

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Degradação fotocatalítica de estireno em
solução aquosa**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Silvio Roberto Taffarel

Porto Alegre

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa

Silvio Roberto Taffarel

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Catálise, Reatores
Químicos e Biorreatores

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Co-orientador:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Porto Alegre

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa*, elaborada por Silvio Roberto Taffarel, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Prof^ª. Dr. Sibebe Berenice Castellã Pergher

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

“Senhor, concedei-me capacidade
de aceitar as coisas que não posso mudar,
coragem para transformar aquilo que posso
e sabedoria para saber a diferença entre ambas.”

R. Niebuhr

Agradecimentos

Ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pela colaboração técnica e fornecimento das condições técnicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Marla e Celso pela amizade, confiança, carinho, competência, dedicação e orientação deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química pela amizade e companheirismo, principalmente aqueles que demonstraram serem grandes e verdadeiros amigos.

À minha família pelo amor, carinho, atenção e apoio nos momentos mais difíceis.

Às colegas do LARET, Melissa, Fernanda e Juliana, não só pela colaboração prestada no decorrer da pesquisa, bem como, pela atenção, amizade e companheirismo.

Aos funcionários, Sirley e Fernando, agradeço pelos inúmeros momentos em que me ajudaram durante o trabalho experimental.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

Nesse trabalho foi avaliada a reação de degradação fotocatalítica do estireno em solução aquosa, usando TiO_2 (P-25, Degussa) como catalisador. Os experimentos foram realizados em um reator batelada de vidro, com controle de temperatura e catalisador em suspensão. Como fonte de radiação foi usada uma lâmpada de luz UV de 28 W. A determinação das concentrações de estireno foi feita por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). Preliminarmente foram realizados testes para determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Além disso, visando separar a fotólise da fotocatalise, foram realizados experimentos nos quais a solução foi irradiada com e sem TiO_2 e, também, na presença de TiO_2 , mas sem irradiação. Na seqüência foram avaliadas as influências da concentração inicial de estireno, da concentração de catalisador, da adição de peróxido de hidrogênio e do pH inicial da solução. Os resultados experimentais mostraram que o estireno pode ser degradado por fotocatalise e que, com 90 min de irradiação, na presença de TiO_2 , a degradação fotocatalítica é de 95,0%, sendo atingindo o limite de detecção em 180 min. Constatou-se que a taxa de degradação do estireno pode ser aproximada por uma cinética de pseudoprimeira ordem para concentrações iniciais de estireno entre 15,3 e 57,2 mg L^{-1} , na temperatura de 30°C. Observou-se, ainda, que a adição de H_2O_2 acelera a reação de degradação até que se alcance uma determinada concentração do peróxido na mistura reacional, chamada de ótima. Concentrações maiores que a ótima, resultam em redução da taxa de reação.

Além disso, foi detectado um produto da degradação do estireno, o benzaldeído. Para este composto foram realizados experimentos de adsorção e, na seqüência, foram avaliadas as influências da concentração inicial e do pH inicial da solução. A cinética de degradação do benzaldeído segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, não podendo ser empregada uma cinética de pseudoprimeira ordem, na faixa de concentrações estudada.

Foi realizado, também, um balanço molar para o carbono, com base nos resultados experimentais de concentração de estireno, concentração de benzaldeído e carbono orgânico total. Este balanço indicou que existe na mistura reacional pelo menos um composto orgânico desconhecido, cuja presença é significativa a partir dos 90 min de reação. Ignorando-se este(s) composto(s), foi proposto um modelo cinético que é válido para os primeiros 30 min de reação. A partir deste tempo, há uma diferença significativa entre os resultados experimentais e os calculados.

Abstract

In this study the styrene photocatalytic degradation reaction was evaluated using TiO₂ P-25 (Degussa) as catalyst. The experiments were accomplished in a batch reactor, with temperature control and catalyst in suspension. The radiation source used was a 28 W UV lamp. Determinations of styrene concentrations were done by gas chromatography with a flame ionization detector (FID). Preliminary tests were made to determine the contact time necessary to reach the adsorption equilibrium. Besides, seeking to separate the photolysis of the photocatalysis, experiments were made in which the solution was irradiated with and without TiO₂ and also in the presence of TiO₂ but without irradiation. Also were evaluated the influences of the initial concentration of styrene, the catalyst concentration, the hydrogen peroxide addition and the initial pH of the solution. The experimental results showed that styrene can be degraded by photocatalysis and with 90 min of irradiation, the photocatalytic degradation is of 93,8%. It was verified that the styrene degradation rate can be approached by a pseudo-first-order kinetics for styrene initial concentrations from 15,27 to 57,25 ppm, at 30°C. It was also observed that the addition of H₂O₂ accelerates the degradation reaction until it reaches a certain optimum peroxide concentration in the reactional mixture. Further additions resulted in reduction of the reaction rate.

Besides, a styrene degradation product, benzaldehyde, was detected. Adsorption experiments were accomplished for it. Also were evaluated the influences of the initial concentration of benzaldehyde and of the solution initial pH. The kinetics of degradation of the benzaldehyde follows Langmuir-Hinshelwood model, but not could be used a pseudo-first-order order kinetics in the studied concentrations range.

Also, using the experimental results of styrene concentration, benzaldehyde concentration and total organic carbon, a balance for carbon was done. This balance indicated that there is in the mixture, at least, one unknown organic molecule, whose presence is significant after 90 min. It was proposed a kinetic model that is valid for the first 30 min reaction.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiii
Notação	xiv
Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estrutura da dissertação.....	3
Revisão bibliográfica	4
2.1 Processos oxidativos avançados (POAs)	5
2.1.1 Oxidação utilizando radiação UV (fotólise)	7
2.1.2 Oxidação utilizando O ₃	8
2.1.3 Oxidação utilizando O ₃ /UV (ozonização fotolítica)	9
2.1.4 Oxidação utilizando H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV	9
2.1.5 UV/Vácuo	10
2.1.6 Oxidação utilizando reagentes de Fenton	10
2.1.7 Oxidação utilizando Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV).....	11
2.2 Fotocatálise heterogênea	12
2.2.1 Catalisador.....	14
2.2.2 Mecanismo fotocatalítico	15
Ativação do TiO ₂	18
Adsorção	18
Recombinação	19
2.2.3 Fotocatálise direta	21
Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	21
Mecanismo de Eley-Rideal	21
2.2.4 Fotocatálise Indireta.....	22
2.3 Parâmetros do processo fotocatalítico.....	23
2.3.1 Intensidade da luz incidente	23
2.3.2 Comprimento de onda	24
2.3.3 Concentração de catalisador.....	24
2.3.4 Concentração inicial do poluente orgânico	25
2.3.5 Concentração de O ₂	25
2.3.6 Temperatura de operação	26
2.3.7 pH do meio reacional	26

2.3.8	Contaminantes aniônicos e catiônicos	27
2.3.9	Outros aceptores de elétrons	28
2.4	Reatores fotocatalíticos	29
2.4.1	Reator batelada.....	29
2.4.2	Reator com TiO ₂ imobilizado	30
2.4.3	Reatores iluminados artificialmente.....	31
	Reator anular	31
	Reator de filme descendente (FFR).....	31
	Reator de cabo de fibra óptica (FOCR).....	31
	Reator de múltiplos tubos (MTR)	32
	Reator de leito empacotado (PBR).....	32
	Reator de disco rotativo (RDR).....	33
	Reator com tubo de vidro espiral (SGTR)	33
2.4.4	Reatores fotocatalíticos solares	33
	Reator cilíndrico parabólico (concentrador)	33
	Reatores solares sem concentração de luz	34
	Reator cilíndrico parabólico composto	36
2.4.5	Reator de leito fluidizado	37
2.5	Algumas informações sobre o estireno	38
2.5.1	Fotocatálise heterogênea de estireno.....	40

Materiais e métodos 41

3.1	Materiais.....	41
3.2	Equipamentos.....	43
3.3	Fonte de radiação UV.....	44
3.4	Metodologias analíticas.....	44
3.4.1	Erro experimental.....	44
3.4.2	Medida de pH.....	44
3.4.3	Fluxo radiante da fonte UV.....	45
3.4.4	Espectrofotometria no UV	45
3.4.5	Cromatografia gasosa.....	45
3.4.6	Espectrometria de massa	45
3.4.7	Carbono orgânico total (COT)	45
3.4.8	Oxigênio dissolvido	46
3.5	Procedimento experimental.....	46
3.5.1	Preparo das soluções	46
3.5.2	Reação	46
3.5.3	Estabilização da lâmpada	47
3.5.4	Coleta e conservação de amostras.....	47
3.5.5	Centrifugação das amostras.....	47
3.5.6	Análise das amostras	47
3.6	Testes preliminares	48
3.6.1	Espectro de absorção molecular do estireno	48
3.6.2	Validação do método analítico cromatográfico	48
	Curva analítica	48
	Limites de detecção e quantificação	49
	Linearidade.....	49
3.6.3	Influência do filme de PVC	49

3.6.4	Perda de estireno para o ambiente.....	50
3.6.5	Adsorção de estireno.....	50
3.6.6	Experimentos cinéticos.....	50
	Experimentos cinéticos de fotólise.....	51
	Experimentos cinéticos de fotocatalise.....	51
3.7	Cinética de degradação do estireno.....	51
3.7.1	Detecção de intermediários.....	51
3.7.2	Efeito da quantidade de catalisador.....	52
3.7.3	Efeito do pH inicial do meio.....	52
3.7.4	Efeito da concentração inicial.....	52
3.7.5	Efeito da adição de acceptor de elétrons.....	52
3.8	Balanço de carbono no sistema.....	53
Resultados e discussões.....		54
4.1	Testes preliminares.....	54
4.1.1	Erro experimental.....	54
4.1.2	Validação do método analítico cromatográfico.....	55
	Curvas de Calibração.....	55
	Limite de detecção e quantificação para o estireno.....	56
4.1.3	Influência do filme de PVC.....	57
4.1.4	Influência da fotólise e da perda de estireno para o ambiente.....	57
4.1.5	Adsorção de estireno.....	60
4.1.6	Variações do oxigênio dissolvido e do pH durante a reação.....	61
4.1.7	Detecção de intermediários.....	62
4.2	Cinética da degradação de estireno.....	64
4.2.1	Modelo simplificado.....	64
	Efeito da concentração inicial.....	66
	Efeito da concentração de catalisador.....	67
	Efeito do pH inicial.....	68
	Efeito da adição de H ₂ O ₂	69
4.2.2	Modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	71
4.2.3	Proposta preliminar de modelo cinético.....	72
4.3	Cinética da degradação do benzaldeído.....	76
4.3.1	Adsorção de benzaldeído.....	77
4.3.2	Degradação do benzaldeído.....	78
4.3.3	Efeito da concentração inicial.....	79
4.3.4	Efeito do pH inicial.....	81
Conclusões e sugestões.....		82
5.1	Conclusões.....	82
5.2	Sugestões para futuros trabalhos.....	84
Referências Bibliográficas.....		85
Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica.....		96
A.1	Dados dos testes preliminares.....	96
A.2	Dados da cinética da degradação de estireno.....	98
A.3	Dados da cinética da degradação do benzaldeído.....	104

Lista de figuras

Figura 2.1:	Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução. Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.....	13
Figura 2.2:	Esquema de reatores fotocatalíticos em bateladas: a) Catalisador imobilizado; b) Slurry. Fonte: Adaptado de Ling; Mohamed e Bhatia, 2004, Tiburtius e Zamora, 2005.....	30
Figura 2.3:	Diagrama esquemático da fixação do catalisador na parede do reator. Fonte: Adaptado de Mozia; Tomaszewska e Morawski, 2005.....	31
Figura 2.4:	Esquema de reatores fotocatalíticos de leito empacotado: a) sistema multi-lâmpadas, b) sistema com lâmpada simples. Fonte: Adaptado de Alexiadis e Mazzarino, 2005.....	32
Figura 2.5:	Coletor cilíndrico parabólico instalado na Plataforma Solar de Almería na Espanha. Fonte: Adaptado de Alfano <i>et al.</i> , 2000.....	34
Figura 2.6:	Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois reatores do tipo placa plana. Fonte: Adaptado de Bahnemann, 2004.....	35
Figura 2.7:	Instalação experimental de um reator de placa plana na Plataforma Solar de Almería na Espanha. Fonte: Adaptado de Bahnemann, 2004.....	36
Figura 2.8:	Reflexão solar. (a) em um coletor cilíndrico parabólico, (b) em um coletor cilíndrico parabólico composto. Fonte: Adaptado de Alfano <i>et al.</i> , 2000.....	36
Figura 2.9:	Coletor cilíndrico parabólico composto instalado na Plataforma Solar de Almería na Espanha. Fonte: Alfano <i>et al.</i> , 2000.....	37
Figura 2.10:	Esquema de um reator fotocatalítico de leito fluidizado: a) com radiação UV interna, b) com radiação externa. Fonte: Adaptado de Kanki <i>et al.</i> , 2005).....	38
Figura 3.1:	Estrutura molecular do estireno.....	41
Figura 3.2:	Estrutura molecular do benzaldeído.....	42
Figura 3.3:	Diagrama esquemático do reator fotocatalítico.....	44
Figura 4.1:	Curva de calibração para análise de estireno.....	55
Figura 4.2:	Curva de calibração para análise de benzaldeído.....	56
Figura 4.3:	Transmitância do filme de PVC usado para vedar o reator.....	57
Figura 4.4:	Espectro de absorção molecular do estireno.....	58
Figura 4.5:	Espectro de absorção molecular do benzaldeído.....	58
Figura 4.6:	Concentração do estireno em função do tempo de irradiação. (Condições experimentais para a fotocatalise: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).....	59
Figura 4.7:	Adsorção de estireno sobre a superfície do TiO_2 em diferentes valores de pH. (Condições experimentais: $C_{A0} = 55,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$).....	60
Figura 4.8:	Variação do oxigênio dissolvido e do pH durante a reação. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).....	61
Figura 4.9:	Formação de benzaldeído durante a degradação de estireno.....	62
Figura 4.10:	Cromatograma da mistura reacional no tempo zero (antes do início da reação). (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).....	63

Figura 4.11:	Cromatograma da mistura reacional após 30 min de reação. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).	63
Figura 4.12:	Perfil de concentração do estireno com o tempo no sistema com reator fotocatalítico. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).	65
Figura 4.13:	Linearização do perfil de concentração do estireno com o tempo. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).	65
Figura 4.14:	Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).	66
Figura 4.15:	Efeito da concentração de catalisador sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).	67
Figura 4.16:	Efeito do pH inicial sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 22 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).	69
Figura 4.17:	Efeito da adição de H_2O_2 sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 26,8 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).	70
Figura 4.18:	Gráfico do inverso da taxa inicial de degradação versus o inverso da concentração inicial de estireno. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).	72
Figura 4.19:	Carbono orgânico total e formação do benzaldeído durante a degradação fotocatalítica de estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 32,9 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$ e fluxo radiante = $3,8 \text{ mW cm}^{-2}$).	73
Figura 4.20:	Perfil de concentração do CO_2 formado durante a reação.	74
Figura 4.21:	Esquema do modelo cinético proposto.	75
Figura 4.22:	Comparação entre as concentrações experimentais e obtidas a partir dos parâmetros estimados.	76
Figura 4.23:	Adsorção de benzaldeído sobre a superfície do TiO_2 em diferentes valores de pH. (Condições experimentais: $C_{B0} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).	77
Figura 4.24:	Perfil de concentração do benzaldeído com o tempo no sistema com reator fotocatalítico. (Condições experimentais: $C_{B0} = 19,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).	78
Figura 4.25:	Tentativa de linearização do perfil de concentração do benzaldeído com o tempo. (Condições experimentais: $C_{B0} = 19,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).	79
Figura 4.26:	Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação do benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).	80
Figura 4.27:	Gráfico do inverso da taxa de degradação versus o inverso da concentração inicial de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).	80
Figura 4.28:	Efeito do pH inicial sobre a fotodegradação do benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{B0} = 18,7 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).	81

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Potencial de oxidação de vários oxidantes em água (EPA, 1998, NOGUEIRA e JARDIM, 1998).....	6
Tabela 2.2: Processos Oxidativos Avançados (POAs)	7
Tabela 2.3: Energias de band gap e comprimentos de onda de vários semicondutores empregados na fotocatalise.	15
Tabela 2.4: Relação concentração-efeitos causados pelo estireno.....	39
Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio.....	42
Tabela 4.1: Cálculo do erro experimental.....	55
Tabela 4.2: Limites de detecção e quantificação para o estireno.....	56
Tabela 4.3: Resultados do balanço de massa para o carbono.	74
Tabela A.1: Dados da curva de calibração para o estireno.	96
Tabela A.2: Dados da curva de calibração para o benzaldeído.	96
Tabela A.3: Dados cinéticos dos experimentos de perda de estireno para o ambiente....	97
Tabela A.4: Dados cinéticos dos experimentos de fotólise.	97
Tabela A.5: Dados dos experimentos de adsorção de estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 55,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$).....	97
Tabela A.6: Dados experimentais da variação do O_2 dissolvido e pH durante a reação.	98
Tabela A.7: Dados cinéticos da degradação de estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,16 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).....	98
Tabela A.8: Dados cinéticos do efeito da concentração inicial de estireno. (Condições experimentais: $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^{\circ}\text{C}$).....	99
Tabela A.9: Dados cinéticos do experimento do efeito da concentração de catalisador. (Condições experimentais: $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^{\circ}\text{C}$).....	100
Tabela A.10: Dados cinéticos do efeito do pH inicial para o estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 22 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$).....	101
Tabela A.11: Dados cinéticos do efeito da adição de H_2O_2 . (Condições experimentais: $C_{A0} = 26,8 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ e fluxo radiante = $3,8 \text{ mW cm}^2$).....	102
Tabela A.12: Dados do experimento de carbono orgânico total.....	103
Tabela A.13: Dados das concentrações experimentais e calculadas para o estireno, benzaldeído e CO_2 . (Condições experimentais: $C_{A0} = 32,9 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$ e fluxo radiante = $3,8 \text{ mW cm}^2$).....	103
Tabela A.14: Dados dos experimentos de adsorção de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{B0} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$).....	104
Tabela A.15: Dados cinéticos da degradação de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{B0} = 19,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^2$).....	104
Tabela A.16: Dados cinéticos do efeito da concentração inicial de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^2$).....	105
Tabela 1.17: Dados cinéticos do efeito do pH inicial para o benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{B0} = 18,7 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^2$).....	106

Notação

A	Molécula teste (estireno)
Ar	Composto orgânico aromático
bc	Banda de condução
bv	Banda de valência
c	Velocidade da luz ($m s^{-1}$)
C	Concentração ($mol L^{-1}$ ou $mg L^{-1}$)
C_A	Concentração de estireno ($mol L^{-1}$ ou $mg L^{-1}$)
C_B	Concentração de benzaldeído ($mol L^{-1}$ ou $mg L^{-1}$)
C_C	Concentração de CO_2 ($mol L^{-1}$ ou $mg L^{-1}$)
C_{Ao}	Concentração do estireno no instante de acionamento da lâmpada ($mol L^{-1}$ ou $mg L^{-1}$)
C_{Bo}	Concentração do benzaldeído no instante de acionamento da lâmpada ($mol L^{-1}$ ou $mg L^{-1}$)
C_{cat}	Concentração de catalisador ($g L^{-1}$)
DS	Defeitos da superfície catalítica
DS^+	Estado excitado do defeito de superfície catalítica
e	Erro relativo experimental
e_{bc}^-	Elétron foto gerado na banda de condução
eV	Elétron – volt
$E_{fóton}$	Energia do fóton ($J s^{-2}$)
E_g	Diferença entre a energia da banda de valência e a banda de condução

	(eV)
E°	Potencial de oxidação (V)
h	Constante de Planck, J s
h_{bv}^+	Lacuna (vacância) fotogerada na banda de valência
$h\nu$	Energia do fóton
I	Intensidade de radiação, $E\ m^{-2}\ s^{-1}$
k	Constante específica da reação $(\text{mol L}^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$
k_a	Constante específica da reação para o estireno $(\text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1})$
k_{ap}	Constante específica da reação de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_b	Constante específica da reação para o benzaldeído $(\text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1})$
$k_1, k_2\ e\ k_3$	Parâmetros cinéticos para o modelo proposto (min^{-1})
K	Constante de adsorção $(L\ \text{mol}^{-1})$
K_a	Constante de adsorção para o estireno $(L\ \text{mol}^{-1})$
K_b	Constante de adsorção para o benzaldeído $(L\ \text{mol}^{-1})$
K_i	Constante de adsorção do composto orgânico $(L\ \text{mol}^{-1})$
K_j	Constante de adsorção do oxigênio $(L\ \text{mol}^{-1})$
MO_i	Molécula orgânica passível de degradação
$MO_{i,ads}$	Molécula orgânica adsorvida na superfície do catalisador
$MO_{i,ads}^+$	Estado excitado da molécula orgânica adsorvida na superfície do catalisador
$MO_{j,ads}$	Produto gerado adsorvido na superfície do catalisador
MO_j	Produto gerado

n	Ordem da reação
N	Número total de valores na amostra
$\bullet OH$	Radical hidroxila
p	Fator exponencial, adimensional
r_{Ao}	Taxa inicial de degradação do estireno ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
r_{Bo}	Taxa inicial de degradação do benzaldeído ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
R	Composto orgânico
RX	Composto halogenado
R^2	Coefficiente de correlação da reta
SC	Catalisador, semicondutor
s^2	Variância amostral
t	Tempo
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
x_i	i – ésimo valor
\bar{x}	Média amostral
λ	Comprimento de onda (nm)

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A deterioração do planeta Terra atingiu um ponto tal que este problema deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e ambientalistas, passando a ser discutido por toda a população. Como resultado desta crescente conscientização, normas e legislações ambientais, cada vez mais restritivas, têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. Diante desse fato, há uma intensa pesquisa por novas e mais eficientes tecnologias de tratamento de efluentes, principalmente para os que apresentam compostos tóxicos ou não-biodegradáveis (CARDONA, 2001). Buscam-se formas de tratamento que não apenas transfiram poluentes de uma fase para outra, mas que os destruam completamente (EPA, 1998).

