusiva (EDS)

Os Espectros de Energia Difusa (EDS) foram obtidos pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, com o objetivo de avaliar a deposição dos metais na superfície do TiO₂.

3.3.5 Espectrofotometria de Absorção Óptica

As análises de espectrofotometria de absorção óptica, para determinação do band gap, foram feitas por UV-vis espectroscopia de refletância difusa no equipamento Perkin-Elmer Lambda Series UVCSS.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: SELEÇÃO DO CATALISADOR

A fotodegradação de 4-clorofenol por irradiação UV nas mesmas condições da degradação fotocatalítica foi acompanhada no mesmo reator descrito anteriormente, utilizando uma solução aquosa do composto orgânico na concentração inicial de 50 mg L^{-1} em $\text{pH} = 8$.

Os experimentos de degradação fotocatalítica foram feitos para avaliar a real contribuição dos metais fotodepositados no TiO_2 (Cu^{+2} , Cr^{+3} e Zn^{+2}). Sob condições idênticas de reação, foi também avaliada a cinética de degradação fotocatalítica do 4CF utilizando o catalisador TiO_2 Hombikat UV 100 (Sachtleben Chemie) sem qualquer tratamento adicional.

Adicionou-se no reator 100mL de água destilada e 0,225 g de catalisador. A solução foi irradiada por 30 min, mantida a temperatura constante de 20°C , sob agitação e borbulhamento de oxigênio. Este período de pré-irradiação é necessário para garantir que o sistema já estivesse em um estado preparado antes da introdução do composto a ser degradado (Sá *et al.*, 2009). Como a excitação fotônica do catalisador aparece como a etapa inicial de todo sistema catalítico, é necessário que os fótons sejam absorvidos primeiramente pelo catalisador e não pelos reagentes. Após o período de ativação inicial, o processo prossegue com a contínua excitação do sólido e não dos reagentes (Malato *et al.*, 2009). Em seguida, adicionou-se 350 mL de uma solução de 4-clorofenol de concentração igual a $64,3 \text{ mg.L}^{-1}$, obtendo-se assim uma concentração inicial igual a 50 mg.L^{-1} e volume de 450 mL.

Alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados e o volume total de líquido amostrado foi definido de modo a não ultrapassar 10% do volume total do reator, minimizando, assim, possíveis erros experimentais associados à retirada de volume de líquido e massa do soluto, tendo em vista que a massa do catalisador no meio reacional permanece constante.

As amostras retiradas eram filtradas em membrana PVDF (0,22 μm de poro, Millipore) e analisadas em COT. Todos os experimentos foram feitos em triplicata. Não houve ajuste de pH, sendo o pH inicial igual a 8, e este foi diminuindo ao longo da reação até permanecer em torno de 6 após 2 horas de reação.

3.4.1 Efeito da concentração de metal depositado em TiO_2 na cinética de degradação fotocatalítica do 4 - clorofenol

Para avaliar a contribuição da concentração do metal depositado sobre o TiO_2 foram realizados experimentos com concentrações de 0,5, 1 e 2% do melhor metal depositados sobre o TiO_2 . As cinéticas foram realizadas da mesma forma como mencionada anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Difração de Raio X (DRX)

As análises de DRX (Figura 7) dos catalisadores sintetizados neste trabalho mostraram somente anatase como forma cristalina. A ocorrência da fase cristalina rutilo não foi observada, devido à ausência do pico característico do rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$) (Su *et al.*, 2008). Por outro lado, os picos que identificam a anatase estavam presentes em todos os catalisadores com metal fotodepositado e se assemelham muito com o espectro do TiO_2 padrão fornecido pela *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), ficha 009854. Os picos $2\theta = 25,2^\circ$, $37,5^\circ$, $47,9^\circ$, $53,53^\circ$, $54,9^\circ$, $62,4^\circ$, $68,3^\circ$, $75,7^\circ$ e $82,3^\circ$ foram os picos com maior intensidade. Assim, o método de preparação por fotodeposição de metal não altera a estrutura cristalina do catalisador, mantendo sua forma mais ativa (anatase).

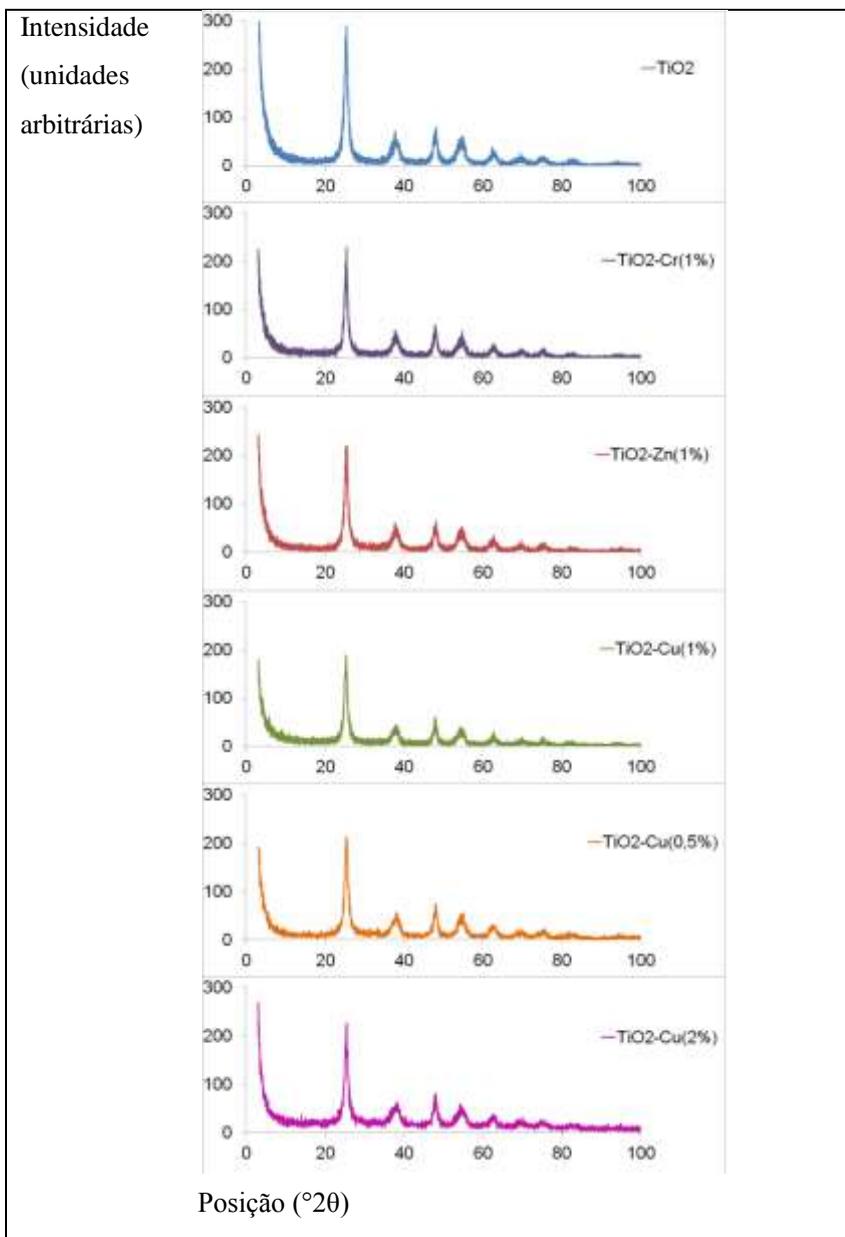


Figura 7: Difratogramas de raios-X dos catalisadores utilizados neste trabalho.