Entre os processos de tratamento mais utilizados atualmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição dos compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e a redução dos contaminantes. No entanto, apresentam desvantagens como o alto custo e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta, no caso da incineração (BABUSHOK e TSANG, 2003). Quanto ao tratamento biológico, este requer um longo tempo para atingir os padrões exigidos para descarte, mesmo com o grande desenvolvimento apresentado nos últimos anos.

Neste contexto surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias com potencial para tratamento de grande variedade de compostos químicos, recalcitrantes ou não. Os processos oxidativos avançados baseiam-se na ação de uma espécie altamente oxidante,

denominada radical hidroxila ($\cdot OH$), sobre compostos orgânicos, podendo levar a sua mineralização parcial ou total. Há estudos sobre a possibilidade de associações de tratamentos, onde um processo oxidativo avançado poderia ser utilizado como um pré-tratamento de uma corrente antes de um processo biológico, por exemplo (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 . As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, receptores adicionais de elétrons podem não ser necessários, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI *et al.*, 1993).

O catalisador mais estudado é o óxido de titânio, pois tem a propriedade de atuar como oxidante e como redutor, e isso diferencia a fotocatalise heterogênea dos demais processos nos quais apenas a oxidação da matéria orgânica é possível. A redução é importante para a remoção de metais na forma de cátions, dissolvidos na água, como é o caso do Ni, Cd, Pb, etc.

Dentre os compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica estão os alcanos, alcanos halogenados (clorofórmio, bromofórmio, diclorometano, dibromometano), alcenos halogenados (tricloroetileno, dicloroetileno, tetracloroetileno), compostos aromáticos (benzeno, fenol, tolueno, xileno, cresol), ácidos carboxílicos, álcoois, herbicidas, surfactantes, pesticidas e corantes (MATTHEWS, 1986, OLLIS; PELIZZETTI e SERPONE, 1991; NOGUEIRA; ALBERICI e JARDIM, 1997; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998). Muitas dessas substâncias são resistentes à degradação biológica.

Vários estudos sobre a utilização da fotoxidação catalítica com TiO_2 foram realizados nos últimos anos, no tratamento de efluentes industriais, domésticos, chorume, na descontaminação do solo e, mais recentemente, nas emissões gasosas. Outra importante aplicação da fotocatalise heterogênea é na desinfecção de esgoto sanitário e água de abastecimento, operações importantes para o controle de doenças de veiculação hídrica, com a grande vantagem de não gerar subprodutos carcinogênicos, como pode ocorrer na cloração, onde podem ser formados os trihalometanos.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é estudar a aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação do estireno presente na água proveniente de indústrias que o utilizam em seus processos produtivos. Para isto avaliou-se a influência de variáveis de operação como concentração inicial de estireno, pH inicial do meio e a concentração do catalisador (TiO_2 - P25) e adição de H_2O_2 , sobre o processo a degradação do estireno. Além disso, pretende-se avaliar a formação de intermediários da reação e propor um modelo cinético.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos conforme descrição a seguir.

O presente capítulo trata da relevância do tema a ser abordado na dissertação, bem como da estruturação do estudo. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os Processos Oxidativos Avançados (POAs), o conjunto de reações que envolvem a degradação fotocatalítica em meio aquoso, as variáveis que influenciam a eficiência do processo e os componentes principais de sistemas fotocatalíticos heterogêneos.

O terceiro capítulo traz a metodologia experimental empregada no trabalho. O procedimento experimental inclui o desenvolvimento do método analítico, os experimentos feitos para a escolha dos parâmetros ótimos para a reação, os experimentos cinéticos propriamente ditos, bem como dos materiais empregados.

No quarto capítulo a análise dos resultados, juntamente com a sua discussão, são apresentados.

Finalmente, o quinto capítulo apresenta conclusões relativas à cinética e ao modelo de degradação, bem como algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Ao longo dos anos, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo, o que levou à geração de uma grande quantidade de resíduos, entre os quais se encontram os efluentes líquidos.

As técnicas tradicionais de tratamento de efluentes, fundamentadas em processos físico-químicos, promovem a transferência de fase (geralmente para a fase sólida) dos poluentes. Como resultado de sua aplicação, se obtém uma fase na qual o poluente está em maior concentração e cujo volume total é significativamente menor do que o volume da corrente contaminada. No entanto, não há destruição do poluente e a fase mais concentrada deve ser disposta no ambiente de alguma maneira. É o caso do tratamento à base de carvão ativado, onde ocorre a adsorção do poluente, ou seja, a transferência do poluente da fase líquida para o sólido (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

Por outro lado, o tratamento com lodos ativados leva à oxidação dos poluentes orgânicos, destruindo-os. Infelizmente, estes processos biológicos são suscetíveis à composição do efluente, requerendo um acompanhamento rigoroso das condições de pH, temperatura, nutrientes e toxicidade. Além disso, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microorganismos, principalmente os organoclorados e nitroaromáticos, os quais ficam adsorvidos no lodo formado, gerando um novo problema com respeito à disposição final dessa biomassa contaminada (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Para resolver definitivamente esta questão, são necessárias alternativas que levem à degradação completa dos contaminantes. Nesse contexto, os “Processos Oxidativos

Avançados” (POAs), vem atraindo interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. São baseados na formação de um radical não-seletivo altamente reativo (radicais hidroxila, $\cdot OH$), como iniciador da degradação oxidativa (PIRKANNIEMI e SILLANPÄÄ, 2002).

No decorrer do presente capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os POAs, sobre o mecanismo fotocatalítico em geral e suas principais variantes (mecanismos fotoassistido e fotoativado). Em seguida, uma maior ênfase é dada ao processo fotoativado indireto, incluindo suas variáveis mais importantes.

2.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Devido à sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8$ V), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total transformação em compostos inócuos como CO_2 , água e ácidos minerais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Entre as vantagens deste tipo de processo, salientam-se a sua relativa simplicidade operacional e elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (CHIRON *et al.*, 2000).

A elevada reatividade do radical hidroxila (e o conseqüente baixo tempo de meia-vida) faz com que seja necessária a sua produção no próprio meio reacional. A Tabela 2.1 apresenta os potenciais termodinâmicos de oxidação de várias espécies oxidantes e mostra que o radical $\cdot OH$ apresenta o segundo maior potencial (EPA, 1998).

O radical hidroxila reage rapidamente com as diversas moléculas orgânicas presentes no efluente, através de reações que podem ser: adição eletrofílica (Equação 2.1), abstração de hidrogênio (Equação 2.2) ou transferência de elétrons, além da geração de outros agentes oxidativos menos ativos, como será discutido posteriormente (RODRIGUES *et al.*, 2004, ANDREOZZI *et al.*, 1999).



Nestas equações Ar representa um composto aromático, R representa um composto orgânico de cadeia aberta e R^\cdot o composto oxidado.

Tabela 2.1: Potencial de oxidação de vários oxidantes em água (EPA, 1998, NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
$\cdot OH$	2,80
O(¹ D) (oxigênio singlete)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical hidroperóxido ($HO_2\cdot$)	1,70
F ₂	3,08
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
HClO	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

A maneira como o radical $\cdot OH$ é gerado varia entre os POAs, o que permite que se escolha o processo adequado para cada situação/efluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde o radical hidroxila é gerado com ou sem irradiação ultravioleta. A Tabela 2.2 lista os POAs mais comuns. Alguns destes já são disponíveis comercialmente, como o reagente de Fenton, combinações entre O₃/H₂O₂/UV e fotocatalise heterogênea, enquanto outros estão sendo avaliados em escalas piloto e em laboratórios, como o ultra-som (PARSONS e WILLIAMS, 2004).

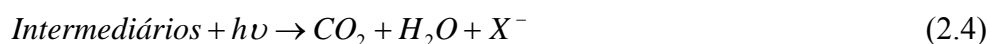
A radiação UV encontra-se na região do espectro eletromagnético entre os raios X e a luz visível. A região do UV é arbitrariamente dividida em quatro sub-regiões: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm), UV-C (200 a 280 nm) e UV de vácuo (100 a 200 nm). Destas bandas, as que geralmente são usadas em aplicações ambientais são a UV-A e a UV-C. A radiação UV-A é também conhecida como radiação UV-próximo ou luz negra. Muitas lâmpadas que emitem no UV-A apresentam seu pico de emissão em 365 nm e algumas em 350 nm. A radiação UV-C é usada para desinfecção de águas e efluentes e uma das lâmpadas que pode ser usada é a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão que apresenta um máximo de emissão em 254 nm (EPA, 2003).

Tabela 2.2: Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos Oxidativos Avançados
Reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{+2})
Fenton like (H_2O_2/Fe^{+3})
Foto-fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$)
Fotólise (UV)
Fotocatálise (TiO_2/UV)
Mn^{+2} /ácido oxálico/ O_3
Ultra-som
Radiação ionizante
Ozonação Fotolítica (O_3/UV)
Microondas
UV/Vácuo
O_3/ H_2O_2
H_2O_2/UV
O_3/ Fe^{2+}
$O_3/ Fe^{2+}/UV$
$O_3/ H_2O_2/UV$

2.1.1 Oxidação utilizando radiação UV (fotólise)

A fotólise direta envolve a interação da luz com as moléculas, provocando a dissociação destas em fragmentos com a seguinte rota de mecanismo (BRAUN *et al.*, 1993):



Nestas equações RX representa um composto halogenado e X^- representa o ânion do halogênio.

Muitas plantas para tratamento de águas de abastecimento, nas quais a etapa de desinfecção é feita com radiação UV, já estão em funcionamento na Europa, EUA e Canadá. A radiação UV foi introduzida com o propósito de se diminuir a quantidade de cloro utilizada, uma vez que este forma substâncias denominadas trihalometanos (THM) durante o processo.

No entanto, as águas de abastecimento devem ser cloradas antes da sua distribuição e armazenamento, para se ter cloro residual na água evitando a sua recontaminação.

2.1.2 Oxidação utilizando O_3

O conhecimento do poder oxidativo do ozônio data de praticamente um século. A utilização do ozônio para a desinfecção de água potável é conhecida desde o século passado, mais precisamente em 1906, em Nice na França. Atualmente o ozônio vem sendo utilizado também para outros fins, como: oxidante no controle da flora e odor, remoção da cor, remoção de ferro e manganês e no auxílio da floculação (JANKNECHT *et al.*, 2001). O ozônio é um agente de oxidação muito poderoso ($E^\circ = + 2.07 \text{ V}$) que pode reagir com a maioria das espécies que contém ligações múltiplas (tais como $C=C$, $C=N$, $N=N$, etc.) (GOGATE e PRANDIT, 2004).

Este composto é comumente produzido por descarga elétrica (plasma frio) no ar ou oxigênio puro e esta reação pode ser catalisada por radiação, ultra-som, H_2O_2 e catalisadores homogêneos (metais). As equações 2.5 e 2.6 mostram como o ozônio é gerado.



O ozônio molecular, que é produzido “*in situ*”, reage diretamente com as substâncias orgânicas presentes no meio, oxidando-as. Contudo, a reação direta é seletiva e somente parte dos componentes orgânicos são degradados (GOTTSCHALK; LIBRA e SAUPE, 2000). Normalmente, a ozonização direta ocorre em valores de pH ácidos ($pH < 4$).

A reação indireta envolve radicais livres. O primeiro passo é o decaimento do ozônio para formar oxidantes secundários como o radical $^{\bullet}OH$, de grande poder oxidativo e que reage não seletivamente e imediatamente com compostos presentes em solução, como ilustram as equações 2.7 e 2.8.



A taxa de geração destes radicais é dependente do pH do meio, sendo que a reação indireta apresenta melhores resultados em valores de pH alcalinos ($pH > 9$).

Os radicais formados reagem com as substâncias orgânicas presentes, formando compostos cada vez mais oxidados, de menor massa molar. O processo pode levar a mineralização total das substâncias orgânicas ou a intermediários que, muitas vezes, apresentam maior biodegradabilidade (PERA-TITUS *et al.*, 2004). A eficiência do processo será dependente do pH e das substâncias orgânicas presentes.

O processo oxidativo utilizando ozônio muitas vezes vem acoplado a outros processos como, por exemplo, processos biológicos e membranas. A ozonização pode ser aplicada para polimento de efluentes, como a remoção de cor em efluentes de indústria têxtil, como pré-tratamento para efluentes que contém recalcitrantes com a finalidade de aumentar a sua biodegradabilidade e possíveis outras combinações.

2.1.3 Oxidação utilizando O_3/UV (ozonização fotolítica)

Ozonização Fotolítica é um método efetivo para a oxidação e destruição de orgânicos tóxicos e refratários em água. Em solução, o ozônio absorve na faixa de comprimento de onda da radiação UV, 254 nm, se decompondo e produzindo uma grande quantidade de radicais $\cdot OH$. Estes radicais, por sua vez, podem recombinar-se, gerando H_2O_2 que também sofre fotólise e pode combinar-se com o O_3 ; como consequência tem-se um mecanismo radicalar complexo (PERA-TITUS *et al.*, 2004). As equações 2.9 a 2.11 representam essas reações.



O O_3 apresenta uma baixa solubilidade em água e a consequente limitação de transferência de massa tem dificultado a aplicação efetiva desta tecnologia. Além disso, o investimento inicial para este processo e o seu custo de manutenção são relativamente altos, o que limita sua aplicação (PELIZZETTI; MINERO e PRAMAURO, 1993).

2.1.4 Oxidação utilizando H_2O_2 e H_2O_2/UV

O H_2O_2 , em solução, se decompõe formando dois radicais $\cdot OH$ que também reagem diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente oxidando-as, como descrito nas reações representadas nas equações 2.12 e 2.13.





Este composto fotoreativo, o H_2O_2 , absorve comprimentos de onda menores que 254 nm, sendo seu máximo de absorbância em 220 nm. Quando exposto à luz nesta faixa de comprimento de onda, o peróxido de hidrogênio se decompõe formando radicais $\cdot OH$, como mostra a equação abaixo:



Portanto, quando se pretende utilizar o processo H_2O_2 /UV a lâmpada tem que ser específica para este caso, como lâmpadas de xenônio por exemplo, emitindo radiação no comprimento de onda necessário. Quando se utiliza lâmpada de vapor de mercúrio, concentrações altas de peróxido são necessárias. No entanto, quando está em altas concentrações, o peróxido age como um consumidor (*scavenger*) de radicais $\cdot OH$, tornando o processo menos eficiente, como mostram as reações 2.15 e 2.16 (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Assim, a concentração de H_2O_2 deve ser adequada para cada efluente.



Em geral, em ambos os casos, O_3 e H_2O_2 , a combinação com UV é mais eficiente que apenas a radiação UV ou apenas o oxidante. Uma outra variação destes processos é a combinação UV/ O_3 / H_2O_2 , a qual gera um ambiente altamente oxidante.

2.1.5 UV/Vácuo

Outra possível aproximação é o processo vácuo ultravioleta (VUV). Este processo usa radiação com 190 nm, que produz a foto-homólise das ligações químicas. O vácuo é necessário devido à alta absorbância do oxigênio nesse comprimento de onda. Além da foto-homólise das substâncias, no processo VUV a fotólise da água é um eficiente meio de geração do radical $\cdot OH$. A principal vantagem desta tecnologia é a sua simplicidade, não sendo necessário adicionar outros compostos químicos (LEGRINI; OLIVEROS e BRAUN, 1993).

2.1.6 Oxidação utilizando reagentes de Fenton

Este é um processo muito simples, e esta é sua vantagem, que é realizado com uma mistura de H_2O_2 e íons de ferro. Esta combinação resulta comprovadamente em um forte

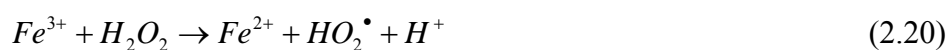
oxidante em valores de pH ácidos (2-4) (PERA-TITUS *et al.*, 2004). As equações a seguir mostram como o radical $\cdot OH$ é gerado.



O radical $\cdot OH$ pode reagir com o Fe(II) produzindo Fe(III), ou reagir com poluentes orgânicos presentes na solução:



A decomposição do H_2O_2 é catalisada por íons férricos e na reação de Fenton o H_2O_2 é decomposto em H_2O e O_2 (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

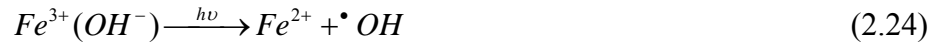


Os radicais $\cdot OH$ formados oxidam as substâncias orgânicas presentes. No caso do reativo de Fenton, muitas vezes, esta oxidação não leva a mineralização completa dos poluentes. O material é inicialmente transformado em alguns produtos intermediários que são resistentes às reações de oxidação posterior. Isto se deve a complexação destes intermediários com os íons Fe(III) e às diversas combinações que podem ocorrer com radicais $\cdot OH$ (reações competitivas).

2.1.7 Oxidação utilizando Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

A mineralização das substâncias orgânicas pode ser conseguida com a combinação das reações Fe(II)/Fe(III)/ H_2O_2 com radiação UV/Visível. A reação fotoassistida (Foto Fenton), a qual combina H_2O_2 e um catalisador férrico com luz UV próxima à região visível, é especialmente poderosa para tratar efluentes e, freqüentemente, conduz à mineralização extensa do contaminante designado (PIGNATELLO; LIU e HUSTON, 1999). Nesse processo ocorre a regeneração do Fe(II) pela fotólise dos hidróxidos de Fe(III), Equação 2.24, e reações fotoquímicas dos complexos formados com o Fe(III) e intermediários da degradação ou substratos orgânicos, Equação 2.25 (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).





Bons resultados foram observados com este processo para degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e hidrocarbonetos halogenados.

2.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise (catalise que utiliza fótons) é um processo que vem crescendo e apresentando excelentes resultados, mostrando ser uma tecnologia promissora para degradação de contaminantes orgânicos refratários. A fotocatalise heterogênea foi descoberta há três décadas por Fujishima e Honda (1972), quando realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 .

As reações químicas fotoativadas são caracterizadas por um mecanismo de radicais livres, o qual é iniciado pela interação dos fótons de um nível de energia apropriado com as moléculas da espécie química em solução, com ou sem a presença do 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 os radicais livres é através do mecanismo fotocatalítico, que acontece na superfície de semicondutores (como dióxido de titânio), aumentando substancialmente a taxa de geração destes radicais e, conseqüentemente, as taxas de degradação (MAZZARINO e PICCININI, 1999).

A fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. O processo fotocatalítico se inicia quando a superfície do material semicondutor absorve fótons com energia maior ou igual à diferença entre as energias das bandas de valência e de condução deste material ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A absorção desses fótons promove a passagem de elétrons da banda de valência (bv) para banda de condução (bc) do material, gerando lacunas positivas na banda de valência deste sólido.

As espécies portadoras das cargas geradas (e_{bc}^- e h_{bv}^+) formam sítios oxidantes e redutores que podem: (i) reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido (dupla camada elétrica);

ou (ii) se recombinar, dissipando a energia absorvida e, neste caso, o consumo de elétrons por uma espécie aceptora, é necessário para o balanço de cargas no processo fotocatalítico (OLLIS; SERPONE e PELIZZETTI, 1991, HERRMANN, 1999, MAZZARINO e PICCININI, 1999). O acceptor de elétrons mais utilizado nesse sistema é o oxigênio, o qual é injetado no meio reacional.

A degradação fotocatalítica do poluente orgânico pode se dar a partir da reação direta de oxidação entre esse composto e a vacância fotogerada (h_{ν}^{+}) ou da reação do mesmo com radicais oxidantes ($\cdot\text{OH}$) formados a partir da reação entre essas vacâncias e as moléculas de água ou íons hidroxila (OH^{-}) na superfície do semiconductor (POZZO; BALTANÁS e CASSANO, 1997). Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é mostrada na Figura 2.1.

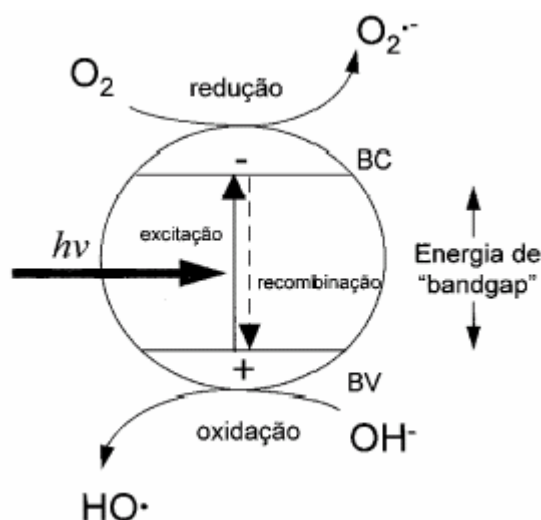


Figura 2.1: Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução. Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

Há publicações que relatam estudos para aumentar a fotoeficiência do processo a partir da dopagem de TiO_2 com metais nobres ou com íons (HERRMANN; TAHIRI e GUILLARD, 1999).

Também se encontram pesquisas envolvendo a radiação solar no processo fotocatalítico para degradação de poluentes. Segundo Bahnemann; Bockelmann e Goslich (1991) somente 5% da radiação solar que alcança a superfície da terra poderiam, em principio, ser utilizada quando o TiO_2 é usado como catalisador.

2.2.1 Catalisador

O catalisador para a fotocatalise deve apresentar características de um semicondutor. Os semicondutores são metais cristalinos sólidos, cuja condutividade elétrica se situa entre a de um material condutor e isolante. Os materiais que preenchem essa exigência são os óxidos ou sulfetos, como por exemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , etc (GOGATE e PRANDIT, 2004, NOGUEIRA e JARDIM, 1998, HOFFMANN *et al.*, 1995).

Eles são caracterizados por duas bandas de energia: uma banda de valência (baixa energia) e outra de condução (alta energia). A energia de separação entre as bandas de valência e de condução é chamada de “band-gap” e consiste de níveis de energia nos quais elétrons não podem existir (EPA, 1998). Para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução, nos catalisadores, uma fonte de energia, luz, deve ser incidida sobre esse material. Essa energia absorvida pelo elétron torna-o capaz de ser promovido, ocorrendo assim, a ativação do catalisador (EPA, 1998, NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

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.*, 2001a). O catalisador mais estudado é o TiO_2 Degussa P-25, sua composição é de aproximadamente 70% anatase e 30% rutilo com uma área superficial específica BET de cerca de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o tamanho de partícula é de 30 nm (FOX e DULAY, 1993, BHATKHANDI; PANGARKAR e BEENACKERS, 2001).

O dióxido de titânio (TiO_2) reúne as seguintes características: natureza não tóxica, insolubilidade em água, estabilidade biológica e química, baixo custo, resistência à corrosão física e química, possibilidade de imobilização sobre sólidos e alta atividade catalítica. É considerado o mais vantajoso se comparado aos demais catalisadores, principalmente quando se trata de processos de grande escala e para tratamento de efluentes. (PIRKANNIEMI e SILLAMPÄÄ, 2002, HARADA; HIRANAGA e TANAKA, 1990, TOPALOV *et al.*, 2000).

O TiO_2 pode se apresentar em três formas alotrópicas: rutilo (forma cristalina tetragonal), anatase (forma cristalina tetragonal) e brookita (forma cristalina romboédrica). A forma anatase apresenta uma taxa de formação de $\cdot\text{OH}$ mais alta que as formas rutilo e brookita (TANAKA; HIRANAGA e RIVERA, 1993). 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.

A forma anatase também apresenta maior rendimento quântico, pois é formada a temperaturas menores que 600°C, o que favorece a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios ativos na superfície. A atividade do catalisador é relacionada com seu rendimento quântico; essa medida é a quantidade de moles de produto formado por mol de fóton emitido (HERMANN, 1999).

A energia “band gap” da forma anatase (3,23 eV, 384 nm) é maior que a da forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (LITTER, 1999).

Tabela 2.3: Energias de band gap e comprimentos de onda de vários semicondutores empregados na fotocatalise.

Semicondutor	E_g (eV)	λ (nm)
CdS	2,4	517
Fe ₂ O ₃	2,3	539
MoS ₂	1,75	709
SrTiO ₃	3,2	388
TiO ₂ (rutilo)	3,0	413
(anatase)	3,2	388
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	344

Em síntese, as características que afetam a atividade fotocatalítica são: (a) a área específica da superfície, (b) a fase cristalina, (c) os defeitos da superfície, (d) a presença de dopantes e impurezas e (e) o tamanho das partículas agregadas.

2.2.2 Mecanismo fotocatalítico

Um dos mais difíceis problemas na fotocatalise heterogênea é o estabelecimento de um mecanismo de reação.

Uma reação fotoativada inicia com a separação de cargas em um semicondutor por excitação luminosa, processo dito fotocatalisado (PERA-TITUS *et al.*, 2004), ou através da

injeção de elétrons em um semicondutor por uma molécula excitada por luz visível, processo dito fotoassistido (ZHAO *et al.*, 1998).

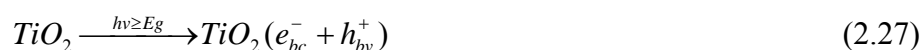
Como na catálise heterogênea clássica, o processo global pode ser dividido em cinco etapas diferentes (HERRMANN, 1999, PIRKANNIEMI e SILLAMPÄÄ, 2002):

- i. difusão dos reagentes para a superfície da partícula de catalisador;
- ii. adsorção dos reagentes na superfície;
- iii. reação na superfície;
- iv. dessorção dos produtos;
- v. difusão dos produtos da superfície.

As reações fotocatalíticas ocorrem principalmente na etapa iii, sendo que a única diferença para a catálise convencional é o modo de ativação do catalisador: a ativação térmica é substituída pela fotoativação (HERRMANN, 1999).

Um esquema de reação mostrando uma seqüência de reações plausíveis é apresentado a seguir. Este esquema é baseado no radical hidroxila, $\bullet OH$, como o oxidante primário dos reagentes orgânicos. Neste mecanismo as seguintes etapas são incluídas: (a) ativação do semicondutor por radiação, (b) adsorção de água, componentes orgânicos e radicais hidroxila sobre a superfície, (c) recombinação das cargas para liberação de calor, (d) captura das lacunas pelas espécies adsorvidas, (e) captura do elétron da banda de condução pelo oxigênio, (f) ataque do $\bullet OH$ aos componentes orgânicos adsorvidos, (g) ataque das lacunas e (h) reações com outras espécies (TURCHI e OLLIS, 1990, PELIZZETTI; MINERO e PRAMAURO, 1993, LINSEBIGLER; LU e YATES, 1995, GRELA; CORONEL e COLUSSI, 1996, CASSANO e ALFANO, 2000).

Ativação



Adsorção





Recombinação



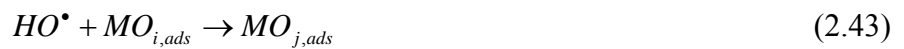
Captura da lacuna



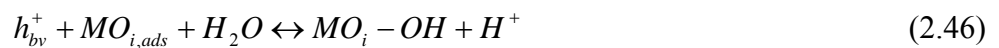
Captura do elétron



Ataque do radical hidroxila



Ataque da lacuna



Reações com outras espécies





Ativação do TiO_2

A ativação do TiO_2 é conseguida quando a partícula do catalisador é irradiada com um comprimento de onda menor que 388 nm, promovendo assim, um elétron (e_{bc}^-) da banda de valência para a banda de condução deixando uma lacuna (h_{bv}^+) (Equação 2.27). Essas espécies podem recombinar ou migrar para a superfície do TiO_2 , onde podem reagir com doadores ou aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do catalisador (TURCHI e OLLIS, 1990; HOFFMANN *et al.*, 1995).

Adsorção

A adsorção de doadores e aceptores de elétrons sobre a superfície do semiconductor é um ponto crítico no processo de fotodegradação. Diferenças na afinidade de adsorção de vários componentes químicos sobre o TiO_2 mudam a faixa da taxa da reação observada (TURCHI e OLLIS, 1990). As forças químicas e eletrostáticas que atraem os substratos até a superfície do semiconductor são as seguintes: a) forças de van der Waals, (b) interações dipolo-dipolo induzido, (c) pontes de hidrogênio, (d) hidrofobicidade do sorbato, etc (SCHWARZENBACH; GSCHWEND e IMBODEN, 1993).

Adsorção da água

A água é adsorvida tanto na forma molecular como na forma dissociada (equações 2.28 e 2.29) (TURCHI e OLLIS, 1990). Com relação à quantidade de água adsorvida em uma

determinada temperatura, observou-se a formação de uma monocamada. Foi proposto que uma molécula de H₂O adsorvida reage com átomos de oxigênio para formar grupos OH (Equação 2.28). Além disso, radicais hidroxilas fotogerados, também podem ser adsorvidos na superfície do catalisador como representado pela Equação 2.31 (TURCHI e OLLIS, 1990).

Adsorção de oxigênio

A adsorção do oxigênio é uma etapa importante para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos sobre TiO₂, pois evita o processo de recombinação do par elétron/lacuna (Equação 2.32). Essa recombinação pode ocorrer na superfície ou no interior da partícula do catalisador, sendo evitada ou minimizada com a presença de uma espécie química capaz de retirar o elétron do meio reacional (HERRMANN, 1999). Vários estudos referentes à influência do oxigênio dissolvido sobre a taxa da fotodegradação, são encontrados na literatura (PELIZZETTI; MINERO e PRAMAURO, 1993, HOFFMANN *et al.*, 1995). Todos eles têm proposto uma expressão do tipo Langmuir para a adsorção do oxigênio molecular em um sítio separado do poluente orgânico. Se a adsorção de ambas as espécies, redutora e oxidante, está em equilíbrio e a etapa determinante da taxa envolve ambas as espécies na interface sólido-líquido, a taxa da degradação fotoquímica pode ser expressada como a seguir (HOFFMANN *et al.*, 1995; CHEN e RAY, 1998):

$$-\frac{d[Red]}{dt} = -\frac{d[Ox]}{dt} = k\theta_{Red}\theta_{Ox} \quad (2.58)$$

onde k é a constante da taxa da fotodegradação, θ_{Red} é a fração de sítios ocupados pelo doador de elétrons (molécula orgânica) adsorvida na superfície, θ_{Ox} representa a correspondente fração de sítios do acceptor de elétrons (oxigênio) adsorvido sobre a superfície. Com relação ao θ_{Ox} , este pode ser modelado como demonstrado a seguir (CHEN e RAY, 1998):

$$\theta_{Ox} = \frac{K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (2.59)$$

onde K_{O_2} é a constante de adsorção do oxigênio sobre TiO₂ em (L mol⁻¹ ou atm⁻¹), e C_{O_2} é a concentração de oxigênio em (mol L⁻¹ ou atm).

Recombinação

Em competição com a transferência de cargas para as espécies adsorvidas, há a possibilidade da recombinação elétron/lacuna (Equação 2.32), ocorrendo muito rapidamente

(1×10^{-7} a 1×10^{-8} s). A recombinação pode ocorrer no volume ou na superfície do catalisador com liberação de calor, sendo um processo bastante eficiente na ausência de um acceptor de elétrons (LINSEBIGLER; LU e YATES, 1995).

As etapas de ativação-adsorção-recombinação são geralmente aceitas como etapas iniciais nas reações dos processos de fotooxidação, mas a subsequente etapa química, na interface sólido-líquido, ainda é um assunto controverso. Tem sido proposta a oxidação direta das moléculas adsorvidas pelas lacunas (Equação 2.46) ou a reação com grupos hidroxil superficiais para a formação do radical hidroxila, que é forte agente oxidante (Equação 2.33) (HOFFMANN *et al.*, 1995).

A captura da lacuna ou elétron foto gerado é um modo de evitar a recombinação. Turchi e Ollis (1990) postularam que a captura da lacuna é executada por íons hidróxido adsorvidos (Equação 2.33) ou moléculas de água (Equação 2.34), seguida pela formação do radical $\cdot OH$.

Já no caso do elétron, um possível mecanismo, é o consumo pelo oxigênio molecular adsorvido, formando o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) (Equação 2.39). O $O_2^{\bullet -}$ pode ser reduzido a peróxido diânion O_2^{2-} (Equação 2.40), ou então oxidar diretamente moléculas orgânicas (PELIZZETTI; MINERO e PRAMAURO, 1993).

Quando a recombinação é evitada, a degradação dos contaminantes orgânicos pode seguir duas rotas reacionais distintas, a fotocatalítica direta ou indireta. Chama-se fotocatalítica direta quando a degradação dos contaminantes se dá na superfície do catalisador devida às cargas presentes na mesma; e indireta quando a degradação se dá através do radical hidroxila, que é formado na superfície do catalisador (SOARES, 2005). Ainda não foi possível precisar quais condições favorecem um ou outro caminho, mas sabe-se que uma grande concentração das moléculas orgânicas na superfície do catalisador favorece a degradação direta (PERA-TITUS *et al.*, 2004). A redução de contaminantes orgânicos através do ataque direto do e^-_{bc} também é verificada para alguns substratos (KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004), tendo uma influência muito pequena no processo fotocatalítico geral. A seguir passa-se a tratar individualmente a fotocatalise direta e indireta.

2.2.3 Fotocatálise direta

Na literatura são sugeridos dois diferentes mecanismos pelos quais ocorre a degradação direta dos contaminantes, Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, apresentados a seguir (em uma adaptação de SERPONE e EMELINE, 2002):

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Neste mecanismo ocorre a formação de elétrons (e_{bc}^-) e lacunas (h_{bv}^+), pela fotoexcitação do catalisador (Equação 2.27). A Equação 2.30 mostra o equilíbrio de adsorção e dessorção da molécula na superfície do catalisador, enquanto a Equação 2.35 mostra a captura da lacuna pela matéria orgânica adsorvida na superfície do catalisador ($MO_{i,ads}$), passando ao estado excitado ($MO_{i,ads}^+$). No estado excitado, a molécula pode decair, quando ocorre a recombinação com um elétron da banda de condução do catalisador (Equação 2.41), ou sofrer reação química formando produtos mais simples e regenerando a superfície do catalisador (SC) ao estado original (equação 2.60).



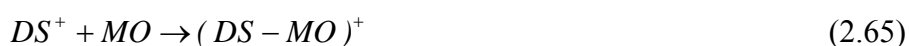
Mecanismo de Eley-Rideal

Neste mecanismo não ocorre a adsorção da matéria orgânica na superfície do catalisador. As lacunas formadas pela fotoexcitação são capturadas por defeitos na superfície (DS), produzindo superfícies com centros ativos (DS^+), como mostrado pela Equação 2.61.



O decaimento do estado excitado do defeito superficial pode seguir vários caminhos. A Equação 2.62 mostra o decaimento físico, por recombinação com um elétron livre da banda de condução, restaurando o defeito superficial ao seu estado inicial. A Equação 2.63 representa uma reação de decaimento térmico de primeira ordem, onde a carga positiva se “desprende” do defeito superficial devido ao aumento da temperatura, enquanto que, na Equação 2.64, o decaimento é de segunda ordem, pois o desprendimento se dá através de uma excitação foto induzida.

Os defeitos superficiais, que permanecem na forma excitada, reagem com as moléculas orgânicas, degradando-as, através da sua quimissorção, conforme a Equação 2.65. Após as reações de quimissorção, a matéria orgânica pode ser degradada por duas reações. Na primeira, com consumo de carga positiva, os defeitos superficiais são restaurados ao seu estado inicial (Equação 2.66). A segunda é catalisada por fótons e os defeitos superficiais permanecem no estado excitado (Equação 2.67). Neste caso o aproveitamento quântico é maior que a unidade, já que um fóton pode catalisar mais de uma reação (SOARES, 2005).



2.2.4 Fotocatálise Indireta

Este mecanismo é o mais importante e é caracterizado pela formação do radical $\cdot OH$, que possui grande poder de oxidação, sendo responsável pela degradação de quase todas as moléculas orgânicas, com exceção de materiais perfluorados (WINTERBOTTON; KHAN e BOYES, 1997). O potencial de oxidação do radical $\cdot OH$ é de 2,8 V (WEST; ASTLE e BEYER, 1985).

Com relação à rota de formação dos radicais $\cdot OH$, pode ser classificada como dado a seguir: (1) lacunas formadas reagem com a água adsorvida na superfície do catalisador (Equações 2.33 e 2.34), (2) via H_2O_2 e radical ânion superóxido ($O_2^{\cdot -}$) (Equações 2.56 e 2.57) e (3) fotólise do H_2O_2 (Equação 2.54).

Após a formação do radical $\cdot OH$, pode ocorrer o seguinte: (i) interação com o sólido (equações 2.33 e 2.34), (ii) ataque de uma molécula adjacente adsorvida ou em solução (equações 2.42 e 2.44) e (iii) difusão a partir do sítio na superfície onde foi formado e reação com uma molécula adsorvida ou reação com moléculas em solução (Equações 2.43 e 2.45).

Referente à reação entre os radicais $\cdot OH$ e a superfície do semicondutor surge as seguintes aplicações: (a) a difusão do radical $\cdot OH$ é uma etapa importante e (b) a vida do radical $\cdot OH$ em solução é controlada pelo encontro com o agente redutor (PETERSON; TURNER e NOZIK, 1991). Esse caso é ainda muito discutido. Por instância, no caso de reatores slurry com a distância entre partículas na ordem de micrômetros, a distância de

difusão do radical $\cdot OH$ pode ser da mesma ordem de grandeza da distância interpartículas (TURCHI e OLLIS, 1990; FOX e DULAY, 1993).

Porém, Minero; Catozzo e Pelizzetti (1992) encontraram uma supressão da atividade fotocatalítica quando o substrato é ligado a uma superfície isolante em meio aquoso slurry, demonstrando que o oxidante ativo não pode migrar para longe do seu sítio de formação.

Pode ocorrer ainda, a reação entre outras espécies presentes no meio reacional. Algumas delas são fontes de radicais $\cdot OH$ (Equações 2.54, 2.56 e 2.57). As etapas apresentadas nas Equações 2.47 e 2.51 referem-se a possível rota de formação do peróxido de hidrogênio: (a) via protonação do ânion radical superóxido (Equação 2.47) e (b) via protonação do ânion $HO_2^{\cdot-}$ (Equação 2.51). O H_2O_2 também pode ser atacado pelos radicais $\cdot OH$ para produzir água e o ânion $HO_2^{\cdot-}$ (Equação 2.55).

O duplo efeito do H_2O_2 na eficiência do processo fotocatalítico (PETERSON; TURNER e NOZIK, 1991, BEKBOLET e BALCIOGLU, 1996), implica que o radical $\cdot OH$ não é somente responsável pela oxidação do substrato, além do H_2O_2 atuar como um gerador de radicais $\cdot OH$ (Equações 2.54, 2.56 e 2.57), pode também atuar como um consumidor de radicais $\cdot OH$ (Equação 2.55), diminuindo assim a eficiência do processo (WEI e WAN, 1992; FOX e DULAY, 1993).

2.3 Parâmetros do processo fotocatalítico

Nesta seção serão discutidas, com base na literatura, as variáveis potencialmente significativas no processo fotocatalítico, como a intensidade da luz incidente, influência de cátions e ânions, adição de oxidantes, pH do meio reacional, temperatura de operação e concentração do catalisador.

2.3.1 Intensidade da luz incidente

Para reações fotocatalíticas heterogêneas a dependência da constante cinética com a intensidade de radiação é apresentada (OLLIS; SERPONE e PELIZZETTI, 1991), como uma relação não-linear na forma:

$$k \propto (I)^p \quad (2.68)$$

Nesta equação, p varia de 0,5 a 1. Para luz com baixa intensidade, p é igual a 1, enquanto que para altas intensidades, p tende ao valor de 0,5 (OLLIS; SERPONE e PELIZZETTI, 1991, PELIZZETTI; MINERO e PRAMAURO, 1993, HERRMANN, 2005).