O diâmetro médio dos cristalitos dos diferentes catalisadores foi calculado pela Equação de Scherrer (Equação (18) (Burton *et al.*, 2009).

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (18)$$

sendo d = diâmetro cristalino médio, λ = comprimento de onda da radiação de raios X, θ = metade do ângulo de difração, β = largura do pico na metade da altura do pico.

O diâmetro médio dos cristalitos (d) do TiO₂ calculado pela Equação 18 de 8,25 nm (Tabela 1), condizente com o referenciado pelo fornecedor (<10 nm, Sachtleben Chemie GmbH). Os valores de d dos catalisadores preparados neste trabalho são muito próximos do catalisador TiO₂ sem modificação, mantendo a mesma ordem de grandeza (Tabela 1).

Tabela 1: Valores de diâmetro de cristalino médio calculado por DRX

Amostra	β (ângulo)	β (radianos)	$\cos\theta$	d (nm)
TiO ₂	0,96	0,0168	0,9917	8,25
TiO ₂ -Zn _(1%)	1,12	0,0195	0,9783	7,17
TiO ₂ -Cu _(1%)	0,94	0,0160	0,9961	8,39
TiO ₂ -Cr _(1%)	0,82	0,0143	0,9904	9,67
TiO ₂ -Cu _(0,5%)	1,08	0,0188	0,9951	7,30
TiO ₂ -Cu _(2%)	0,97	0,0169	0,9889	8,18

4.1.2 Medida da Área Superficial Específica

A área superficial determinada pelo ensaio de adsorção de nitrogênio a 77K e ajuste ao modelo BET do TiO₂, segundo o fabricante, é maior do que 250 m² g⁻¹, que está de acordo com o valor reportado neste trabalho (Tabela 2). Observou-se que a fotodeposição dos metais provoca redução da área superficial BET em todos os casos (Tabela 2).

Embora uma grande extensão superficial seja um fator positivo na atividade fotocatalítica, devido à maior disponibilidade superficial para adsorção dos poluentes e posterior oxidação na superfície do sólido, foi recentemente mostrado (Ahmed *et al.*, 2010) que áreas superficiais muito elevadas, como no caso do TiO₂, podem facilitar a recombinação entre elétrons e vacâncias, diminuindo, assim, sua atividade. Logo, a diminuição da área superficial pela fotodeposição dos metais não seria um fator restritivo para a atividade fotocatalítica.

Tabela 2: Área superficial específica calculada por isoterma de BET com a adsorção-desorção de N₂.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	317
TiO ₂ -Zn _(1%)	206
TiO ₂ -Cu _(1%)	235
TiO ₂ -Cr _(1%)	201
TiO ₂ -Cu _(0,5%)	241
TiO ₂ -Cu _(2%)	239

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura, por emissão de campo (MEV-EC), do TiO₂ puro e dos demais catalisadores, exibem uma semelhança no comportamento de aglomeração e os cristalitos apresentam formas semelhantes em todas as micrografias, tanto em relação à forma quanto ao tamanho. De fato, como a porcentagem de metal fotodepositado é pequena, nenhuma mudança morfológica seria esperada.

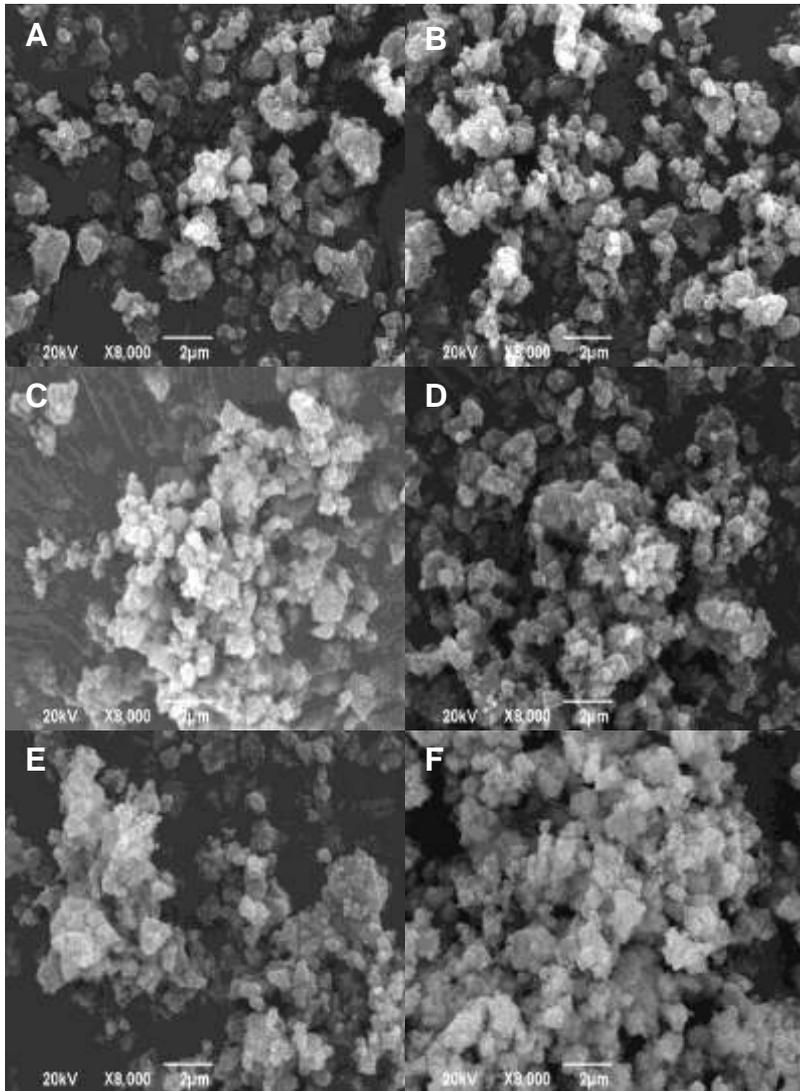


Figura 8: Micrografias de MEV-EC de (A) TiO₂(B) TiO₂-Zn_(1%), (C) TiO₂-Cu_(1%), (D) TiO₂-Cr_(1%), (E) TiO₂-Cu_(0,5%) e (F) TiO₂-Cu_(2%).

4.1.4 Espectroscopia de Energia Difusiva (EDS)

As análises de EDS mostram que ocorreu a fotodeposição dos metais no TiO_2 (Figura 9). Como as análises de EDS são pontuais, é possível observar se os metais utilizados para dopar o semicondutor encontram-se aderidos à superfície, pois o processo de dopagem dos íons deve ser próxima à face do catalisador para uma melhor transferência de carga (elétron/vacância), caso contrário, estes íons podem funcionar como centros de recombinação de carga no interior das partículas do catalisador (Malato *et al.*, 2009).

As análises de EDS indicaram que houve a efetiva fotodeposição do metal na superfície das partículas de TiO_2 . Nos catalisadores $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$ a porcentagem mássica teórica foi de 1% de metal em relação ao TiO_2 utilizado na fotodeposição. Como o valor encontrado pela análise de EDS foi de 4,50, 8,54, 11,99%, respectivamente, isto indica que os íons dos metais não penetram totalmente na rede do TiO_2 , formando pequenos aglomerados em sua superfície. O íon metálico de cromo foi o metal que se fotodepositou em maior porcentagem na superfície com relação ao TiO_2 em relação aos íons metálicos de zinco e cobre. Contudo, a deposição excessiva de partículas de metal pode reduzir a absorção de fótons por TiO_2 e pode também tornar-se centros de recombinação elétron-vacância, afetando negativamente a eficiência fotocatalítica (Malato *et al.*, 2009).

No caso da fotodeposição de zinco, isto provavelmente ocorre devido a diferença da velocidade de hidrólise e de diâmetro entre os íons metálicos Ti^{+4} e Zn^{+2} (Luiz, 2010). Ao impedir o contato direto entre as

partículas de dióxido de titânio (Zou *et al.*, 2008), a dopagem de TiO_2 com Zn na superfície pode impedir grandes aglomerações de partículas, resultando em diâmetro médio de cristalino menor do que o do TiO_2 puro, confirmando os dados de DRX.

Já nos catalisadores de cobre, preparados com variações de concentração, foram observadas as seguintes porcentagens de metal na superfície pontual do catalisador: 2,82% para $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$; 4,50% para $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ e 8,62% para $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(2\%)}$. Nota-se que, ao dobrar a concentração de cobre de 0,5 para 1%, tem-se um aumento de 1,60 vezes na deposição de cobre na superfície. Quando dobra-se de 1 para 2% o aumento é ainda maior: 1,91 vezes mais cobre se deposita na superfície. Observa-se que os catalisadores de cobre obtiveram comportamentos semelhantes quanto a deposição do metal na superfície do TiO_2 .

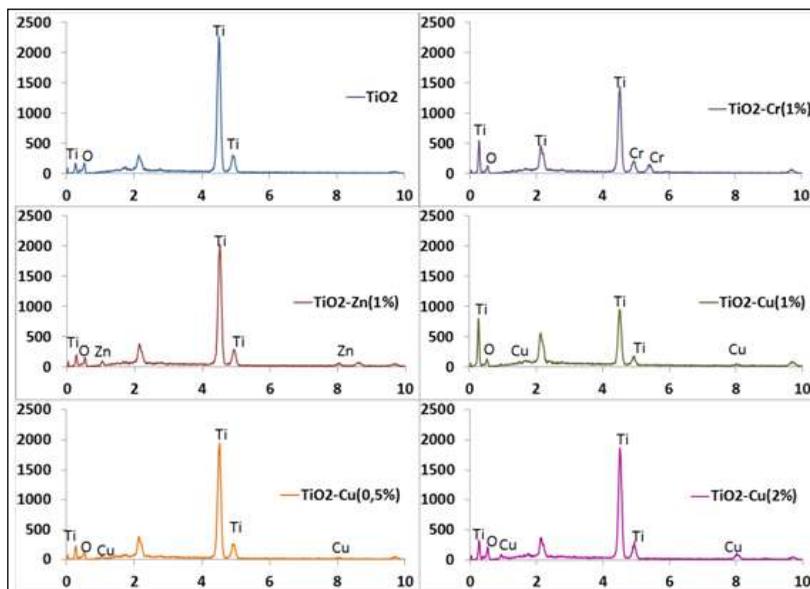


Figura 9: Análises de EDS.

4.1.5 Espectrofotometria de Absorção Óptica

Pelos espectros de UV-vis de refletância difusa feitos obteve-se o espectro de absorbância ótica dos catalisadores sintetizados (Figura 10A). Utilizou-se a Lei de Beer-Lambertz para calcular a energia de band gap (E_g) pelo ajuste dos dados de absorção (equação de transição direta por extrapolação das faixas lineares das curvas de absorção igual a zero) (Figura 10B) (Phoka et al., 2009) sendo:

$$\alpha hv = E_D \sqrt{hv - E_G} \quad (19)$$

sendo α = coeficiente de absorção ótica, hv = energia de fóton, h = constante de Planck, ν = frequência de fóton, E_g = band gap e E_D é uma constante. E pela Lei de Beer-Lambertz α = absorbância/espessura (caminho óptico).

Quanto à absorbância dos catalisadores (Figura 10A), o $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$ apresentou maior absorbância nos comprimentos de onda entre 200 e 366 nm. Após este comprimento de onda a absorbância reduziu-se gradativamente, mas mantendo-se acima do TiO_2 majoritariamente. Os catalisadores $\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$ e $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ resultaram em menores absorbâncias na faixa de 200 e 366nm, mas o catalisador de cromo apresentou grande absorção entre 366 e 690 nm, enquanto que o catalisador de cobre apresentou grande absorbância acima de 690 nm.

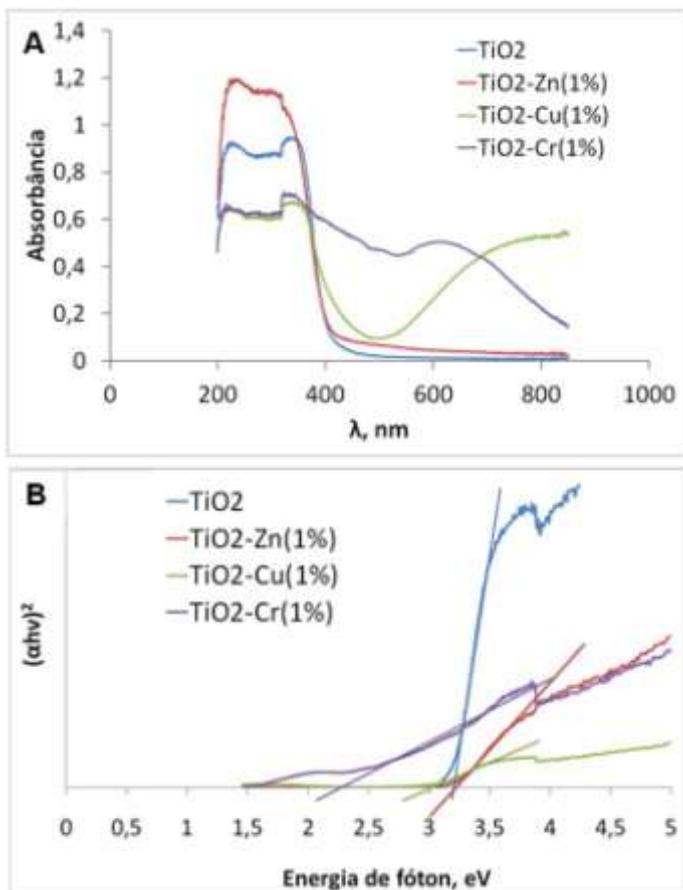


Figura 10: Espectro de absorção óptica (A) e (B) $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia de fóton dos catalisadores TiO₂, TiO₂-Zn(1%), TiO₂-Cu(1%) e TiO₂-Cr(1%). Sendo $h\nu$ = energia de fóton, h = constante de Planck, ν = frequência de fóton e α = coeficiente de absorção óptica.

Com relação à energia de band gap, o catalisador de dióxido de titânio puro na forma anatase é reportado na literatura como tendo um valor de 3,20 eV (Malato *et al.*, 2009), valor também obtido neste

trabalho. Tal valor confirma as análises do espectro de DRX, os quais relatam que o TiO_2 presente está na forma cristalina mais ativa (anatase). A Tabela 3 mostra os valores de E_g para todos os catalisadores preparados neste trabalho.