A mudança de ordem da radiação incidente na taxa da reação está relacionada a uma maior recombinação das espécies fotogeradas quando há excesso de luz incidente sobre o sistema, o que limita o aproveitamento dos fótons (OLLIS; SERPONE e PELIZZETTI, 1991, HERRMANN, 2005).

2.3.2 Comprimento de onda

Esse parâmetro deve ser definido com base no catalisador a ser usado, isso porque o comprimento de onda inicial deve ser tal que ofereça a energia exata para a promoção de elétrons da banda de valência do condutor até a sua banda de condução. A energia do fóton é dependente do comprimento de onda da radiação utilizada conforme a Equação 2.69.

$$E_{\text{fóton}} = \frac{h.c}{\lambda} \quad (2.69)$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz (CARDONA, 2001).

2.3.3 Concentração de catalisador

A velocidade de degradação dos contaminantes aumenta com o aumento da concentração do catalisador, até um ponto ótimo, que corresponde à completa absorção dos fótons potencialmente absorvíveis, dependendo da geometria do reator, da fonte de radiação (comprimento de onda e potência), da concentração inicial do contaminante e das condições de trabalho no mesmo (HERRMANN; GUILLARD e PICHAT, 1993; CHEN e RAY, 1998).

Segundo Herrmann (1999), as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador até certo valor limite (para TiO_2 fixo: $1,3 \text{ mgTiO}_2 \text{ cm}^{-2}$ e em suspensão: $2,5 \text{ mg cm}^{-3}$). Esse valor limite corresponderia à máxima quantidade de TiO_2 para a qual todas as partículas estariam totalmente iluminadas.

Gogate e Prandit (2004) relatam que o uso de catalisador em excesso, acima do ponto ótimo, reduz a quantidade de fotoenergia sendo transferida ao meio devido à opacidade oferecida por estas partículas, diminuindo a velocidade de degradação dos contaminantes.

2.3.4 Concentração inicial do poluente orgânico

Na fotocatalise heterogênea a taxa de degradação de substâncias orgânicas segue o comportamento de saturação. Dessa forma, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do contaminante, até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação torna-se independente da concentração inicial, isto é, a cinética da reação muda de 1ª ordem para ordem zero (OLLIS, 1991).

Segundo Hoffmann *et al.* (1995), a cinética de degradação dos poluentes segue um mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood com uma taxa de reação (r) variando proporcionalmente com as frações de superfície coberta pelo substrato (θ_i) e pelo acceptor de elétrons (θ_j) de acordo com a Equação 2.70.

$$r = -\frac{dC_i}{dt} = k \cdot \theta_i \cdot \theta_j = k \cdot \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \cdot \frac{K_j C_j}{1 + K_j C_j} \quad (2.70)$$

onde k é a constante de taxa de reação, K_i e K_j são as constantes de adsorção do composto orgânico e do acceptor de elétrons no equilíbrio e C é a concentração instantânea dessas espécies.

Para soluções diluídas ($C < 10^{-3}$ mol L⁻¹) KC torna-se muito menor que 1 e a reação é de aparente primeira ordem, enquanto que para concentrações maiores que 5×10^{-3} mol L⁻¹, KC torna-se muito maior que 1, a taxa da reação é máxima e é de ordem zero (HERRMANN, 2005).

2.3.5 Concentração de O₂

A presença do acceptor de elétrons é recomendada para prevenir a reação de recombinação das cargas fotogeradas (vacâncias e elétrons), o que diminui a taxa de reação de fotodegradação (YAMAZAKI; MATSUNAGA e HORI, 2001).

Dijkstra *et al.* (2001) relatam que não há uma apreciável destruição do contaminante na ausência de oxigênio. Chen e Ray (1998) mostraram que aproximadamente 70% da taxa máxima de degradação (usando oxigênio puro) de 4-nitrofenol é observada à pressão parcial de 0,2 atm.

Se o oxigênio é regularmente fornecido ao meio reacional, pode ser assumido que sua fração de cobertura na superfície do catalisador seja constante, sendo inserido na constante de

taxa de reação (HERRMANN, 1999). Desse modo a Equação 2.70, após essa simplificação, da origem a Equação 2.71.

$$r = -\frac{dC_i}{dt} = k' \cdot \theta_i = k' \cdot \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (2.71)$$

Geralmente o oxigênio é fornecido à reação mediante aeração que, além de ser fonte econômica de oxigênio, também tem o papel de manter a mistura uniforme no reator, quando o catalisador é utilizado na forma de suspensão (GOGATE e PRANDIT, 2004).

2.3.6 Temperatura de operação

A velocidade das reações fotocatalíticas não é muito sensível à pequenas variações da temperatura do sistema (GÁLVEZ *et al.*, 2001a, FOX e DULAY, 1993). Este comportamento é típico de reações iniciadas por absorção de fótons (GÁLVEZ *et al.*, 2001a).

A temperatura ótima de operação para um processo fotocatalítico está entre 20 e 80°C, sendo esse um dos fatores que torna o processo economicamente atrativo. Nas temperaturas inferiores a 20°C, a taxa global de reação diminui consideravelmente. Esse fenômeno é explicado pela dificuldade de dessorção dos produtos ou intermediários, de modo que a dessorção passa a ser a etapa limitante. Por outro lado, com temperaturas maiores que 80°C, à dificuldade de adsorção dos reagentes e um processo altamente exotérmico assume o papel de etapa limitante, igualmente reduzindo a taxa global da reação (HERRMANN, 2005). Sendo assim, o tratamento fotocatalítico é apropriado para o tratamento de água em temperatura próxima as condições ambientes (HERRMANN; GUILLARD e PICHAT, 1993).

2.3.7 pH do meio reacional

A influência do pH do meio tem um efeito complexo sobre a taxa de oxidação fotocatalítica, mais especificamente sobre a interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o contaminante, e depende do par catalisador-contaminante em estudo. Isso se dá devido a maior ou menor facilidade de adsorção da molécula do contaminante (carregada eletricamente ou não) sobre a superfície do catalisador, que apresenta uma carga elétrica dependente do pH e devido à influência do pH nas reações de degradação propriamente dita (GOGATE e PANDIT, 2004).

O que determina a carga elétrica de uma superfície sólida em solução aquosa é o Ponto de Carga Zero, ou ZPC (*Zero Point Charge*). Para valores de pH inferiores ao ZPC a

superfície apresenta carga positiva e para valores superiores, carga negativa. No ZPC a superfície apresenta-se neutra. O catalisador comercial P-25 (Degussa) apresenta um ZPC de 6,8 (KONSTANTINO e ALBANIS, 2004, GUILLARD *et al.*, 2003, SOARES, 2005).

A modificação da carga superficial afeta as etapas de adsorção-dessorção das espécies presentes no meio e, conseqüentemente, a separação dos pares foto-gerados (e_{bc}^- e h_{bv}^+) (LEGRINE; OLIVEROS e BRAUN, 1993, BHATKHANDI; PANGARKAR e BEENACKERS, 2001). O pH influencia também o diâmetro das partículas de TiO_2 (tamanho dos agregados formados) (GIMENEZ; CURCÓ e MARCO, 1997).

Apesar disso, segundo Fox e Dulay (1993), variações na taxa de reação fotocatalítica são pequenas (menos que uma ordem de grandeza) quando se varia o pH em faixas extremas.

2.3.8 Contaminantes aniônicos e catiônicos

A presença de espécies iônicas é bastante comum em efluentes industriais e este ponto necessita ser considerado, devido aos diferentes tipos e concentrações dos íons formados. A presença de ânions como cloretos (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), percloratos (ClO_4^-) e nitratos (NO_3^-) em sistemas fotocatalíticos podem retardar a taxa de fotodegradação dos poluentes orgânicos. Esses íons afetam o desempenho de um processo fotocatalítico através da sua adsorção nos sítios ativos do TiO_2 impedindo a adsorção das espécies a serem degradadas; ou através de reações com os íons hidroxila formados; ou, ainda, através da absorção da radiação UV (BHATKHANDI; PANGARKAR e BEENACKERS, 2001, ABDULLAH; LOW e MATTHEWS, 1990). Outros ânions assim como $S_2O_8^{2-}$ e IO_4^- tem mostrado um efeito benéfico no processo (PELIZZETTI, 1995).

A literatura apresenta trabalhos relativos ao efeito de vários íons sobre o processo fotocatalítico, tais como: CO_3^{2-} , HCO_3^- (que atuam como captadores de radicais e também afetam o processo de adsorção), Cl^- (afeta a adsorção e também absorve parte da luz UV), NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- e $H_2PO_4^-$ (GOGATE e PRANDIT, 2004).

Ânions comuns, orgânicos e inorgânicos, formados durante a fotocatalise de componentes orgânicos, influenciam na coagulação do TiO_2 . A coagulação afeta negativamente a atividade catalítica pela redução da área superficial disponível do catalisador. O'Shea; Pernas e Saiers (1999) relataram um aumento na taxa de coagulação de TiO_2 na presença de íons como cloretos, sulfatos e oxalatos. Altas concentrações de fosfato

produziram uma pequena coagulação do TiO_2 devido a forte adsorção sobre a superfície do catalisador ou modificação da superfície do TiO_2 através da troca de ligação entre os grupos OH e fosfato.

2.3.9 Outros aceptores de elétrons

Uma estratégia para inibir a recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+) é adicionar outros receptores de elétrons à reação, que os aceitem de forma irreversível. Os aditivos devem satisfazer os seguintes critérios: dissociar-se em subprodutos inofensivos à saúde humana e ao meio ambiente e levar a formação do radical $\bullet\text{OH}$ ou outros agentes oxidantes (MALATO *et al.*, 1998).

Oxigênio molecular tem sido empregado como um efetivo aceptor de elétrons em muitas aplicações fotocatalíticas. Também os peróxidos inorgânicos como, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peroximonossulfato (HSO_5^- ou oxone) e peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), têm demonstrado excelentes resultados no aumento das taxas de degradação fotocatalítica de diferentes contaminantes orgânicos sendo, até mesmo, considerados melhores receptores de elétrons que o oxigênio molecular (MALATO *et al.*, 1998)

O trabalho de Wong e Chu (2003) avaliou a influência do H_2O_2 sobre a taxa de degradação do herbicida alachlor. Os autores verificaram que a taxa cresce com o aumento da concentração do H_2O_2 até um determinado valor, acima do qual ocorre a redução da velocidade específica de degradação. O peróxido reage com o $\bullet\text{OH}$ produzindo água e o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) e, este último, consome outro radical hidroxila. Esse comportamento é explicado através das equações 2.55 e 2.50. Além disso, a reação 2.49 também produz peroxila. Com relação ao peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), sua ação na otimização da fotocatalise heterogênea ocorre por três razões: pelo papel de consumidor de elétrons, diminuindo a recombinação; pela geração de radicais $\bullet\text{OH}$ adicionais e pela produção de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ que participam diretamente nas reações de oxidação (equações 2.72 e 2.73) (GÁLVEZ *et al.*, 2001a).



Malato *et al.* (1998) relataram o aumento da taxa de mineralização fotocatalítica de pesticidas, em pelo menos 5 vezes, com o uso de peroxidissulfato.

2.4 Reatores fotocatalíticos

Um dos desafios da fotocatalise consiste em desenvolver um projeto de reator com elevada eficiência. Para isso, alguns parâmetros importantes devem ser levados em consideração: a configuração do catalisador, a área específica superficial iluminada, a taxa de transferência de massa, a fonte de UV, a eficiência da iluminação e a cinética intrínseca da reação (DIJKSTRA *et al.*, 2001).

O projeto do reator fotocatalítico pode ser classificado de diferentes maneiras, descritas a seguir.

(a) *Forma de uso do catalisador: em suspensão ou suportado.* Nos reatores slurry (catalisador em suspensão), o catalisador é livremente dispersado na solução e forma parte da fase móvel. Nos reatores com catalisador imobilizado, o catalisador é fixado em um suporte e forma parte da fase estacionária.

(b) *Tipo de iluminação: artificial ou solar.* Reatores artificialmente iluminados usam radiação UV como fonte de radiação, enquanto que para reatores solares, o sol é a fonte de radiação.

(c) *A posição da fonte de luz: submergida, externa ou distributiva.* Nos reatores tipo submergido, a lâmpada é colocada dentro do reator. Nos reatores tipo externo, a lâmpada é colocada fora do reator. Nos reatores tipo distributivo a luz é distribuída da fonte para o reator por meio óptico, como refletores e condutores de luz.

2.4.1 Reator batelada

Na fotocatalise realizada em bateladas o catalisador pode estar depositado sobre as paredes do reator ou em suspensão no meio reacional (Figura 2.2).

Quando comparados, o sistema em suspensão resulta em uma maior eficiência do processo, pois permite a ausência de limitações por transferência de massa, além de propiciar uma maior área catalítica superficial exposta a radiação (MATTHEWS, 1992). Também é ideal para experimentos laboratoriais, permitindo determinar dados cinéticos (BRANDI *et al.*, 2003, SAGAWA *et al.*, 2003). Porém, a necessidade de separação do catalisador depois da reação é uma desvantagem deste sistema (DIJKSTRA *et al.*, 2001, GOGATE e PRANDIT, 2004). Várias técnicas têm sido propostas para conseguir separar o catalisador da fase aquosa, variando entre ultracentrifugação (alto custo), decantação (sem custos adicionais) e técnicas

com custos intermediários como: ultrafiltração usando membranas de fibra oca (SOPAJAREE *et al.*, 1999a e 1999b) e coagulação com sulfato ferroso (WATTS; KONG e LEE, 1995).

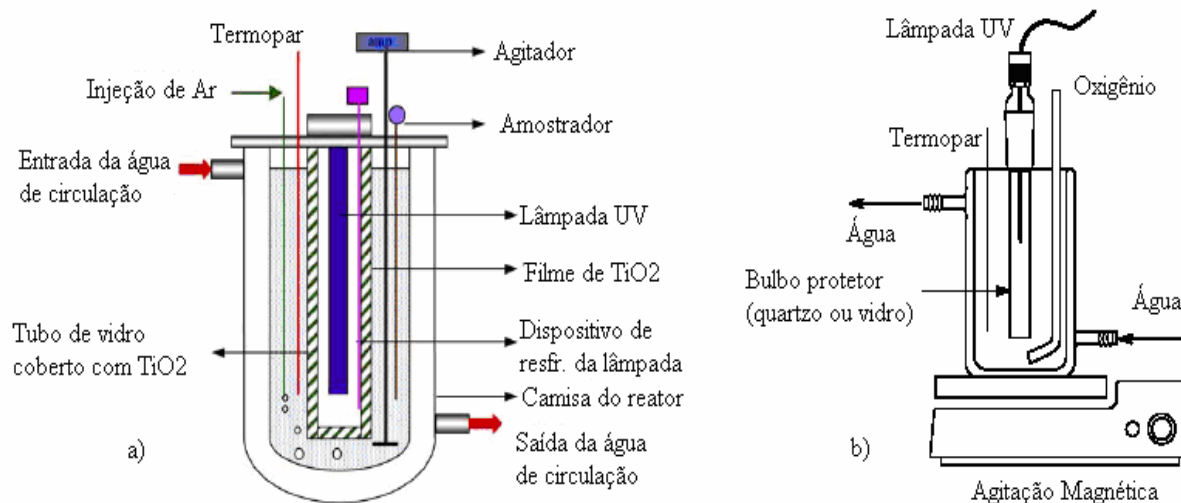


Figura 2.2: Esquema de reatores fotocatalíticos em bateladas: a) Catalisador imobilizado; b) Slurry. Fonte: Adaptado de Ling; Mohamed e Bhatia, 2004, Tiburtius e Zamora, 2005.

2.4.2 Reator com TiO_2 imobilizado

Reatores com TiO_2 imobilizado apresentam a vantagem da eliminação da etapa de separação do catalisador após o tratamento da água. Porém, em reatores onde o catalisador é imobilizado formando um leito fixo, há um aumento na queda de pressão ao longo do reator e o catalisador está sujeito à desativação por depósito de impurezas, podendo também, ser lavado para fora do reator. A regeneração pode ser mais difícil (PARENT; BLAKE e MAGRINI, 1996).

Normalmente, os suportes são classificados pela sua natureza química em orgânicos e inorgânicos, e representam um papel importante no catalisador ativo imobilizado. O suporte também pode melhorar a atividade do catalisador agindo como um co-catalisador (PIRKANNIEMI e SILLANPÄÄ, 2002). Segundo Matatov-Meytal e Sheintuch (1998), o suporte catalítico possui três funções principais: (i) aumentar a área superficial do material catalítico, (ii) melhorar a hidrofobicidade e a estabilidade térmica, hidrolítica e química do material catalítico, (iii) governar a vida útil do catalisador. A Figura 2.3 mostra um esquema de um catalisador imobilizado na parede do reator.

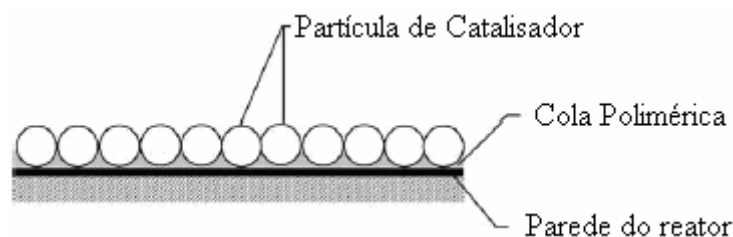


Figura 2.3: Diagrama esquemático da fixação do catalisador na parede do reator. Fonte: Adaptado de Mozia; Tomaszewska e Morawski, 2005.

2.4.3 Reatores iluminados artificialmente

Várias configurações têm sido propostas para reatores iluminados artificialmente, as quais passam a ser descritas.

Reator anular

Uma das configurações mais atrativas para reatores iluminados artificialmente é a geometria anular. Consistem essencialmente em dois tubos concêntricos com uma lâmpada UV dentro do tubo interno (que é transparente) e um semicondutor fluindo livremente no anel formado entre os tubos. Esses reatores são simples de operar e têm uma excelente utilização da irradiação. Esta geometria tem sido extensamente empregada em experimentos em escala de bancada e é, provavelmente, o melhor tipo de reator para aplicações industriais (HOFFMANN *et al.*, 1995, CASSANO *et al.*, 1995, ANDREOZI; CAPRIO E INSOLA, 2000).

Reator de filme descendente (FFR)

No FFR o catalisador é imobilizado nas paredes de uma coluna sobre a qual desce o filme de água. Uma configuração deste tipo, com o TiO_2 depositado na parede interna de uma coluna com a lâmpada situada no meio da coluna, foi apresentada como uma melhor configuração pelo ótimo design e melhor aproveitamento da iluminação incidente (PUMA e YUE, 1998, 1999a e 1999b). A principal desvantagem do FFR é a limitada superfície ativa do catalisador por unidade de volume do reator.

Reator de cabo de fibra óptica (FOCR)

O FOCR proposto por Peill e Hoffmann (1995 e 1996), é de leito fixo e emprega um cabo de fibra óptica como um meio de transmissão de luz para o TiO_2 suportado em fibras ópticas de quartzo. Como fonte de radiação foi usada uma lâmpada UV de xenônio, na faixa de 310-375 nm. As principais vantagens deste sistema são: (a) a entrega distante de luz para o

catalisador e (b) aumento da distribuição da irradiação e uniformidade da irradiação. As principais desvantagens desta configuração são: o alto custo das fibras ópticas e a baixa energia durante a transferência do fóton.

Reator de múltiplos tubos (MTR)

O MTR consiste em um vaso cilíndrico contendo tubos cilíndricos ocos de quartzo, na área lateral externa dos quais é depositado o catalisador. O reator assemelha-se a um trocador de calor casco e tubo com o líquido fluindo no lado do casco e a luz dentro dos tubos ocos. A fonte de iluminação é posicionada em um refletor de alumínio em uma das pontas do reator (RAY, 1998, RAY e BEENACKERS, 1998). O MTR promove uma grande área ativada do catalisador por unidade de volume do reator. Porém, devido ao uso do refletor e tubos finos, apresenta alto custo e a significativa perda de radiação.

Reator de leito empacotado (PBR)

O PBR consiste em um reator anular com leito empacotado, iluminado por uma lâmpada central, como mostra a Figura 2.4. O leito catalítico deve ser composto por um suporte transparente à radiação UV e coberto por uma fina camada de um fotocondutor, para permitir a passagem de uma fração relevante da luz incidente, através do catalisador, possibilitando a ativação de um largo volume do leito e não somente das partículas próximas à fonte de UV (ALEXIADIS e MAZZARINO, 2005).

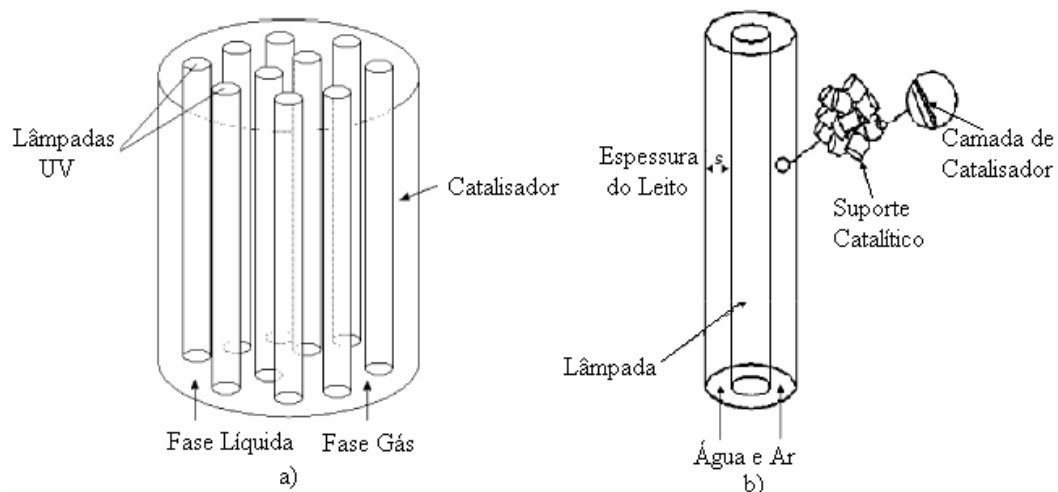


Figura 2.4: Esquema de reatores fotocatalíticos de leito empacotado: a) sistema multi-lâmpadas, b) sistema com lâmpada simples. Fonte: Adaptado de Alexiadis e Mazzarino, 2005.

Reator de disco rotativo (RDR)

O RDR usa um filme de TiO_2 imobilizado sobre a face circular de um disco. O disco é fixado a haste de um motor que gira o disco de 20 a 100 rpm. É reportado que a hidrodinâmica do disco rotativo provém acesso uniforme do reagente na superfície do catalisador. Um arranjo de lâmpadas fornece iluminação na superfície do disco (DIONYSIOU *et al.*, 2002). A principal desvantagem desta configuração é a complexidade adicionada ao sistema pelo uso de partes móveis.

Reator com tubo de vidro espiral (SGTR)

O SGTR consiste em um tubo espiral, disposto ao redor de uma lâmpada. O TiO_2 é depositado na parede interna do tubo, por onde passa o fluido a ser tratado. A intenção desta configuração é aumentar a área de catalisador iluminado por unidade de volume do reator (MATTHEWS, 1987).

2.4.4 Reatores fotocatalíticos solares

Considerando que a principal demanda de custos na operação de reatores fotocatalíticos é a geração artificial de fótons, serão apresentadas algumas configurações de reatores que utilizam luz solar como fonte de radiação.

Um reator fotocatalítico solar segue o projeto de um coletor térmico solar, com as seguintes diferenças: (a) uso de materiais transparentes para luz UV e (b) não é necessário isolador desde que a temperatura tenha pequena influência sobre a reação em fase aquosa (GOSWAMI, 1997).

De acordo com a intensidade de irradiação, os reatores solares são divididos em concentradores e não-concentradores. Os concentradores têm a vantagem de requerer menores volumes que os reatores não-concentradores, para a mesma área de coleta. Esta característica, quando o custo da área de construção é alto, permite o uso de componentes caros para o reator sem afetar negativamente o custo total (ALFANO *et al.*, 2000).

Alguns dos principais tipos de reatores solares testados e desenvolvidos recentemente passam a ser discutidos.

Reator cilíndrico parabólico (concentrador)

Este tipo de reator concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos e utiliza apenas a radiação direta (Figura 2.5). Foi originalmente projetado para aplicações

térmicas e é composto, basicamente, por concentrador/refletor, tubo absorvedor transparente de vidro (reator), sistema de acompanhamento da posição solar e estrutura suporte (GÁLVEZ *et al.*, 2001a, GÁLVEZ *et al.*, 2001b). O refletor concentra a luz que alcança a abertura do coletor, refletindo os raios solares sobre o tubo de reação. A plataforma tem dois motores controlados por dois eixos (azimute e altura) conduzindo o sistema. Assim, a abertura plana do coletor é sempre perpendicular aos raios solares, que são refletidos pela parábola sobre o tubo do reator (MALATO *et al.*, 2002; ALFANO *et al.*, 2000).

As principais vantagens dessas unidades são: (i) devido às condições turbulentas não há limitação por transferência de massa e (ii) possuir um sistema com configuração fechada que minimiza a volatilização de contaminantes voláteis. Todavia, esta configuração apresenta algumas desvantagens: (i) somente a radiação direta é aproveitada, (ii) baixa eficiência óptica e quântica, (iii) é necessário a injeção de oxigênio, (iv) alto custo de investimento, (v) é requerida a posterior separação do TiO_2 e (vi) superaquecimento do líquido a ser tratado (GOSLICH; DILLERT e BAHNEMANN, 1997, GÁLVEZ *et al.*, 2001b).

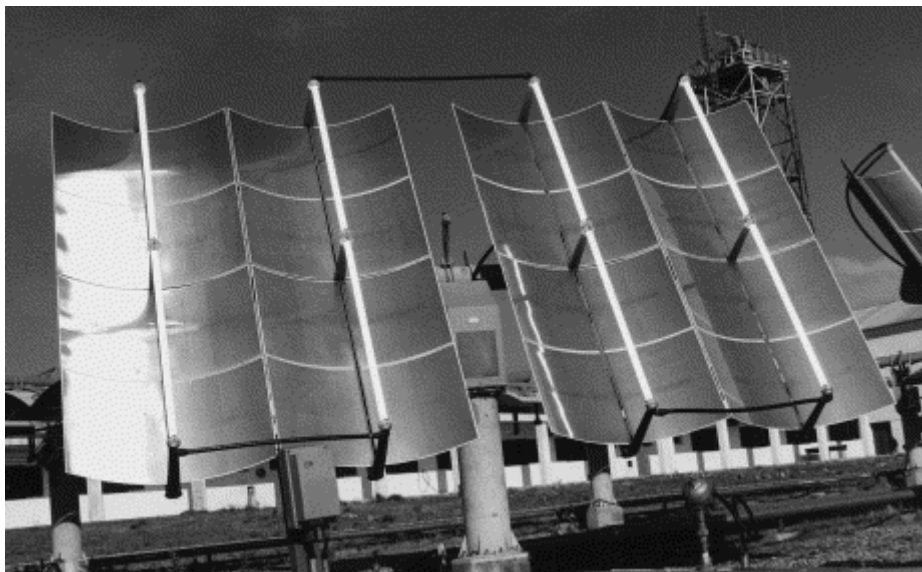


Figura 2.5: Coletor cilíndrico parabólico instalado na Plataforma Solar de Almería na Espanha. Fonte: Adaptado de Alfano *et al.*, 2000.

Reatores solares sem concentração de luz

Não concentram radiação e podem usar a radiação difusa e direta. Em princípio são mais baratos que os anteriores por possuírem estruturas mais simples e baixo custo de construção e manutenção. Além disso, a área necessária para instalação é menor uma vez que estes reatores são estáticos, e as sombras que projetam são menores que a dos reatores com

acompanhamento solar, para a mesma superfície de coletor (GÁLVEZ *et al.*, 2001b). Como exemplo pode-se citar aquele composto por uma placa plana sobre a qual o catalisador é imobilizado e por onde o efluente a ser tratado escoo (Figuras 2.6 e 2.7) (BAHNEMANN *et al.*, 1993 e 1994).

Suas principais vantagens são: (i) aproveitamento da radiação global, (ii) alta eficiência óptica, (iii) efetiva transferência de oxigênio atmosférico para a lâmina d'água, (iv) não há necessidade de separação do TiO_2 , (v) construção simples e (vi) baixo custo. As principais desvantagens desta configuração são: (i) possível limitação de transferência de massa por se tratar de fluxo laminar, (ii) vaporização de componentes voláteis e (iii) uma grande área é requerida para o tratamento de grandes volumes de água (van WELL; DILLERT e BAHNEMANN, 1997, GOSLICH; DILLERT e BAHNEMANN, 1997).

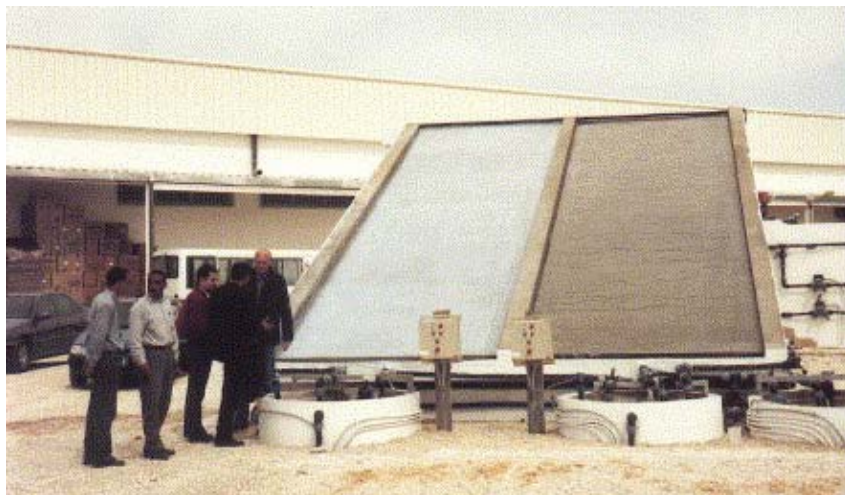


Figura 2.6: Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois reatores do tipo placa plana. Fonte: Adaptado de Bahnemann, 2004.



Figura 2.7: Instalação experimental de um reator de placa plana na Plataforma Solar de Almería na Espanha. Fonte: Adaptado de Bahnemann, 2004.

Reator cilíndrico parabólico composto

São coletores estáticos com superfície reflexiva (geralmente alumínio polido) em que praticamente toda a radiação UV que chega à área de cobertura do coletor (direta e difusa) é refletida para o reator, iluminando a parte inferior do tubo em virtude da forma da superfície refletora (Figura 2.8). Esses reatores constituem uma das melhores opções para os processos fotocatalíticos com luz solar, pois reúnem as vantagens dos reatores cilíndricos parabólicos e sem concentração de luz (GÁLVEZ *et al.*, 2001b). Algumas instalações são apresentadas na Figura 2.9.

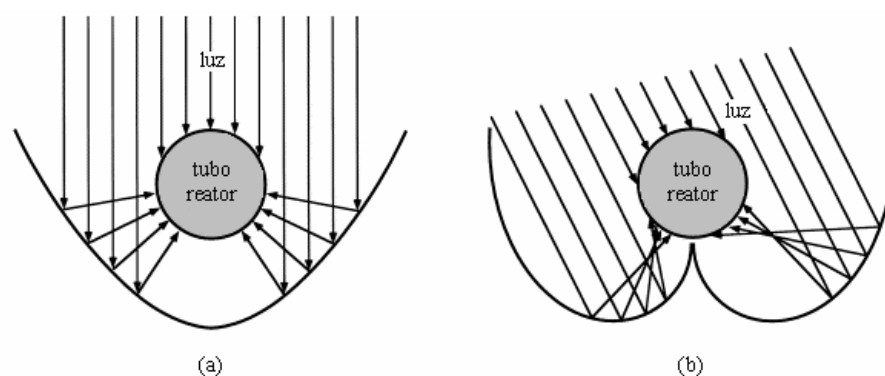


Figura 2.8: Reflexão solar. (a) em um coletor cilíndrico parabólico, (b) em um coletor cilíndrico parabólico composto. Fonte: Adaptado de Alfano *et al.*, 2000.

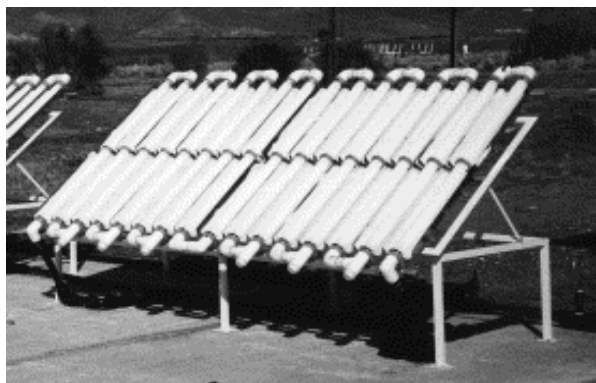


Figura 2.9: Coletor cilíndrico parabólico composto instalado na Plataforma Solar de Almería na Espanha. Fonte: Alfano *et al.*, 2000.

2.4.5 Reator de leito fluidizado

Estes reatores envolvem o contato entre as três fases: sólido, líquido e gás, tendo grande importância na aplicação industrial, devido, principalmente, à simplicidade, ao baixo custo de operação e à flexibilidade no tempo de residência. Suas vantagens são: (i) grande contato entre as fases; (ii) alto grau de mistura, resultando em uma operação isotérmica; (iii) altos valores de área interfacial efetiva, possibilitando a obtenção dos coeficientes globais de transferência de massa; (iv) grande capacidade calorífica do líquido, com altos coeficientes de transferência de calor, o que facilita o controle da temperatura; (v) o catalisador pode ser adicionado ou retirado continuamente sem problemas de erosão; (vi) o efeito de amortecimento do líquido reduz a abrasão das partículas (LEE *et al.*, 2003). Aplicações para tratamento de efluentes e processos bioquímicos são comumente encontrados.

Kanki *et al.*, (2005), estudaram a degradação de fenóis usando dois tipos de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado, um com fonte de radiação UV (254 nm) no interior do reator e outro com fonte de radiação (365 nm) no exterior do reator imitando a luz solar. O catalisador foi preparado depositando finas camadas de TiO_2 sobre partículas cerâmicas porosas com densidade próxima a unidade, podendo ser suspensas facilmente em água, formando assim o leito fluidizado. A fluidização ocorre através da aeração por uma canalização de ar localizada no fundo do reator, como mostrado na Figura 2.10.

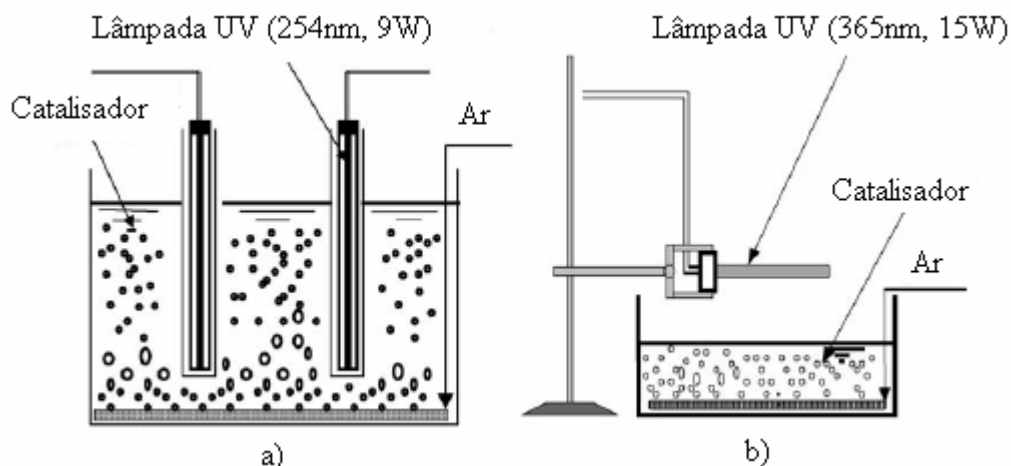


Figura 2.10: Esquema de um reator fotocatalítico de leito fluidizado: a) com radiação UV interna, b) com radiação externa. Fonte: Adaptado de Kanki *et al.*, 2005).

2.5 Algumas informações sobre o estireno

O estireno é um hidrocarboneto monoaromático, conhecido também por vinilbenzeno, vinilbenzol, etenilbenzeno, feniletileno, estireno monômero. O estireno tem uma massa molecular de $104,16 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular de C_8H_8 . É um líquido com aparência entre incolor e amarelo, e com um odor forte, doce e penetrante. É um líquido oleoso com ponto de ebulição em 145°C , ligeiramente solúvel em água, mas solúvel em álcool, éter ou acetona (ATSDR).

O método padrão de análise de estireno é a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID) ou detector de captura de elétrons (limite de detecção, 10 – 20 ppt) (DANN, 1991).

A primeira etapa da sua produção industrial é a conversão catalítica de benzeno com etileno para formação do etilbenzeno. O estireno é produzido a partir do etilbenzeno usando dois métodos. No método mais comum, o etilbenzeno é desidrogenado usando o vapor e um catalizador de óxido de ferro/zinco/magnésio e o estireno resultante é purificado sob uma destilação à vácuo. O segundo método envolve a oxidação do etilbenzeno a hidroperóxido de etilbenzeno, que reage com o propileno para produzir óxido de propileno e metil fenil carbinol. Usando um catalisador ácido, o carbinol é desidratado para produzir o estireno (MILLER; NEWHOOK e POOLE, 1994, EU, 2002).

O estireno é um dos monômeros mais importantes produzidos pela indústria química. O monômero de estireno é um componente básico da indústria dos plásticos, pois polimeriza

por todos os métodos comuns usados na tecnologia de plásticos, produzindo uma grande variedade de polímeros e copolímeros. Os produtos mais importantes são o poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), latex de butadieno estireno (SBL), copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN), resinas acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), e copolímero do estireno-estireno-butadieno (SBR, borracha sintética) (MILLER; NEWHOOK e POOLE, 1994). O estireno é usado em materiais espumosos, ceras, pneus de automóveis, plásticos, vernizes, adesivos e produtos de borracha sintética.

O estireno pode estar presente no ambiente como resultado direto do lançamento de efluentes industriais ou lixiviação de monômeros residuais de polímeros. Estima-se que 30% do estireno presente no ambiente tem origem nos motores de veículos, 40% de compósitos e indústrias e 30% de outras fontes (CERHR, 2005).

A exposição ao líquido e aos vapores deste monômero pode causar desde náuseas, vertigens até falta de coordenação, perda da consciência e dificuldade de concentração. O estireno é classificado como mutagênico e, assim, potencialmente carcinogênico. O estireno é prontamente absorvido pela pele e pelo sistema respiratório e pode causar parada respiratória ou cardiovascular (BASF). A Tabela 2.2 mostra a relação entre a concentração de estireno e os efeitos causados no organismo humano.

Tabela 2.4: Relação concentração-efeitos causados pelo estireno.

Concentração de Estireno	Efeitos
0,017 – 1,9 ppm	Percepção inicial do odor
50 ppm	Dor de cabeça, fadiga e dificuldade de concentração
100 ppm	Irritação moderada dos olhos e garganta
400 – 500 ppm	Irritação moderada, mas tolerável
800 ppm	Irritação imediata dos olhos e garganta, aumento da secreção nasal, sonolência e vertigem.
2500 ppm	Perigo de vida em 8 horas
10000 ppm	Perigo de vida em 20 a 30 minutos

Os principais processos para a conversão do estireno, quando este se encontra no meio ambiente, incluem fotooxidação, volatilização e biotransformação. Durante a fotooxidação, radicais hidroxila e ozônio degradam o estireno na atmosfera. Seu tempo de meia-vida no ar é

bastante curto, de 3,5 a 9 horas (ALEXANDER, 1990). Porém, em água, o tempo de meia-vida é de 5 dias (PRICE; WASSY e CONWAY, 1974).

2.5.1 Fotocatálise heterogênea de estireno

Embora tenha sido realizada uma busca exaustiva na literatura (jornais, revistas, base de dados, banco de patentes), não foi encontrada informação sobre a degradação fotocatalítica de estireno em fase aquosa. Especificamente sobre a cinética desta reação não há relatos.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Este capítulo é dedicado à descrição da metodologia e dos meios materiais utilizados no presente trabalho, com o objetivo de permitir uma melhor compreensão e a reprodução dos experimentos realizados.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reatores – LARET – no Departamento de Engenharia Química – DEQUI – da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

3.1 Materiais

O catalisador usado foi o dióxido de titânio (TiO_2) P-25 fornecido pela empresa Degussa e utilizado sem tratamento prévio em todos os experimentos. A ampla utilização desse catalisador em pesquisas relacionadas com a fotocatalise foi discutida no capítulo anterior. As propriedades físico-químicas desse catalisador estão listadas na Tabela 3.1.