Tabela 3: E_g dos catalisadores preparados neste trabalho

Catalisador	E_g , eV
TiO_2	3,20
$\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$	3,21
$\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$	2,30
$\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$	3,10
$\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$	3,05
$\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(2\%)}$	2,57

O $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$ é o catalisador com band gap 3,21 eV, similar ao do puro TiO_2 . Pode-se então esperar que o catalisador de zinco tenha atividade semelhante ao puro TiO_2 . Porém, utilizando-se lâmpadas com faixa de emissão entre 200 nm e 366 nm - faixa em que a absorbância do $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$ é superior ao puro TiO_2 e aos demais catalisadores desenvolvidos - este catalisador tende a ser o mais efetivo, fato reportado experimentalmente por Luiz (2010). Assim, como a lâmpada utilizada neste trabalho é do tipo policromática com baixo fluxo de emissão em baixos comprimentos de onda, este tipo de catalisador não se ativa tão fortemente.

$\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$ foi o catalisador com menor E_g (2,30 eV), indicando que é necessário menor energia de irradiação para ativá-lo. Assim, seria esperado que tivesse alta atividade fotocatalítica principalmente em altos

comprimentos de onda. Contudo, Malato e colaboradores (2009) afirmam que íons de cromo podem apenas interceptar um tipo de carga (ou elétron ou vacância), o que produziria efeitos negativos, como baixos valores de atividade e conversão (Luiz, 2010).

O catalisador $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ obteve energia de band gap igual 3,05 eV, valor pouco abaixo do TiO_2 puro. A absorção deste catalisador na faixa acima de 366 nm é bastante representativa, sendo esta faixa a de maior fluxo de emissão da lâmpada utilizada neste estudo: 63% do fluxo de radiação é emitido acima de 366nm (Anexo). Deste modo o catalisador de cobre é, dentre os catalisadores estudados, o que melhor se adequa à lâmpada utilizada no presente trabalho.

Os catalisadores de dióxido de titânio fotodepositado com diferentes porcentagens de cobre apresentaram comportamentos semelhantes frente à absorção ótica, sendo que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$ foi o catalisador com maior absorbância em todos os comprimentos de onda, tornando-o mais ativo que os demais (Figura 11A). Com relação à energia de band gap, o catalisador $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$ foi o que obteve maior valor, 3,10 eV, seguido pelo $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ com 3,05 eV e, posteriormente, pelo $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(2\%)}$ com 2,57 eV. Apesar de se esperar que o $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(2\%)}$ fosse o catalisador mais ativo por apresentar o menor valor de *band gap*, dados experimentais de atividade catalítica posteriormente apresentados, indicaram que o $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$ foi o mais eficiente na degradação de 4-clorofenol. Isso se deve ao fato de que a absorção ótica do $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$ é superior aos demais catalisadores em toda faixa de emissão da lâmpada utilizada e de que alta concentração de partículas de metal fotodepositadas pode reduzir a absorção de

fótons
reduzi

ia,

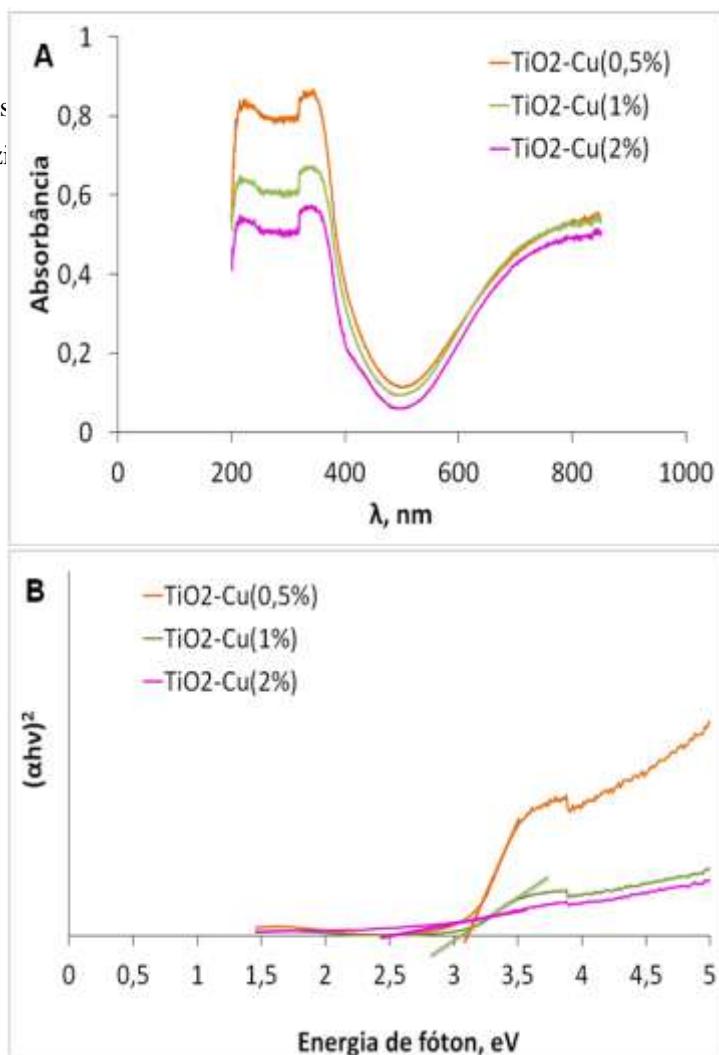


Figura 11: Espectro de absorção óptica (A) e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia de fóton dos catalisadores TiO₂-Cu_(0,5%), TiO₂-Cu_(1%) e TiO₂-Cu_(2%). Sendo $h\nu$ = energia de fóton, h = constante de Planck, ν = frequência de fóton e α = coeficiente de absorção óptica.

4.2. SELEÇÃO DO CATALISADOR

A escolha do melhor catalisador foi feita com base nas caracterizações dos catalisadores e também com o estudo cinético de degradação do 4-clorofenol. Primeiramente avaliou-se o TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ e $\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$. Após definido qual melhor metal fotodepositado, avaliou-se o efeito da quantidade de metal fotodepositado na atividade fotocatalítica.

O modelo cinético de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em soluções aquosas é frequentemente bem descrito por uma reação de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do poluente orgânico (Song *et al.*, 2008; Gomez *et al.*, 2010).

Considerando a seguinte reação como uma reação de oxidação de um composto orgânico C por um oxidante Ox , tem-se:



onde η representa o coeficiente estequiométrico, k o coeficiente de velocidade de reação ou constante de velocidade correspondente ao consumo de C por um oxidante Ox . Como o oxidante utilizado encontra-se em excesso, sua concentração pode ser considerada constante ao longo da reação. Desta forma, a equação ou lei de velocidade torna-se:

$$\frac{dC}{dt} = -k'[C]^\alpha \quad (21)$$

onde α é a ordem de reação que depende do mecanismo da reação.

Neste trabalho, para todos os resultados experimentais, através da regressão linear dos dados de $\ln(C/C_0)$ versus t , encontrou-se um

valor de R^2 maior que 0,95. Assim os valores encontrados de k' para os catalisadores TiO_2 , $TiO_2-Zn_{(1\%)}$, $TiO_2-Cu_{(1\%)}$ e $TiO_2-Cr_{(1\%)}$ estão na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de k' encontrados para os catalisadores testados.

Código	k' (10^{-2}min^{-1})
Branco	0,44
TiO_2	1,57
$TiO_2-Zn_{(1\%)}$	1,60
$TiO_2-Cu_{(1\%)}$	2,26
$TiO_2-Cr_{(1\%)}$	1,37

Para melhor avaliar o efeito dos catalisadores na degradação de 4-clorofenol fez-se um experimento branco, no qual apenas o composto a ser degradado e a lâmpada UV forma utilizados. Por meio deste experimento foi possível avaliar a degradação fotoquímica do 4CF, o qual sofreu degradação de 50% em um tempo de 120 minutos de reação (Figura 12).

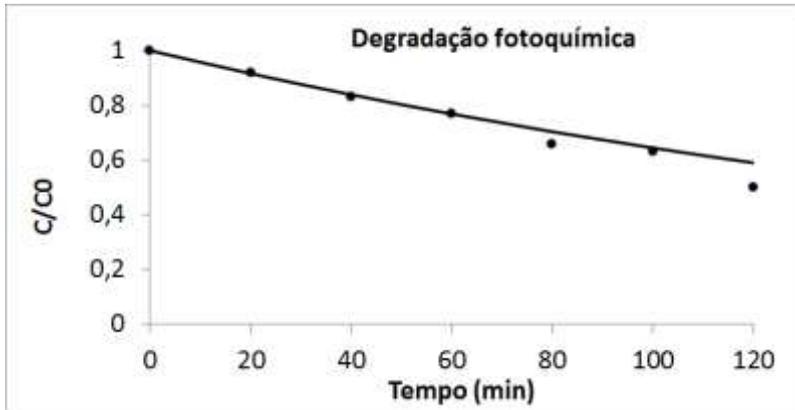


Figura 12: Cinética de degradação fotoquímica de 4-clorofenol, pH: 8; concentração de 4CF inicial: 50 mg L⁻¹.

Com base nos resultados encontrados nas cinéticas de fotodegradação catalítica foi possível observar que a adição de metais de transição ao catalisador comercial de TiO₂ (Hombikat UV 100) melhorou o comportamento eletroquímico do semiconductor. O resultado foi a diminuição da recombinação dos elétrons e vacâncias foto geradas, aumentando, assim, a fotoatividade e a resposta dentro do espectro da luz UV utilizada.

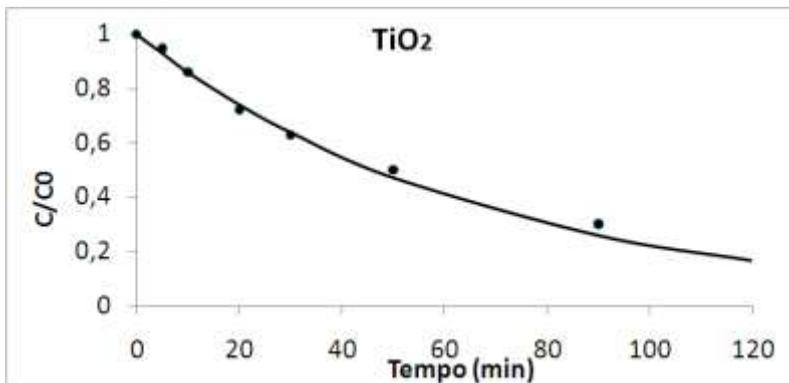


Figura 13: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com TiO_2 , pH: 8; concentração de catalisador: $0,5\text{g L}^{-1}$; concentração de 4CF inicial: 50 mg L^{-1} .

Com base nos dados de caracterização, principalmente os de absorção óptica e valores de band gap, era de se esperar que as atividades fotocatalíticas medidas pelos coeficientes de velocidade de reação k' do TiO_2 puro e do $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$ (Figura 14) fossem semelhantes: $1,57 \approx 1,60 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$, respectivamente.

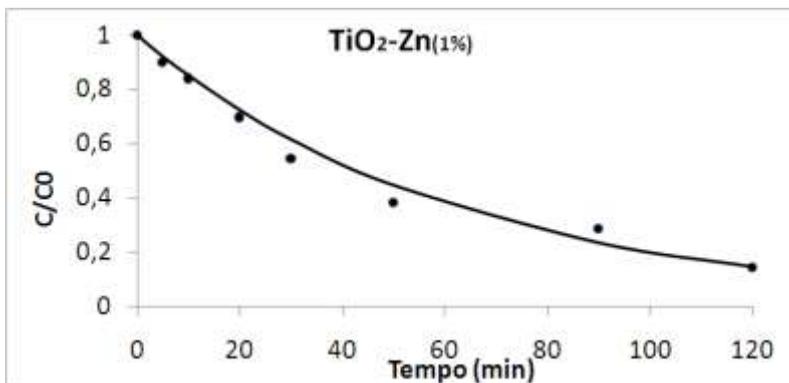


Figura 14: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$ pH: 8; concentração de catalisador: $0,5\text{g L}^{-1}$; concentração de 4CF inicial: 50 mg L^{-1} .

A constante de pseudo-primeira ordem de degradação fotocatalítica do 4-clorofenol na presença do catalisador $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ foi o maior valor dentre os demais catalisadores (Tabela 1, Figura 15). Este resultado concorda com os resultados da caracterização, pois os íons de cobre podem interceptar e transferir não apenas elétrons, mas também as vacâncias, o que pode aumentar a atividade do catalisador (Malato *et al.*, 2009).

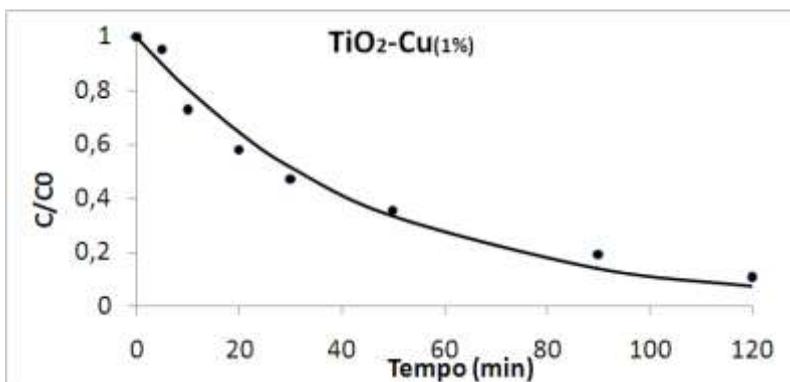


Figura 15: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$, pH: 8; concentração de catalisador: $0,5\text{g L}^{-1}$; concentração de 4CF inicial: 50 mg L^{-1} .

$\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$ (Figura 16) foi o catalisador com menor k' , sendo, então, o que apresenta o menor valor de atividade e degradação de 4CF. Este fato pode ser uma comprovação do relato de Malato e colaboradores (2009) que afirmam que íons de cromo podem apenas

interceptar um tipo de carga (ou elétron ou vacância), causando tais efeitos negativos também relatados por Luiz (2010).