O estireno (C_8H_8 e massa molar $104,15 \text{ g mol}^{-1}$) utilizado nos experimentos é de grau técnico (líquido incolor com pureza de 99%), cedido gentilmente pela empresa Innova Petroquímica, cuja estrutura pode ser observada na 3.1.

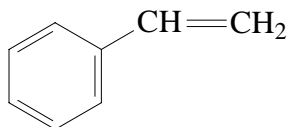


Figura 3.1: Estrutura molecular do estireno.

O benzaldeído (C_7H_6O e massa molar $106,13 \text{ g mol}^{-1}$) utilizado para a obtenção da curva analítica é de grau P.A. com 99,5 % de pureza, da marca Vetec, cuja estrutura pode ser observada na Figura 3.2.

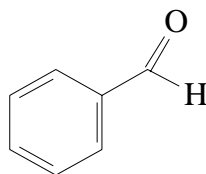


Figura 3.2: Estrutura molecular do benzaldeído.

Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio.

Propriedade	TiO ₂ – Degussa P-25
Estado físico	Pó branco
Composição (%)	≅ 70% anátase, 30% rutilo
Densidade (g L ⁻¹)	130
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	50 (35-65)
Tamanho médio da partícula (nm)	21
pH em solução aquosa	3,5 – 4,5
Composição (%)	
TiO ₂	≥ 99,50
Al ₂ O ₃	≤ 0,300
SiO ₂	≤ 0,200
Fe ₂ O ₃	≤ 0,010
HCl	≤ 0,050
Umidade (%)	≤ 1,5
Perda da ignição (%) (2 horas a 1000°C baseado no material seco por 2 horas a 105°C)	≤ 2,5

FONTE: Degussa-Hüls AG, 2000 (Boletim de análise)

Os valores do pH da solução sintética foram controlados e ajustados com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio com grau P.A. com pureza de 99,5%, da marca Dinâmica.

O diclorometano utilizado nas extrações é de grau P.A. com 99,5% de pureza, da marca Dinâmica.

Toda a água usada na preparação das soluções e na limpeza final da vidraria foi previamente destilada em um Destilador Permutation.

3.2 Equipamentos

Como o objetivo do trabalho foi avaliar a cinética da degradação de estireno e o efeito de variáveis típicas de operação decidiu-se utilizar um reator em batelada, com o catalisador em suspensão. Esse reator foi feito de vidro, em forma cilíndrica com uma altura e um diâmetro interno de 13 e 10 cm, respectivamente, resultando em um volume útil de 1.000 mL sendo provido de camisa para a circulação de água.

O reator possui um suporte para a colocação da lâmpada. A posição do suporte em relação ao reator foi fixada de maneira que a distância entre a lâmpada e a superfície da solução fosse de 2 cm, sem variação de um experimento para outro.

No suporte foi fixada uma cobertura, em forma de “saiote”, feita de folha de alumínio. A cobertura teve por finalidade isolar o reator da luz externa, bem como evitar a emissão de radiação UV para o exterior. As laterais e o fundo do reator também foram recobertas com lâmina de alumínio, para evitar entrada de luz externa e perda de calor da água que circulava pela camisa do reator.

A temperatura do meio reacional foi medida por um termopar tipo K, acoplado a um mostrador digital, fixo ao reator e imerso até a metade da altura ocupada pelo líquido no reator.

A água que circulava pela camisa do reator era mantida à temperatura constante usando-se um banho termostático (Thermo Scientific, modelo HAAKE DC30 W46) com um volume de 40 litros, com controle automático da temperatura.

A agitação foi mantida constante, por meio de uma barra magnética e de um agitador magnético. No intuito de evitar a transferência de massa de estireno para o meio externo, o reator foi coberto com filme PVC. Um esquema do reator pode ser visto na Figura 3.3

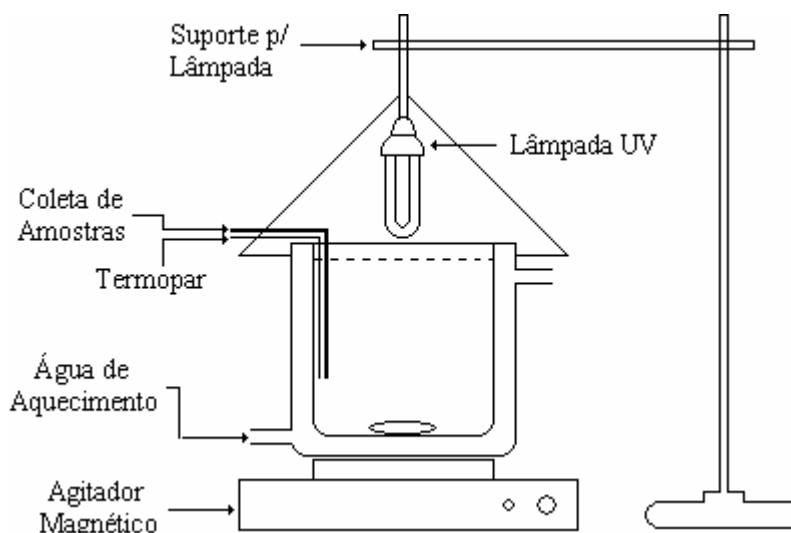


Figura 3.3: Diagrama esquemático do reator fotocatalítico.

3.3 Fonte de radiação UV

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de lâmpadas. Nos experimentos para determinação dos dados cinéticos, foram usadas lâmpadas de luz negra com potência de 28 W, das marcas: Trilux G-Light e Ecolume, que emitem radiação na faixa do UV-próximo, entre 295 e 435 nm. Lâmpadas de mercúrio de baixa pressão de 125W (PHILIPS HPL-N), foram utilizadas somente nos ensaios de degradação do intermediário da reação.

3.4 Metodologias analíticas

3.4.1 Erro experimental

Para se obter dados confiáveis é necessário levar em conta os erros experimentais, devido a sua importância na análise dos resultados. Para levantar esses erros, foi realizado um conjunto de seis reações, em condições idênticas (concentração de catalisador: $0,33 \text{ g L}^{-1}$, pH 6,25, temperatura 30°C e concentração inicial de estireno em torno de 24 mg L^{-1}).

3.4.2 Medida de pH

O pH do meio reacional foi medido potenciometricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro (Analion PM 602 Plus de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 6,8 e 4,0, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

3.4.3 Fluxo radiante da fonte UV

O fluxo radiante das lâmpadas UV utilizadas neste trabalho (lâmpadas de 28W e 125W) foi determinado por um radiômetro digital modelo EW-09811-50 (série) da marca Cole-Parmer Instruments Co.. O aparelho está calibrado para o comprimento de onda de 365 nm, apresentando uma abertura de leitura de 12 ± 2 nm e um erro de $\pm 5\%$.

3.4.4 Espectrofotometria no UV

As medidas de absorvância e transmitância, das soluções e do filme de PVC, foram realizadas em um espectrofotômetro de duplo feixe da marca VARIAN e modelo Carry 300®, localizado na Central Analítica do PPGEQ/UFRGS. As cubetas utilizadas foram de quartzo, sempre com um caminho óptico de 1 cm.

3.4.5 Cromatografia gasosa

A degradação do estireno foi acompanhada através do monitoramento da sua concentração no meio reacional, utilizando um cromatógrafo a gás (Perkin Elmer, modelo Auto System XL), com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar (Megabore Elite-1 apolar) com 30 metros de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 1,5 μ m de espessura de fase estacionária (dimethylpolysiloxane), localizado na Central Analítica do PPGEQ/UFRGS. Foi utilizado hélio como gás de arraste e ar sintético e hidrogênio para alimentação do FID.

3.4.6 Espectrometria de massa

A identificação de compostos intermediários da reação foi realizada em um cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 6890) acoplado a um detector seletivo de massas (Agilent, modelo 5973), localizado no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química/UFRGS. Foi usada uma coluna HP-5MS, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de fase estacionária. O equipamento foi operado no modo SCAN varrendo fragmentos de 45 a 500 unidades de massa atômica. A temperatura da coluna foi de 70°C.

3.4.7 Carbono orgânico total (COT)

Para avaliar a degradação dos compostos orgânicos em solução foi realizada a técnica de medição do teor de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono semi-

automático StarTOC modelo Benchtop TOC (Star Instruments, Inc.), localizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS. Esse método é baseado na oxidação da amostra seguida pela quantificação do CO₂ por um detector.

3.4.8 Oxigênio dissolvido

Para evitar a perda de estireno para o ambiente, devido a transferência de massa, em cada experimento o reator foi vedado com filme de PVC. Sendo assim, não foi feita a adição de oxigênio no meio reacional durante a reação.

Para avaliar a quantidade de oxigênio disponível para a reação, a medição do oxigênio dissolvido na solução durante o experimento, foi realizada em um Fermentador Biostat® (B. Braun Biotech International), com eletrodo polarográfico para detecção de oxigênio dissolvido.

3.5 Procedimento experimental

Os seguintes passos experimentais foram seguidos durante os experimentos de fotodegradação.

3.5.1 Preparo das soluções

As soluções sintéticas foram preparadas pela diluição dos contaminantes em água destilada com concentrações adequadas para cada experimento. O pH foi ajustado, quando necessário, usando soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. As soluções de estireno foram preparadas em balões volumétricos de 1L e mantidas sob agitação magnética vigorosa para promover uma completa homogeneização por, pelo menos, 8 h.

3.5.2 Reação

O catalisador foi adicionado ao reator, na seqüência foi adicionada a solução de estireno e o reator fechado com o filme de PVC e mantido operando no escuro (sem a irradiação UV). O reator atingiu uma temperatura de equilíbrio de $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durante a fase no escuro, que durou 40 min para que o equilíbrio referente à adsorção das moléculas orgânicas pelo catalisador fosse atingido. Após atingir o equilíbrio de adsorção, a lâmpada foi ligada, iniciando assim, o período de fotoreação. Os experimentos foram realizados sob agitação e a temperatura foi mantida constante. O volume reacional foi de 900 mL. No final

do experimento a lâmpada foi desligada e o reator lavado manualmente com água limpa e enxaguado com água destilada.

3.5.3 Estabilização da lâmpada

Antes de cada ensaio, a lâmpada foi pré-aquecida por 30 min para obter uma intensidade de luz constante. O tempo necessário para estabilização da lâmpada foi determinado usando o radiômetro digital.

3.5.4 Coleta e conservação de amostras

As amostras foram coletadas através de um sistema composto por seringa e catéter. O catéter foi fixado ao termopar, de maneira que as amostras fossem coletadas na metade da altura do nível da solução no reator. O procedimento foi o seguinte: sucção e injeção de amostra (três vezes) para ambientar a linha; coleta da amostra. Alíquotas de 2 mL foram coletadas com 0, 15, 30, 60, 90 min de reação, algumas reações foram realizadas num período de 300 min. As reações de degradação de benzaldeído foram realizadas num período de 120 min.

Após serem coletadas, as amostras foram colocadas em frascos (*ependorfs*), devidamente vedados para evitar perdas devido à evaporação. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente, até o momento de serem analisadas.

3.5.5 Centrifugação das amostras

As amostras coletadas durante a reação foram centrifugadas a uma velocidade de 4000 rpm por 10 min, com o objetivo de separar o catalisador em suspensão, para posterior análise em cromatógrafo gasoso. Para a centrifugação foi utilizada uma centrífuga da marca CENTRIBIO modelo TDL80-2B, com velocidade máxima de operação de 4000 rpm.

3.5.6 Análise das amostras

Após a centrifugação das amostras as mesmas foram analisadas por cromatografia gasosa. Alíquotas de 1 μL foram injetadas manualmente, usando uma micro seringa cromatográfica do modelo Hamilton, através de um septo de silicone. As condições de operação do equipamento foram as seguintes: temperatura do injetor (180°C), temperatura do detector (180°C), temperatura do forno (120°C), gás de arraste com vazão 4 mL min^{-1} , o tempo de retenção na coluna de 6 min e modo de injeção splitless. Neste instrumento, os

componentes de uma amostra são separados por seus diferentes pontos de ebulição e afinidade com a fase estacionária da coluna. Foi usado hélio para transportar a amostra através da coluna capilar apolar. A temperatura do forno foi mantida constante.

A detecção das moléculas orgânicas foi realizada por um detector de ionização de chama (FID). Após a separação dos analitos na coluna capilar, os mesmos foram eluídos e detectados pelo detector. Os dados foram analisados por meio de software TurboChrom (Perkin-Elmer) que por integração fornece a área relativa a cada pico eluído. A resposta do FID foi plotada e a amostra foi quantificada pela área resultante sob o pico.

3.6 Testes preliminares

Antes de serem iniciados os ensaios referentes à cinética de degradação fotocatalítica do estireno, foram necessários realizar vários experimentos preliminares, os quais passam a ser relatados.

3.6.1 Espectro de absorção molecular do estireno

As medidas de absorbância referentes à absorção molecular do estireno, foram realizadas no espectrofotômetro de duplo feixe do modelo Carry 300®. As cubetas utilizadas foram de quartzo, sempre com um caminho óptico de 1 cm. Para todas as medidas foi feita uma leitura em “branco”, onde a cubeta foi carregada com água deionizada. A concentração das soluções analisadas foi mantida em 25 mg L⁻¹. As medidas de absorbância foram feitas na região do espectro com comprimentos de onda entre 200 e 700 nm.

3.6.2 Validação do método analítico cromatográfico

A validação do método foi realizada usando-se uma curva de calibração e pela determinação de valores de limite de detecção, limite de quantificação e linearidade.

Curva analítica

Para quantificar a concentração do estireno nas amostras, foi montada uma curva analítica, que é a relação entre sinais – no caso a área do pico cromatográfico – e a concentração do analito a ser quantificado. Para obter a curva analítica foi preparado um conjunto de sete soluções padrões de estireno: 1,0; 5,4; 10,8; 14,4; 22,5; 36,0 e 49,6 mg L⁻¹, em água.

Foram realizadas corridas cromatográficas para obter a relação entre as concentrações do analito e as áreas dos picos e uma regressão linear foi feita para obter a equação da curva analítica, isto é, a relação funcional entre áreas e concentrações. Quatro injeções, no mínimo, foram efetuadas de cada uma das soluções padrões de estireno e utilizada a média aritmética dos resultados. Nos casos em que os valores para as réplicas diferiam em mais de 5%, as análises foram repetidas.

Para a quantificação do benzaldeído, intermediário da reação, a metodologia de análise adotada foi a mesma do estireno. Para obter a curva analítica foi preparado um conjunto de cinco soluções padrões de benzaldeído: 1,0; 5,2; 10,4; 15,6 e 26,0 mg L⁻¹, em água.

Limites de detecção e quantificação

Para se determinar estes limites tomou-se uma alíquota de solução padrão e fez-se a análise da amostra. Esta amostra sofreu diluições sucessivas, de 10 vezes cada, até o desaparecimento do pico característico de estireno. A última diluição onde se pode identificar o pico característico foi considerada o limite de detecção. O limite de quantificação foi estipulado como 3 vezes maior que o limite de detecção.

Linearidade

O estudo da linearidade do método foi realizado com o objetivo de estabelecer o intervalo de concentração de estireno, no qual a intensidade de resposta do detector (FID) é diretamente proporcional à concentração nas amostras analisadas.

A avaliação da linearidade foi estabelecida através da análise do coeficiente de linearidade (R^2) da curva de calibração. A curva de calibração para a análise cromatográfica usando o FID mostrou uma relação linear entre a concentração do estireno (mg L⁻¹) e a área do pico (u.a.).

3.6.3 Influência do filme de PVC

Com o objetivo de evitar a perda de estireno para o ambiente era necessário vedar o reator com um filme de PVC. Sendo assim, foi necessário avaliar a influência do filme na variação da radiação incidente na superfície do reator.

A influência da presença do filme de PVC foi verificada no espectrofotômetro onde foi medida a transmitância do filme.

3.6.4 Perda de estireno para o ambiente

Apesar de o reator, em todos os ensaios, ter sido vedado com filme de PVC, foi necessário avaliar a quantidade de estireno perdida para o ambiente, nas condições de trabalho. Com este objetivo, foram realizados cinco testes sem a utilização de TiO_2 e luz UV. O reator foi mantido nas condições normais de operação (T, pH, rpm). Observou-se que a perda de estireno para o meio ambiente é reprodutível, com erro relativo percentual de **12,8%**.

3.6.5 Adsorção de estireno

Foram realizados testes para se determinar o tempo mínimo de contato entre o estireno e o catalisador para que fosse atingido o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção de estireno. Esse teste é importante para garantir que, ao ser iniciada a reação, através do acionamento da lâmpada, esteja-se acompanhando o desaparecimento do estireno por degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção.

Os experimentos de adsorção foram feitos com soluções de estireno para diferentes valores de pH. As soluções aquosas de estireno foram colocadas em contato com $0,55\text{g L}^{-1}$ de TiO_2 , por 90 min a 30°C , usando o reator batelada com agitação magnética. Foi coletada uma amostra da solução antes da adição do catalisador para determinação da concentração inicial. Na seqüência, foram coletadas amostras em determinados períodos de tempo. Para evitar a fotoreação do TiO_2 , as soluções foram mantidas no escuro durante os experimentos. Após a coleta, as amostras foram centrifugadas para separar o catalisador. A concentração de estireno nas amostras foi determinada por cromatografia gasosa. A quantidade de estireno adsorvido sobre a superfície do catalisador foi calculada por balanço de massa. O equilíbrio entre a adsorção e a dessorção de estireno foi obtido em 40 min.

O pH dos experimentos foi variado de 4,0 a 9,0, de ácido para básico. Todas as outras condições de operação permaneceram constantes: concentração do estireno, concentração do catalisador, temperatura e velocidade de agitação.

3.6.6 Experimentos cinéticos

Em um processo fotocatalítico ambos, TiO_2 e fonte de radiação, são necessários para que ocorra a reação de fotooxidação. Sendo assim, foram realizados experimentos nos quais a solução foi irradiada com e sem a presença de TiO_2 , onde foram avaliados a influência da fotólise e da fotocatalise na degradação do estireno.

Experimentos cinéticos de fotólise

Esses experimentos foram conduzidos no reator batelada no qual a solução de estireno foi agitada magneticamente, à temperatura de 30°C, sem a presença de catalisador e a pH natural da solução. As soluções sintéticas foram preparadas conforme procedimento relatado no item 3.5.1. O volume de solução utilizado foi de 900 mL, de modo a manter sempre a mesma distância entre a superfície do líquido e a lâmpada. As amostras eram retiradas em determinados intervalos de tempo e a concentração determinada. O tempo total de iluminação de todos os experimentos foi de 90 min. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada UV de 28W.

Experimentos cinéticos de fotocatalise

Para a realização dos ensaios cinéticos de fotocatalise foi utilizado o reator fotocatalítico descrito no item 3.2 Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada UV de 28W. As soluções sintéticas foram preparadas conforme procedimento relatado no item 3.5.1. Em todos os experimentos cinéticos, as soluções foram mantidas sob agitação magnética para promover uma completa homogeneização do catalisador em suspensão e manter o meio reacional saturado com oxigênio. A concentração do catalisador TiO₂ variou na faixa de 0,11 a 0,66 mg L⁻¹. Depois de determinados intervalos de tempo, alíquotas de 2 mL eram retiradas e centrifugadas para que a concentração dos contaminantes fosse determinada por cromatografia gasosa.

3.7 Cinética de degradação do estireno

A eficiência global do processo fotocatalítico depende de vários parâmetros. Nesse trabalho analisamos a influência da concentração do catalisador, concentração inicial do contaminante, pH do meio reacional e adição de oxidantes.

3.7.1 Detecção de intermediários

Para a detecção dos intermediários da reação, foi realizado um experimento conforme procedimento descrito nos itens 3.5.1 e 3.5.2 porém a reação foi interrompida após determinado tempo de reação e uma alíquota de 200 mL de solução foi coletada e centrifugada. Após a centrifugação a amostra foi colocada em um funil de separação, onde a fase orgânica foi extraída com 50mL de diclorometano. A fase orgânica extraída foi então

analisada em equipamento de cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (CG-MS), para identificação dos compostos.

3.7.2 Efeito da quantidade de catalisador

Para avaliar o efeito da concentração de catalisador do meio reacional sobre a taxa de degradação do estireno foram realizados experimentos com concentrações de 0,11, 0,22, 0,33, 0,44, 0,55 e 0,66 g L⁻¹ de catalisador, totalizando seis diferentes concentrações, com um mínimo de duas repetições, sendo os tempos de coleta de amostra os seguintes: 0, 15, 30, 60 e 90 minutos. A temperatura de operação foi de 30°C e o pH de 6,25.