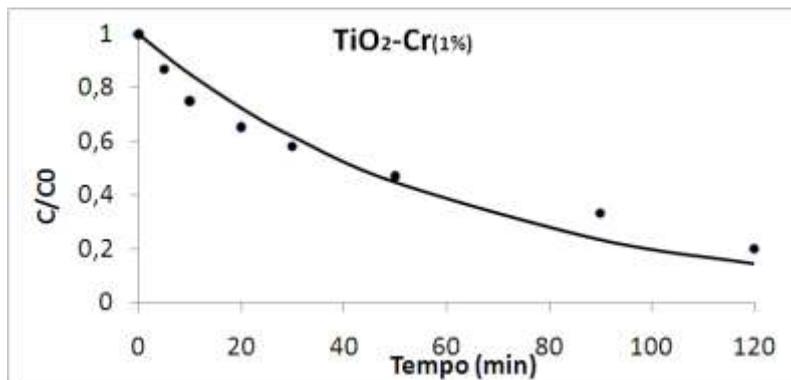


Figura 16: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com TiO₂-Cr_(1%) pH: 8; concentração de catalisador: 0,5g L⁻¹; concentração de 4CF inicial: 50 mg L⁻¹.

4.2.1 Efeito da concentração de metal depositado em TiO₂ na cinética de degradação fotocatalítica do 4 - clorofenol

O catalisador que apresentou maior fotoatividade nos experimentos realizados foi o catalisador contendo cobre fotodepositado sobre TiO₂. Com o intuito de avaliar o efeito da quantidade de metal fotodepositado na atividade fotocatalítica, foram preparados catalisadores contendo 0,5% (Figura 17) e 2% (Figura 18) em massa de cobre em relação à massa total do catalisador.

Da mesma forma foi avaliada a cinética de fotodegradação do 4-clorofenol com os novos catalisadores e os valores de k' são reportados na Tabela 5.

Tabela 5: valores de k' encontrados para os catalisadores de cobre.

Catalisadores	$k'(10^{-2}\text{min}^{-1})$
TiO ₂ -Cu _(0,5%)	2,74
TiO ₂ -Cu _(1%)	2,26b
TiO ₂ -Cu _(2%)	2,18

É possível observar que quantidades pequenas de cobre já são suficientes para aumentar a fotoatividade do semiconductor, tendo em vista que o catalisador TiO₂-Cu_(0,5%) foi o que apresentou maior k' (Tabela 5), apresentando maior atividade na remoção de 4-CF: 93,7% em 120 min (Figura 17).

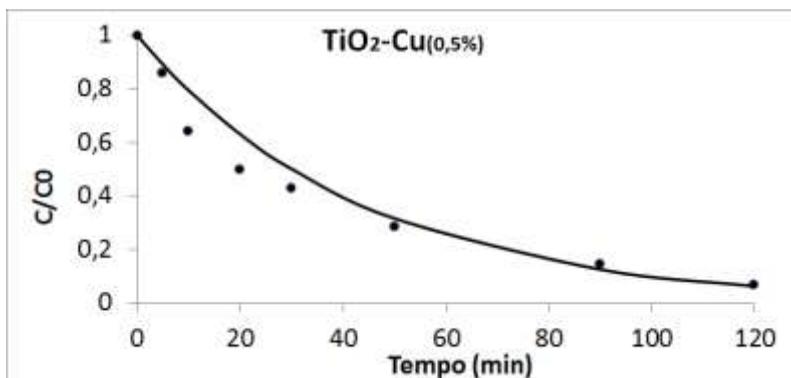


Figura 17: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com TiO₂-Cu_(0,5%) pH: 8; concentração de catalisador: 0,5g L⁻¹; concentração de 4CF inicial: 50 mg L⁻¹.

TiO₂-Cu(2%) foi o que apresentou menor valor de k' (Tabela 5) e menor porcentagem de remoção em 120 min (82,2%, Figura 18) comparado aos demais catalisadores de TiO₂ dopado com cobre. Quantidades ótimas de metal devem ser levadas em consideração, pois a deposição excessiva de partículas de metal pode reduzir a absorção de fótons por TiO₂ e pode também tornar-se centros de recombinação elétron-vacância, afetando negativamente a eficiência fotocatalítica (Malato *et al.*, 2009).

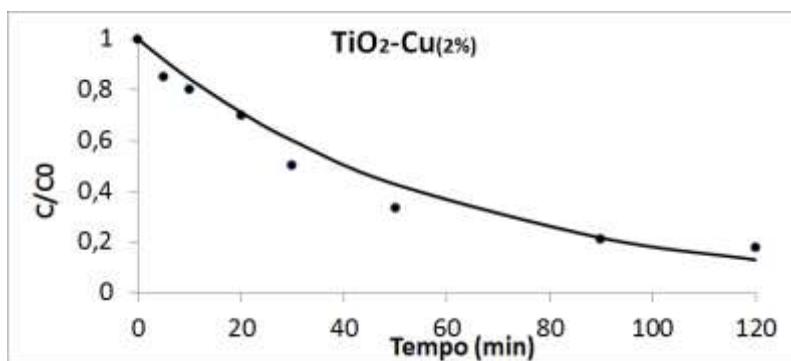


Figura 18: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com TiO₂-Cu(2%), pH: 8; concentração de catalisador: 0,5g L⁻¹; concentração de 4CF inicial: 50 mg L⁻¹.

Segundo Cólón e colaboradores (2006) o catalisador de cobre impregnado em TiO₂ que obteve maior atividade foi o 0,5% em massa de cobre em comparação com o catalisador de 1%, concordando com os dados encontrados neste trabalho.

Ranjit e Viswanathan (1997) realizaram estudos cinéticos com metais (ferro, cromo, cobalto e magnésio) depositados em TiO₂ em várias concentrações e por meio delas é possível identificar um ponto

ideal na concentração de metal depositado diferente para cada íon. Porém, observa-se que para todos os íons a atividade cresce com a concentração de metal até que se atinge a concentração ideal e a partir dela a atividade cai rapidamente.

Os estudos destes pesquisadores confirmam os dados obtidos neste trabalho, os quais apontam para a melhor concentração de cobre sendo a de 0,5% em comparação com 1 e 2%. Assim, pequenas concentrações de metal são suficientes para melhorar o comportamento eletroquímico do semicondutor, diminuindo a recombinação dos elétrons e vacâncias fotogeradas.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÃO

Os catalisadores sintetizados por fotodeposição $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(0,5\%)}$ e $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(2\%)}$, apresentaram cristalinidade semelhante ao TiO_2 , ou seja, 100% anatase, forma mais ativa de dióxido de titânio. Por meio dos experimentos cinéticos também observou-se que a deposição destes metais aumenta a atividade dos catalisadores em comparação com TiO_2 puro.

Os resultados apresentados das análises de caracterização e dos experimentos de fotodegradação de 4-clorofenol mostraram que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{(1\%)}$ feito pela fotodeposição do metal no suporte de dióxido de titânio com concentração em massa de 1% apresentou melhores resultados do que o próprio TiO_2 e do que os demais suportes dopados ($\text{TiO}_2\text{-Zn}_{(1\%)}$ e $\text{TiO}_2\text{-Cr}_{(1\%)}$) na degradação fotocatalítica de 4-clorofenol por apresentar maior absorção óptica na faixa de comprimento de onda acima de 366nm, faixa em que a lâmpada utilizada emite com maior intensidade, apresenta também maior valor de k' .

Quanto aos catalisadores de cobre dopados com porcentagens em massa variável (0,5, 1 e 2%) em TiO_2 , o que se mostrou mais favorável à degradação fotocatalítica de 4-clorofenol, foi o catalisador

TiO₂-Cu_(0,5%), pois apresentou maior absorção ótica e maior k' , obtendo uma remoção de 93,7% de poluente no período de 120 minutos.