3.7.3 Efeito do pH inicial do meio

Para avaliar o efeito do pH inicial do meio reacional sobre a taxa de degradação do estireno, foram realizados experimentos com quatro valores de pH: pH natural da solução de estireno (aproximadamente 6,25), 4,5, 7,5 e 9,0, a temperatura de operação foi de 30°C e a concentração de catalisador de 0,55 g L⁻¹. Sendo os tempos de coleta de amostra os seguintes: 0, 15, 30, 60 e 90 minutos.

3.7.4 Efeito da concentração inicial

Para avaliar o efeito da concentração inicial de estireno do meio reacional sobre a taxa de degradação, foram realizados experimentos com cinco concentrações diferentes: 15,3; 21,3; 26,1; 49,9 e 57,2 mg L⁻¹. A temperatura de operação foi de 30°C, a concentração de catalisador de 0,55 g L⁻¹ e o pH da solução de 6,25. Sendo os tempos de coleta de amostra os seguintes: 0, 15, 30, 60 e 90 minutos.

3.7.5 Efeito da adição de acceptor de elétrons

Para avaliar o efeito da adição de um acceptor de elétrons no meio reacional sobre a taxa de degradação do estireno, foram realizados experimentos adicionando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em cinco concentrações diferentes: 1,9; 3,9; 5,8; 7,7 e 9,7 mmol L⁻¹. A temperatura de operação foi de 30°C, a concentração de catalisador de 0,55 g L⁻¹ e o pH da solução de 6,25. Sendo os tempos de coleta de amostra os seguintes: 0, 15, 30, 60 e 90 minutos.

3.8 Balanço de carbono no sistema

Para realização do balanço de carbono no sistema, foi realizado um experimento conforme procedimento descrito nos itens 3.5.1 e 3.5.2. O tempo de reação foi de 300 min, onde foram coletadas duas amostras para cada tempo de coleta. Após a centrifugação, uma das amostras foi analisada no CG, sendo determinadas as concentrações de estireno e benzaldeído presentes no meio reacional. A segunda amostra foi examinada no analisador de carbono StarTOC, onde foi determinada a concentração de carbono orgânico total presente no meio reacional. O balanço de carbono foi realizado pela comparação entre o COT presente no meio reacional e o COT presente no estireno e no benzaldeído.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos durante o estudo da degradação fotocatalítica de estireno sob a ação de radiação UV na presença do catalisador TiO₂-P25. O apêndice A reúne todos os dados que deram origem aos gráficos apresentados neste capítulo.

4.1 Testes preliminares

Antes de serem iniciados os experimentos referentes à cinética de degradação fotocatalítica do estireno, foi necessário realizar vários experimentos preliminares, os quais serão relatados a seguir.

4.1.1 Erro experimental

O erro experimental foi calculado usando-se a Equação 4.1. Essa Equação fornece o erro relativo, que é a razão entre o desvio padrão experimental e a média amostral (NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2002).

$$e = \frac{\sqrt{s^2}}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i} \quad (4.1)$$

Nesta equação, s^2 é a variância amostral e \bar{x} é a média amostral. A Tabela 4.1 apresenta os dados dos experimentos e o erro relativo calculado. Nela pode-se observar que o erro relativo percentual máximo é de 10%, no último ponto.

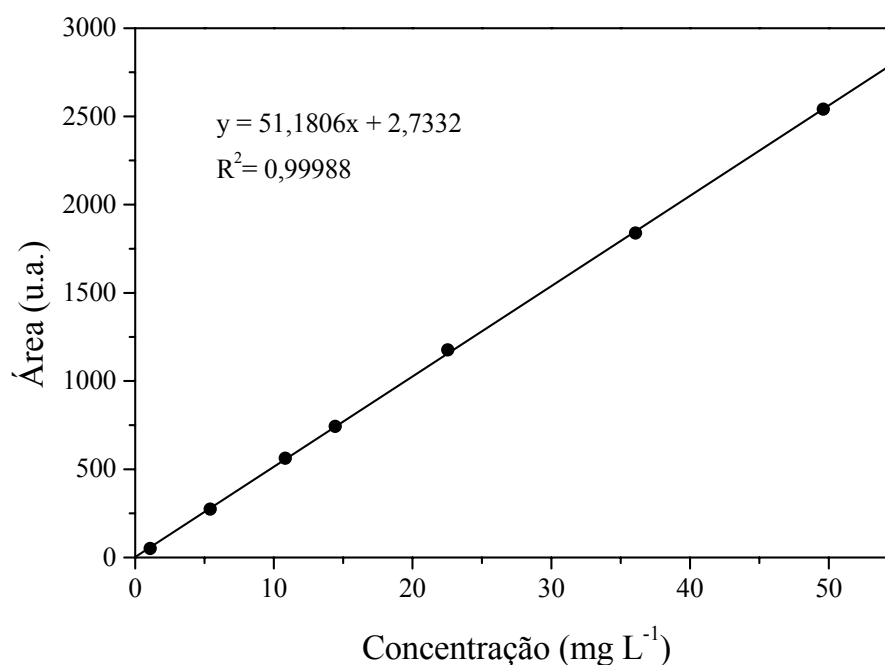
Tabela 4.1: Cálculo do erro experimental.

Tempo (min)	Exp – 1 $C_{A0}=26,51$ (mg L ⁻¹)	Exp – 2 $C_{A0}=25,99$ (mg L ⁻¹)	Exp – 3 $C_{A0}=22,17$ (mg L ⁻¹)	Exp – 4 $C_{A0}=25,15$ (mg L ⁻¹)	Exp – 5 $C_{A0}=21,70$ (mg L ⁻¹)	Exp – 6 $C_{A0}=23,52$ (mg L ⁻¹)	Média C_A/C_{A0}	Erro rel.
	C_A/C_{A0}	C_A/C_{A0}	C_A/C_{A0}	C_A/C_{A0}	C_A/C_{A0}	C_A/C_{A0}		
0	1	1	1	1	1	1	1	0
15	0,5582	0,5579	0,5379	0,5488	0,5316	0,5431	0,5462	0,02
30	0,3974	0,3970	0,3678	0,3920	0,3835	0,3718	0,3849	0,03
60	0,2259	0,2307	0,1845	0,2214	0,2126	0,1996	0,2124	0,08
90	0,1224	0,1189	0,0945	0,1029	0,1221	0,1156	0,1128	0,10

4.1.2 Validação do método analítico cromatográfico

Curvas de Calibração

As curvas de calibração para o estireno e para o benzaldeído, mostrando a equação da reta e seu coeficiente de correlação (R^2), estão ilustradas nas figuras 4.1 e 4.2. Cada um dos pontos destas curvas foi calculado a partir da média de, pelo menos, quatro áreas obtidas para a mesma solução padrão.

**Figura 4.1:** Curva de calibração para análise de estireno.

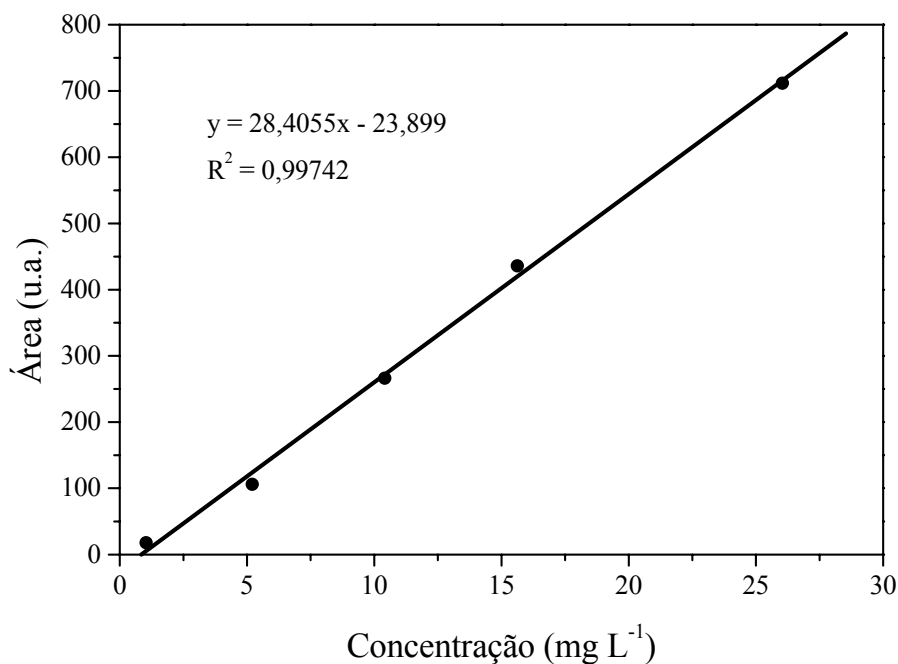


Figura 4.2: Curva de calibração para análise de benzaldeído.

As equações de retas encontradas e seus coeficientes de correlação estão de acordo com as especificações do EPA (1996). Nestas equações, “y” representa a área medida pelo cromatógrafo em unidades arbitrárias e “x” a concentração de estireno ou benzaldeído (mg L⁻¹). Houve linearidade no intervalo de 1,0 a 49,6 mg L⁻¹ de estireno e no intervalo de 1,0 a 26,0 mg L⁻¹ de benzaldeído.

Limite de detecção e quantificação para o estireno

Através da injeção no cromatógrafo de quantidades conhecidas de estireno sucessivamente menores, foi possível determinar seus limites de detecção e quantificação, os quais são mostrados na Tabela 4.2. Observou-se limite de detecção na faixa de parte por bilhão.

Tabela 4.2: Limites de detecção e quantificação para o estireno.

Estireno	
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	1 x 10 ⁻³
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	3 x 10 ⁻³

4.1.3 Influência do filme de PVC

Para avaliar a possível influência do filme de PVC na radiação incidente sobre a superfície do reator, o filme utilizado para vedar o reator foi analisado, sendo medida a sua transmitância. O resultado referente a este teste é apresentado na Figura 4.3. Observa-se que entre 300 e 450 nm a transmitância é praticamente independente do comprimento de onda. Observa-se também que para o comprimento de onda de 365, o filme reduz a transmitância em aproximadamente 12,9 %. Essa perda na radiação incidente sobre a superfície do reator, devido à absorção do filme de PVC, não chega a afetar significativamente a reação de fotodegradação do estireno.

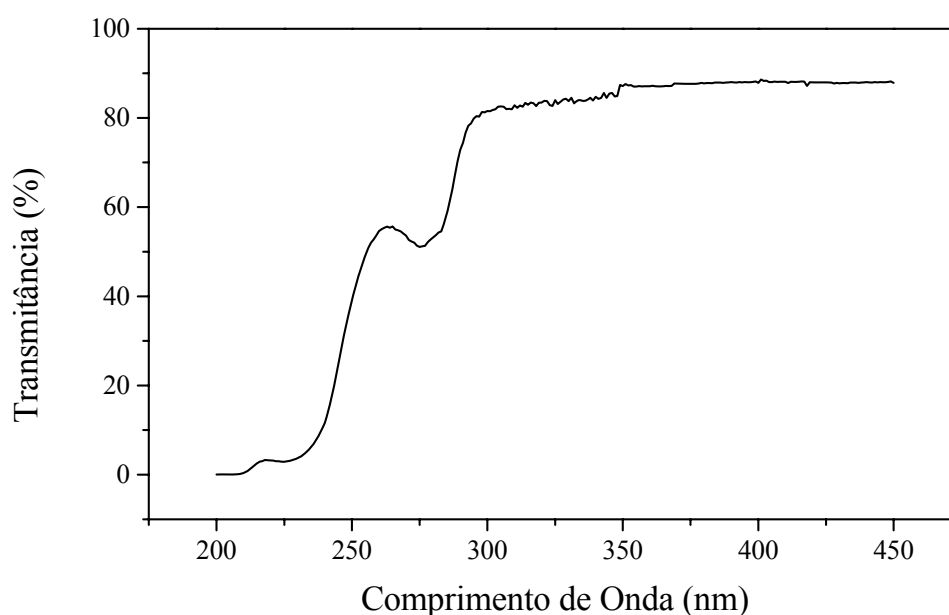


Figura 4.3: Transmitância do filme de PVC usado para vedar o reator.

4.1.4 Influência da fotólise e da perda de estireno para o ambiente

A fotólise de um composto químico ocorre quando este composto absorve radiação com energia suficiente para promover a dissociação desta molécula. Como a energia da radiação é dependente do comprimento de onda (λ), é necessário verificar a faixa de absorção molecular, no comprimento de onda utilizado, para avaliar se ocorrerá essa reação. Assim sendo, para cada composto orgânico estudado foi obtido um espectro de absorção molecular em uma faixa entre 200 e 700 nm. Os referidos espectros são apresentados nas figuras 4.4 e 4.5.

O espectro de absorção do estireno inicia em cerca de 300 nm e prossegue com um máximo em 228 nm, conforme a Figura 4.4, já o espectro de absorção do benzaldeído inicia em cerca de 310 nm e prossegue com um máximo em 248 nm, conforme a Figura 4.5.

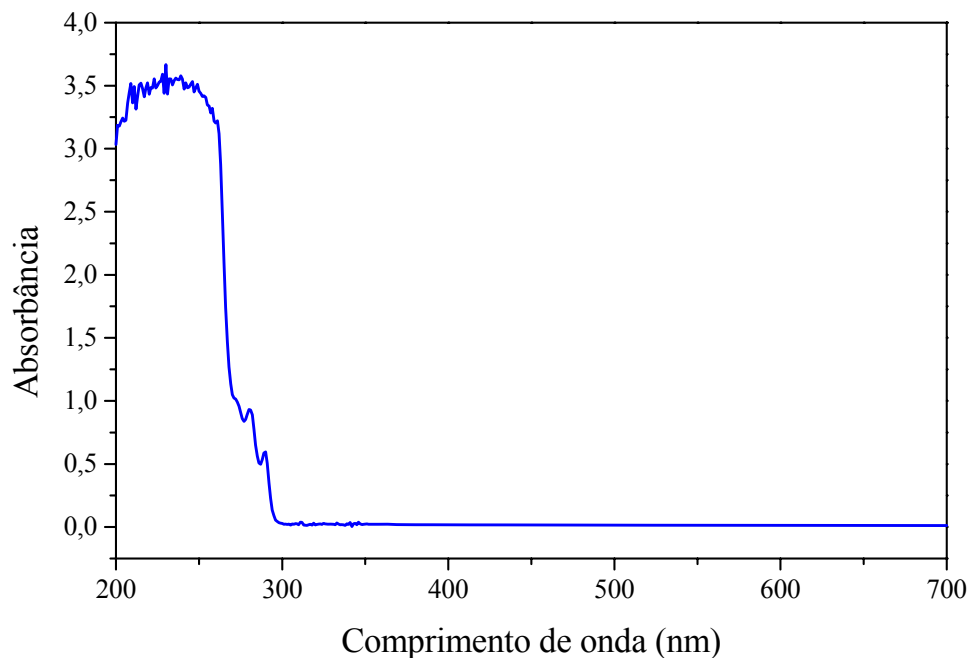


Figura 4.4: Espectro de absorção molecular do estireno.

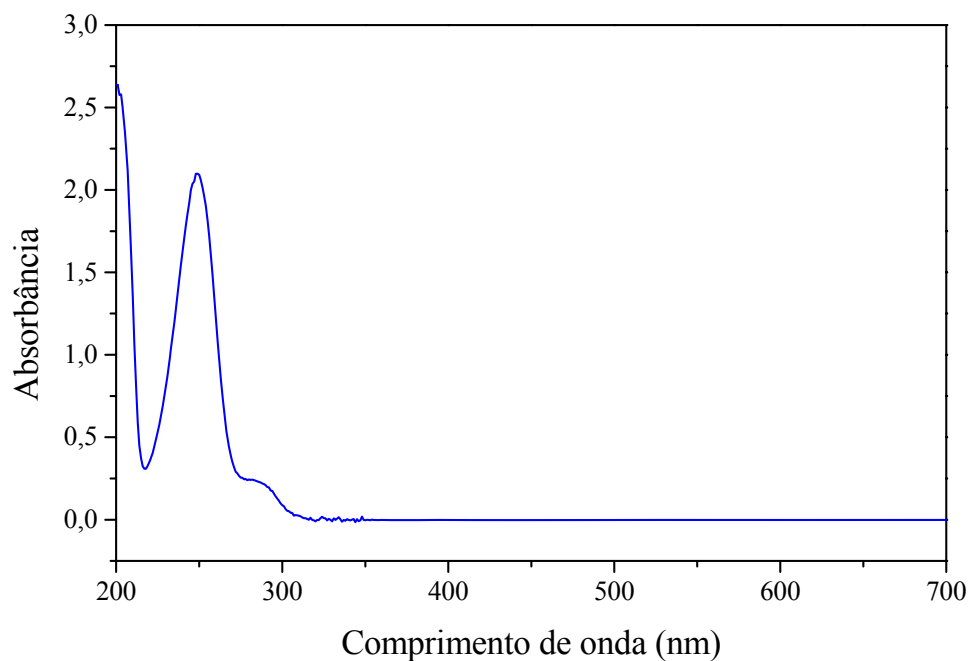


Figura 4.5: Espectro de absorção molecular do benzaldeído.

Mesmo com a presença do filme de PVC, a vedação do reator não é perfeita. Sendo assim, foi necessário avaliar a perda de estireno para o meio externo, durante os ensaios. Observou-se a remoção de 12,8 % de estireno devido à perda para o meio ambiente sendo este um fenômeno reprodutível.

A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos nos experimentos cinéticos de fotólise, fotocatalise e perda para o ambiente, mostrando o efeito da fotólise e da perda para o ambiente sobre a degradação fotocatalítica do estireno. Os dados sobre fotólise apresentados nesta figura, são valores líquidos, já tendo sido descontados, em cada ponto, a quantidade de estireno perdida para o ambiente. Os resultados mostram a remoção por fotólise de 2,95 % de estireno após 90 min de irradiação.

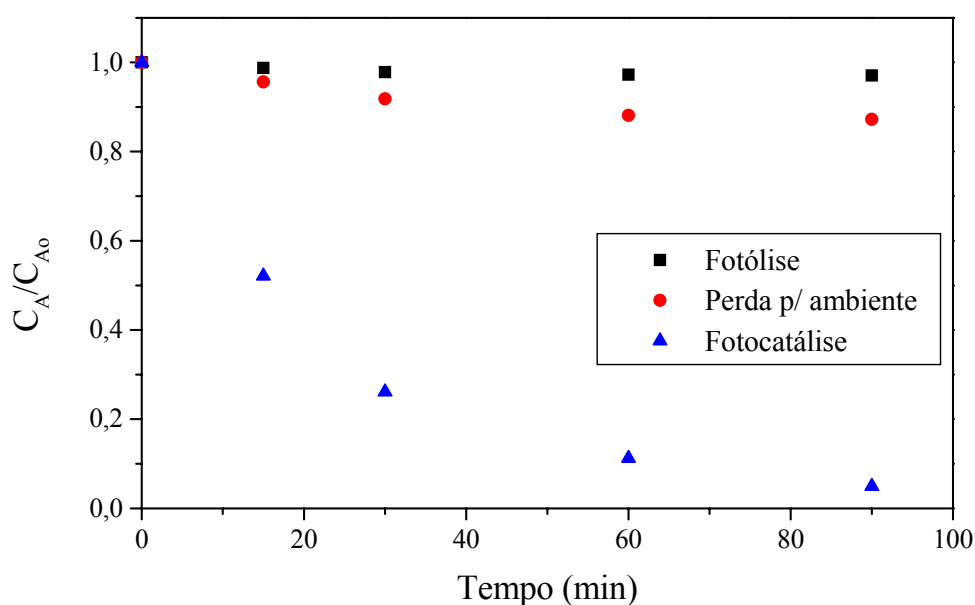


Figura 4.6: Concentração do estireno em função do tempo de irradiação. (Condições experimentais para a fotocatalise: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).

Como a lâmpada utilizada nos experimentos emite radiação nos comprimentos de onda entre 295 e 435 nm, passando por um máximo em 365 nm, conclui-se que não existe absorção significativa de radiação pelo estireno durante os experimentos, como mostrado na Figura 4.4. Na Figura 4.6 observa-se que a reação de fotólise não é significativa quando comparada a fotocatalise, podendo ser desconsiderada.

4.1.5 Adsorção de estireno

A adsorção é um fenômeno importante na determinação da velocidade de degradação fotocatalítica. O composto adsorvido na superfície das partículas do semicondutor atua como um doador de elétron, injetando-os para a banda de condução do semicondutor sob irradiação UV (SAUER *et al.*, 2002).