O catalisador TiO₂-Cu_(0,5%) por ser utilizado em fotodegradação é capaz de degradar não só o 4-clorofenol, mas também outros compostos orgânicos, tornando possível sua utilização em tratamentos de efluentes industriais, ou seja, em efluentes reais. Desta forma pode-se deixar tais resíduos em acordo com os parâmetros do órgão regulamentador (CONAMA, no caso do Brasil) para serem lançados em corpos d'água ou até mesmo para reuso dentro da própria indústria, minimizando a captação de água fresca e o consumo de água potável, recurso tão estimado em nosso tempo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões de trabalhos para complementação deste estudo estão relacionadas a uma maior eficiência do processo de fotodegradação catalítica, podendo-se então estudar: o ajuste do melhor pH da reação; a melhor dosagem de catalisador em solução; a melhor relação poluente/catalisador em solução; a eficiência do processo em efluente industrial; utilização como de fonte luz a própria luz solar; desenvolvimento de um modelo cinético da degradação do 4-CF tanto em efluente sintético quanto em efluente real.

Outro parâmetro importante a ser estudado é a toxicidade dos intermediários formados ao longo da reação de fotodegradação de 4-clorofenol.

Desenvolver um estudo comparativo com a fotodegradação catalítica de fenol e medidas de cloro livre durante a reação de degradação de 4-CF e assim propor um mecanismo de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol.

Estudar a possibilidade de reuso do catalisador e desenvolver um meio de suportá-lo em vidro ou na forma de filme.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmed, S; Rasul, M. G.; Matern, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenol in wastewater: A review on current status and development. **Desalination**.v.261 (1-2).p. 3-18, 2010.

Alapi, T., Dombi, A. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing low-pressure mercury vapour lamp. **Chemosphere**. v. 67, p. 693-701, 2007

Alfano, O. M., Brandi, R. J., & Cassano, A. E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide e UV radiation. **Chem. Eng. J.**, v. 82, p. 209-218, 2001.

Bayarri, B.; Giménez, J.; Curcó, D.; Esplugas, S. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models. **Catal. Today**, v. 101, p. 227–236. 2005

Beltrán, F. J., Ovejero, G., Acedo, B. Oxidatio of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hidrogen peroxide. **Water Res.**,v. 27 (6), p. 1013-1021, 1993.

Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G. Beenackers, A. A. C. M. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and

concentrated solar radiation: chemical effects and scale. **Water Res.** v. 37, p.1223–1230, 2003.

Bhattacharyya, K. G.; Sharma, A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. **J. Environ. Manage.** v. 71, p.217–22,2004.

Bijan, L., & Mohseni, M. Integrated ozone e biotreatment of pulp mill effluent e changes in biodegradability e molecular weight distribution of organic compounds. **Water Res.**,v. 39, p. 3763-3772, 2005.

Burton, A. W.; Ong, K.; Rea, T.; Chan, I. Y.. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Mat. Res. S. C.** . v. 117. p. 75-90. 2000.

Caimei, F.; Peng, X.;Yanping, S. Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity.**J. Rare Earth.**, v. 24, p. 309-313 , 2006.

Calza, P. Massolino, C. Pelizzetti, E.Photo-induced transformation of hexaconazole and dimethomorph over TiO₂ suspension. **J. Photoch.Photobio.A** v.200, p. 356–363, 2008.

Colón, G.; Maicu, M.; Hidalgo, M.C.; Navío, J. A. Cu-doped systems with improved photocatalytic activity. **Appl. Catal. B-Environ.** v. 67, p. 41-51, 2006.

CONAMA. “Legislação Federal sobre Classificação das Águas (potabilidade / balneabilidade) e Poluição das Águas”. Resoluções N° 274/2000.

Czaplicka, M. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. **J. Hazard. Mater.** v. 134, p. 45–59, 2006

Dantas, R. F. Rossiter, O. Teixeira, A. K. R. Simões, A. S. M. Da Silva, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution, **Chem. Eng. J.** v. 158 (2), p. 143-147, 2010

Diebold, U.; Ruzycski, N.; Herman, G. S.; Selloni, A. One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase. **Cat. Today.** v.85. p. 93-100. 2003

Doll, T. E.; Frimmel, F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituent. **Water Res.** v. 39, p. 403–411, 2005.

EPA. Guidelines for Water Reuse. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2004.

Felizzetti, E.; Minero, C.; Maurino, V. The role of colloidal particles in the photodegradation of organic compounds of environmental concern in aquatic systems. *Advances in Colloid and interface Science*. v. 32 (2-3), p.271-316, 1990.

Fox, M. A. e Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 93, p. 341-357. 1993.

Galv ez, J.B; Rodr guez, S. M.; Gasca, C. A. E. **Purificaci n de  guas por fotocatalisis Heterog nea**; Estado Del Art. In: BLESA, M. A. Eliminaci n de contaminantes por fotocatalisis heterog nea, cap tulo 3, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001.

Gogate, P.R.; Prandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. Environ.Res.**, v.8, p. 501-551, 2004.

Gomez, M.; Murcia, M. D.; Christofi, N.; Gomez, E.; Gomez, J. L. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study. **Chem. Eng. J.** v.158 p.120–128, 2010

Gribble, G. W. The diversity of naturally produced organohalogens. **Chemosphere**.v. 52, p.289–29, 2003.

Habibi, M. H.; Hassanzadeh, A.; Mahdavi, S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in

aqueous TiO₂ suspensions. **J.Photochem.Photobiol.A-Chem.**v. 172 p.89-96, 2005.

Harada, K.; Hisanaga, T.; Tanaka, K. Photocatalytic degradation of organophosphorus insecticides in aqueous semiconductor suspensions. **Water Res.**, v. 24, p. 1415-1417, 1990.

Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Pichat, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catal.Today**, v. 17.p. 7-20, 1993.

Herrmann, J. M.; The electronic factor and related redox processes in oxidation catalysis. **Catal.Today**, v. 112.p. 73-77, 2006.

Herrmann, J. M.; Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Appl. Catal. B-Environ.**v. 99(3-4), p. 461-468, 2010

Hilsdorf , A. S. "Reuso de Efluentes". *I Seminário Internacional de Tecnologias para Resíduos Sólidos e Saneament.*, Recife, PE, Braisl, 03-06 de junho de 2002

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. e Bahnemann D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 95, p. 69-96. 1995.

Hugül, M., Apak, R., Demirci, S., Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenos, **J. Hazard.Mater.**v.77. p.193-208, 2000.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), “Radiação ultravioleta – Camada de ozônio e saúde humana”, Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>. Acesso em: Janeiro, 2011

Khalil, L.B.; M.W. Rophael, W.E. Mourad. The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysi. **App. Catal.B-Environ.** v. 36, p.125–130, 2002.

Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. A review.**Appl.Catal.B-Environ.**v.49 p.1-14, 2004.

Kryukova, G.L.; Zenkovets, G.A.; Shutilov, A.A.; Wilde, M.W.; Günther, K.; Fassler, D.; Richter, K. Structural peculiarities of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of acid orange 7 dye upon ultraviolet light. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 71, p. 169-176 , 2006

Lakshmi S., Renganathan R. e Fujita S. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. Journal of Photochemistry and Photobiology A: **Chemistry.** v 88. p 163-167. 1995.

Lau, T. K., Chu, W., Graham, N. Reaction pathways e kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation e UV/O₃ processes. **Water Res.**, v. 41, p. 765-774, 2007.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chem. Rev.** v 93, p. 671-678. 1993.

Lin, Y. C.; Le. H. S. Effects of TiO₂ coating dosage and operational parameters on a TiO₂/Agphotocatalysis system for decolorizing Procion red MX-5B. **J. Hazard. Mater.** v. 179, p.462–470, 2010

Luiz.D.B. Combinação de tratamentos químicos para a potabilização d as águas descartadas de frigoríficos. **Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina**, p.169, 2010.

Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catal.Today**, v.147, p.1–59, 2009.

Mazzarino, I.; Piccinini, P. Photocatalytic Oxidation of Organic Acids in Aqueous Media By a Supported Catalyst, **Chem. Eng. Sci.**, v. 54, p. 3107-3111, 1999.

Murcia, M. D. Gomez, M. Gomez, E. Bodalo, A. Gomez, J. L. Hidalgo, A. M. Assessing combination treatment, enzymatic oxidation and ultrafiltration in a membrane bioreactor, for 4-chlorophenol removal:

Experimental and modeling. **J. Membrane Sci.** v. 342, p.198–207, 2009.

Muruganandham, M.; Swaminathan, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigm.** v.68 p.133-142. 2006

Neppolian, B. Ciceri, L. Bianchi, C. L. Grieser, F. Ashokkumar, M. Sonophotocatalytic degradation of 4-chlorophenol using Bi₂O₃/TiZrO₄ as a visible light responsive photocatalyst. **Ultrason.Sonochem.** v. 18, p. 135–139, 2011.

OECD, **Environmental Outlook to 2030**, OECD Publishing.

ISBN: 978926404089.

OMS, O Abastecimento de Água e Avaliação Global de Saneamento, 2000

Parilti, N. B. Akten, D. Optimization of TiO₂/Fe(III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents. **Desalination.** v. 265 p.37–42, 2011

Phoka, S.; Laokul, P.; Swatsitang, E.; Promarak, V. Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. **Mater.Chem. Phys.** v. 115. p. 423-428. 2009

Pirkanniemi, K.; Sillampää, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

Polcaro, A. M., Palmas, S., Electrochemical Oxidation of Chlorophenols, **Ind.Eng. Chem. Res.**, v. 36. p. 1791-1798, 1997

Poulios I. Aetopoulou I. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. **Environ. Technol.** v. 20.p 479-487.1999.

Ranjit, K. T.; Viswanathan, B. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO₂ catalysts.**J.Photoch.Photobio.A.** v. 107, p.215-220, 1997

Rincón, A. G.; Pulgarin, C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. **Appl. Catal. B- Environ.** v. 63, p. 222–23, 2006.

Sá, J.; Agüera, C. A.; Gross, S.; Anderson, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂.**Appl.Catal.B-Environ.**v. 85, p. 192–200, 2009.

Saquib, M.; Muneer, M..Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. **Dyes Pigments.** v. 53, p.237–249, 2002

Sobana, N.; Muruganadham, M.; Swaminathan, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. **J. Mol. Catal. A-Chem.** v. 258, p. 124-132, 2006.

Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. **Chem. Eng. Sci.** v. 63. p. 3249-3270, 2008.

Su, Y.; Han, S.; Zhang, X.; Chen, X.; Lei, L. Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes. **Mater. Chem. Phys.** v. 110. p. 239-246, 2008.

Subramanian, V.; Wolf, E.E.; Kamat, P.V. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films. **J. Phys. Chem. B**, v. 46, n. 105, p. 11439 -11446, 2001.

Teixeira, C. P., & Jardim, W. F. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos. Campinas, São Paulo, Brasil: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, v. 3, 83 p. 2004.

Topalov, A.; Molnár-Gábor, D.; ABRAMOVIĆ, B. Photomineralization of the herbicide Mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂. **Water Research**, v. 34, p. 1473-1478, 2000.

UV-Consulting Pelschl, 2009, Disponível em:

http://www.uv-consulting.de/cms/front_content.php?idcat=1 Acessado em: Janeiro, 2011

UVTA (Ultraviolet Technology of Australasia), 2006. Disponível em:

<http://www.uvta.com.au/about-ultraviolet.htm> .Acesso em: Janeiro, 2011

Vinodgopal, K.; Stafford, U.; Gray, K. A.; Kamat, P. V. Electrochemically Assisted Photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-Chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films. **J. Phys. Chem.** v. 98 p. 6797-6803. 1994

Vogel, Arthur Israel. Análise inorgânica quantitativa. 4. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981. 690 p. ISBN 8570301146

Wang, K., Guo, J., Yang, M., Junji, H., Deng, R. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. **J. Hazard. Mater.**, v. 162, n. 2-3, p. 1243–1248. 2009

Water Management Branch Ministry of Environment, Land and Parks, Ambient Water Quality Guidelines for Chlorophenols: Overview Report, 1997

Wightman, P. G., Fein, J. B. Experimental study of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol solubilities in aqueous solutions: derivation of a speciation-based chlorophenol solubility model. **Appl. Geochem.** v.14 p.319-33, 1999

Ye, Z. L., Cao, C. Q.; He, J. C.; Zhang, R. X.; Hou, H. Q. Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation. **Chinese Chem. Lett.** v. 20, p. 706–7, 2009

Zainal, Z.; Lee, C. Y.; Hussein, M. Z.; Kassim, A.; Yusof, N. A. Electrochemical assisted photodegradation of dye on TiO₂ thin films: investigation on the effect of operational parameters. **J. Hazard. Mater. B** v.118. p. 197-203. 2005.

Zhang, F.; Guan, N.; Zhang, X.; Chen, J.; Zeng, H. Control of Morphology of Silver Clusters Coated on Titanium Dioxide during Photocatalysis. **Langmuir.** v.19. p. 8230-8234, 2003.

Zhang, F.; Jin, R.; Chen, J.; Shao, C.; Gao, W.; Li, L.; Guan, N. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. **J. Catal.** v. 232, p. 424–431, 2005.

Zou, J-J.; Zhu, B.; Wang, L.; Zhang, X.; Mi, Z. Zn-and-La-modified TiO₂ photocatalyst for the isomerization of norbornadiene to quadricyclane. **J. Mol. Catal. A-Chem.** v. 286.p. 63-69, 2008.

ANEXOS

Distribuição Espectral de Energia

Fluxo de radiação TNN 15/32

λ nm	Energia espectral relativa	Fluxo de radiação
248	0,1	0,002
254	100	1,667
265	0,9	0,015
276	0,1	0,002
280	0,1	0,002
289	0,1	0,002
297	0,6	0,010
302	0,4	0,007
313	2,8	0,047
334	0,1	0,002
366	2,2	0,037
405/8	1,6	0,027
436	1,1	0,018
546	1,6	0,027
577/9	0,5	0,008

TQ 150**Fluxo de Radiação ϕ 200 – 600 nm:47 W**

λ nm	Fluxo de Radiação ϕ (W)	Mole quanta/h x 10 ⁻³
238	1	8
248	0,7	5
254	4	30
265	1,4	11
270	0,6	5
275	0,3	2
280	0,7	6
289	0,5	4
297	1	9
302	1,8	17
313	4,3	41
334	0,5	5
366	6,4	71
390	0,1	1
405/08	3,2	39
436	4,2	55
492	0,1	1
546	5,1	84
577/79	4,7	82