Os testes de adsorção na ausência de luz foram realizados para determinar o tempo mínimo de contato entre o estireno e o catalisador para que fosse atingido um equilíbrio entre a adsorção e a dessorção na superfície do catalisador, sob diferentes valores de pH. Esses testes são importantes para garantir que, ao ser iniciada a reação, com o acionamento da lâmpada, esteja-se acompanhando o desaparecimento do estireno através de sua degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção. Os resultados destes testes estão apresentados na Figura 4.7.

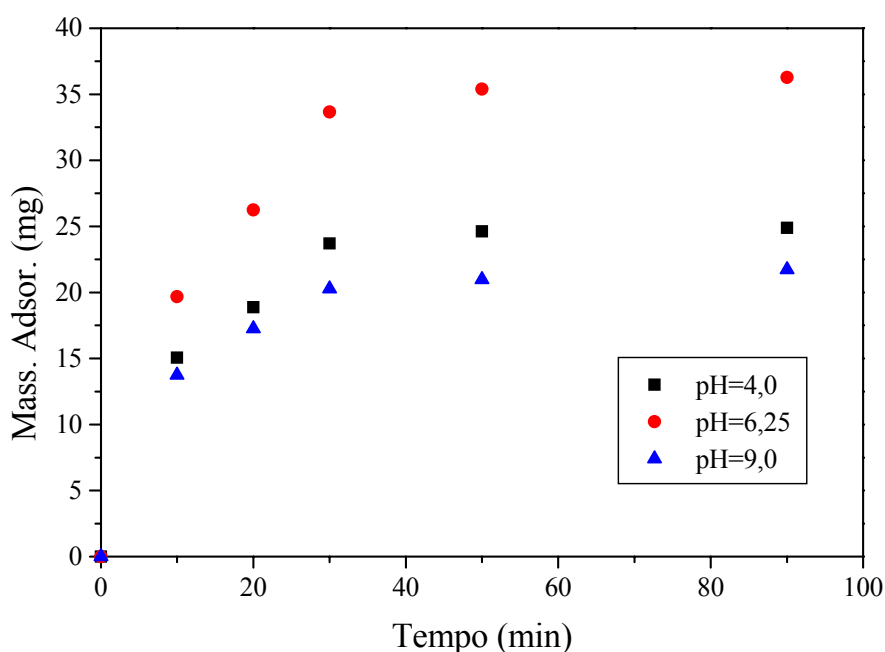


Figura 4.7: Adsorção de estireno sobre a superfície do TiO_2 em diferentes valores de pH. (Condições experimentais: $C_{A0} = 55,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

O estireno é adsorvido sobre a superfície do TiO_2 e o equilíbrio entre adsorção e dessorção é alcançado em 40 min, nos três valores de pH testados. Assim sendo, em todos os experimentos, a solução de estireno passou a ser mantida no escuro, sob agitação, por 40 min. Após este tempo, a concentração de equilíbrio da solução de estireno foi determinada e tomada como sendo a concentração inicial de estireno para a análise cinética.

Observa-se nesta Figura, além disso, que a quantidade de estireno adsorvida na superfície do catalisador depende do pH da solução. Neste caso, a máxima adsorção ocorreu em pH 6,25 (pH natural da solução).

4.1.6 Variações do oxigênio dissolvido e do pH durante a reação

Como comentado anteriormente, a presença do oxigênio é fundamental no processo fotocatalítico, pois atua na manutenção das cargas, impedindo a recombinação. Normalmente o oxigênio é injetado no reator através do borbulhamento contínuo de ar. No presente estudo, como o estireno é um composto volátil, era necessário vedar o reator e não havia entrada permanente de oxigênio.

Para avaliar a disponibilidade de oxigênio durante a reação, foram realizadas medidas do oxigênio dissolvido no meio reacional. Os resultados são apresentados na Figura 4.8, que mostra a variação do oxigênio dissolvido em função do tempo. O valor de 100% refere-se à condição de saturação da solução. Nesse gráfico também é apresentado o comportamento do pH no decorrer da reação.

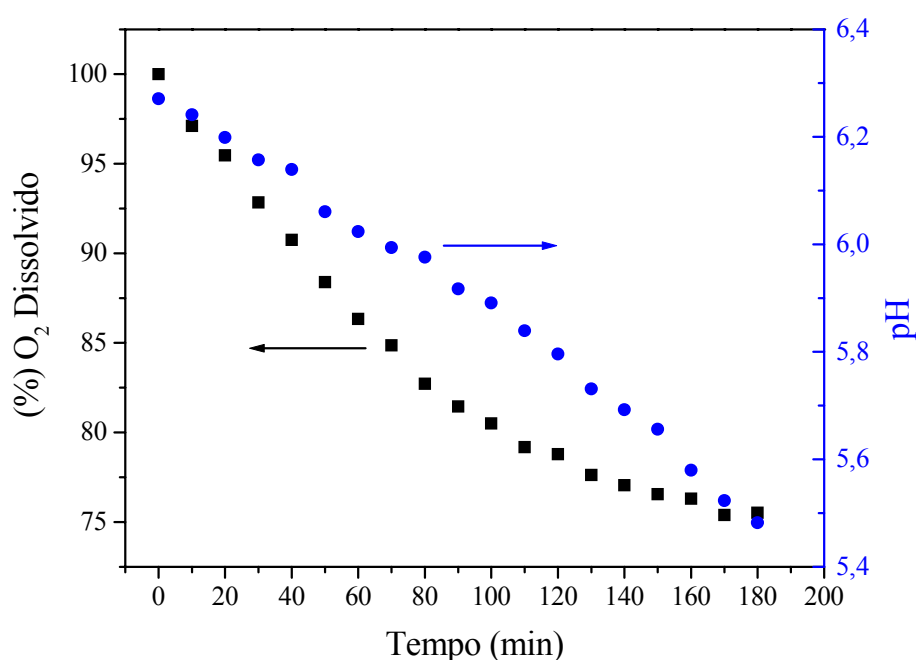


Figura 4.8: Variação do oxigênio dissolvido e do pH durante a reação. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).

Como pode ser observado na Figura 4.8, o oxigênio dissolvido está sendo consumido na manutenção de cargas do sistema. Nos primeiros 90 min de reação, tempo da grande

maioria dos ensaios, o consumo de oxigênio era de aproximadamente 18 %, o que não chega a comprometer a eficiência do processo não se fazendo necessária a injeção de oxigênio.

Também é possível observar na Figura 4.8 que o pH da solução varia de 6,2 a 5,5. A redução do valor do pH se deve, principalmente, a formação de CO_2 e cátions H^+ no meio reacional. Além disso, a formação de benzaldeído também leva à diminuição desta variável. O pH desempenha um papel importante na fotocatalise e este tema será discutido mais adiante, nesse capítulo.

4.1.7 Detecção de intermediários

As análises cromatográficas revelaram a formação de um novo composto durante a degradação fotocatalítica do estireno. Sendo assim, foi coletada uma amostra da solução teste, reagida no experimento, para identificação deste intermediário usando-se o CG-MS.

Os resultados do CG-MS revelaram a presença do benzaldeído como intermediário (Figura 4.9).

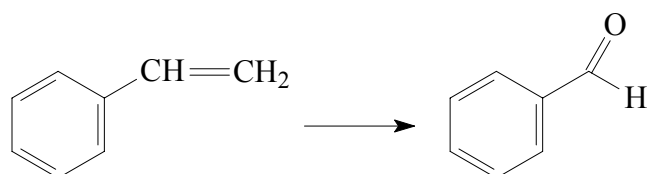


Figura 4.9: Formação de benzaldeído durante a degradação de estireno.

O estireno oferece principalmente duas possibilidades para o ataque do radical HO^\bullet : o anel e a dupla ligação na cadeia lateral. Essas reações envolvem a substituição eletrofílica no anel aromático ou substituição por radical livre na cadeia lateral (MORRISON e BOYD). A formação de benzaldeído como intermediário da degradação de estireno evidencia a preferência pelo ataque do radical HO^\bullet a cadeia lateral da molécula do estireno.

A Figura 4.10 apresenta um cromatograma onde pode ser visto o pico correspondente ao estireno para a concentração no tempo de reação igual a zero (antes do início da reação). A Figura 4.11 apresenta um cromatograma onde podem ser vistos os picos do estireno e do benzaldeído formado durante a reação.

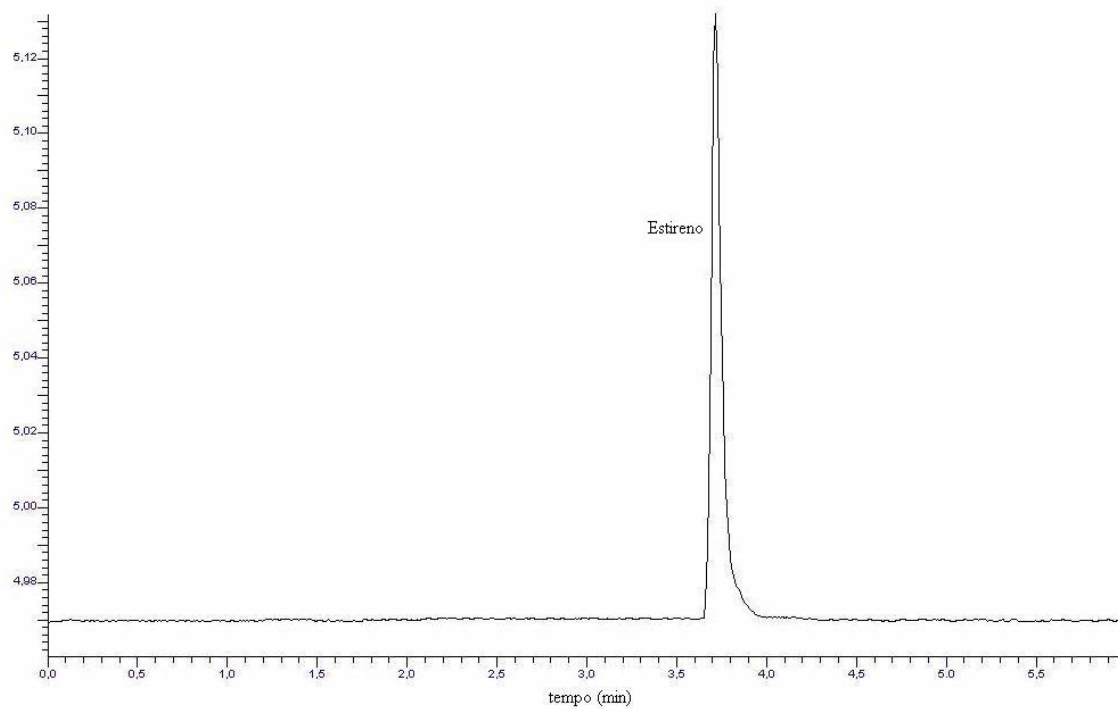


Figura 4.10: Cromatograma da mistura reacional no tempo zero (antes do início da reação). (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).

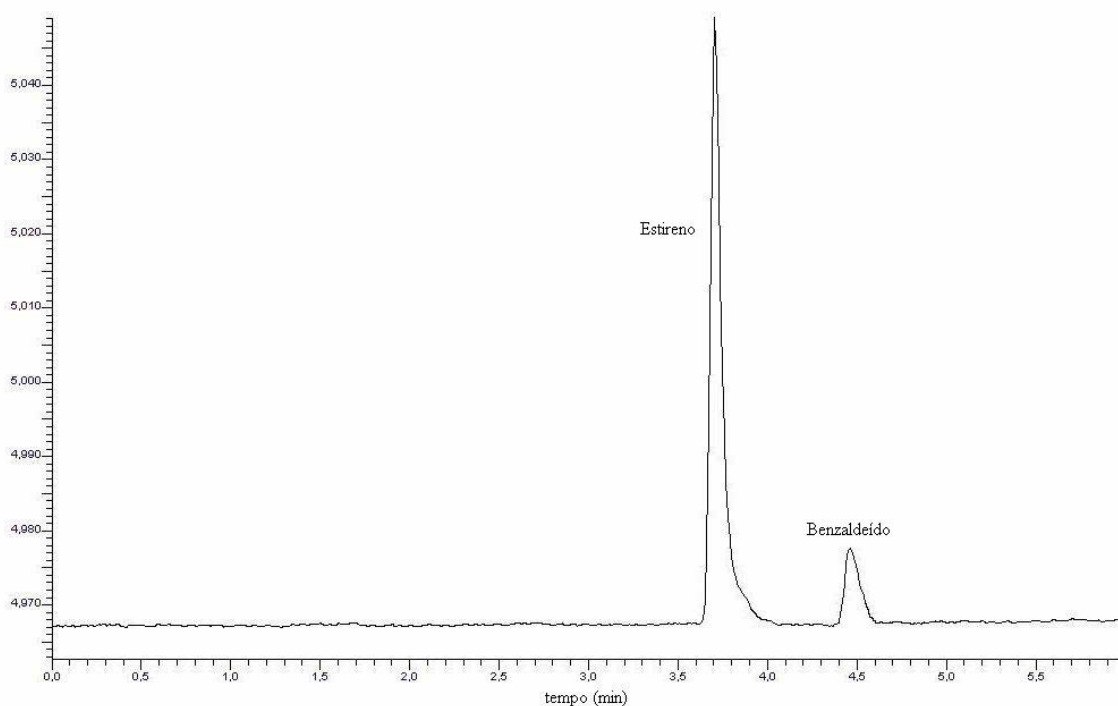


Figura 4.11: Cromatograma da mistura reacional após 30 min de reação. (Condições experimentais: $C_{A0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).

4.2 Cinética da degradação de estireno

4.2.1 Modelo simplificado

A variável usada para a avaliação da degradação dos efluentes sintéticos (soluções de estireno) foi a velocidade específica da reação de pseudoprimeira ordem, k_{ap} (min^{-1}). O valor de k_{ap} foi calculado como apresentado por Konstantinou e Albanis (2004):

$$\frac{dC}{dt} = kK C_A = k_{ap} C_A \quad (4.2)$$

integrado a Equação 4.2:

$$\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right) = k_{ap} t \quad (4.3)$$

Nestas equações “ C_A ” representa a concentração do estireno num tempo t qualquer, “ t ” o tempo em minutos e “ C_{Ao} ” é a concentração de estireno no instante zero. Com base nessa relação foram construídos gráficos de $\ln(C_{Ao}/C_A)$ versus tempo, onde o valor de k_{ap} é obtido através do coeficiente angular da reta. A veracidade da aproximação por uma cinética de pseudoprimeira ordem pode ser verificada pelo coeficiente de correlação destas retas.

Para os experimentos discutidos a seguir foi utilizada, como fonte de radiação, a lâmpada compacta de luz negra com potência de 28 W (da marca Trilux G-Light).

A Figura 4.12 apresenta o perfil de concentração do estireno no decorrer da reação de degradação. A variação de concentração alcançada em 90 min (23 mg L^{-1}) corresponde a uma degradação de 95,0 %, para uma concentração inicial medida de $24,2 \text{ mg L}^{-1}$. Nessa Figura, C_{Ao} representa a concentração inicial de estireno e C_A a sua concentração instantânea.

A linearização da curva da Figura 4.12 é apresentada na Figura 4.13, que relaciona o $\ln(C_{Ao}/C_A)$ com o tempo de reação. Nesse gráfico pode-se observar um coeficiente de correlação igual a 0,9860 e, com isso, a reação de degradação pode ser aproximada por uma cinética de pseudoprimeira ordem, quando a concentração inicial de estireno está ao redor de 25 mg L^{-1} .

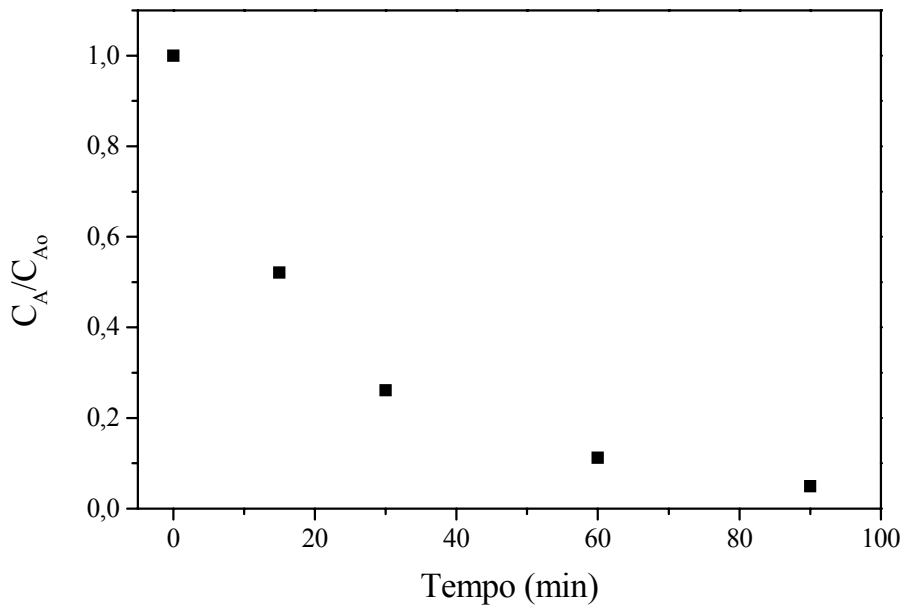


Figura 4.12: Perfil de concentração do estireno com o tempo no sistema com reator fotocatalítico. (Condições experimentais: $C_{A_0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).

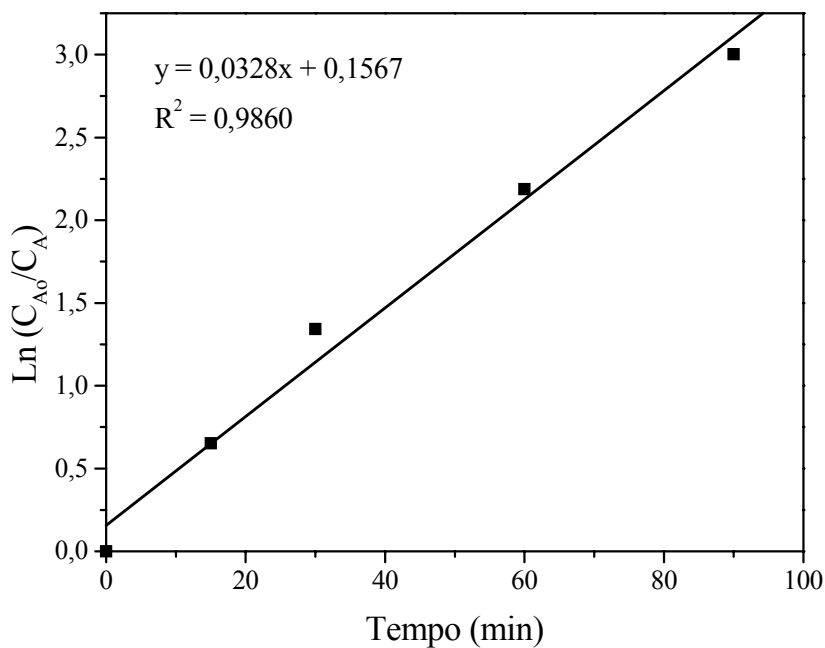


Figura 4.13: Linearização do perfil de concentração do estireno com o tempo. (Condições experimentais: $C_{A_0} = 24,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$).

Uma análise mais detalhada da Figura 4.13 revela, no entanto, que é possível traçar duas retas com inclinações diferentes usando-se estes mesmos pontos: a primeira entre os tempos 0 e 30 min e a segunda entre 30 e 90 min, cada uma delas com coeficientes de correlação superiores ao da reta que passa por todos os pontos. Como comportamento

semelhante foi observado em todos os ensaios, considerou-se que a taxa mais representativa das reações que levam ao desaparecimento do estireno é aquela obtida para os primeiros 30 min, pois a partir deste tempo pode estar ocorrendo interferência do(s) produto(s) intermediário(s) formados. Este procedimento permite determinar uma constante aparente para a degradação de pseudo-primeira ordem: $0,0445 \text{ min}^{-1}$, valor obtido utilizando-se os dados para os 30 min iniciais de reação. Além disso, como consequência destes resultados, todos os demais experimentos passaram a ser analisados usando-se a taxa inicial.

Efeito da concentração inicial

A influência da concentração inicial ($15,3 - 57,2 \text{ mg L}^{-1}$), na degradação fotocatalítica de estireno foi avaliada. Os resultados são apresentados na Figura 4.14, que mostra a concentração normalizada versus o tempo de irradiação para diferentes concentrações iniciais de estireno.

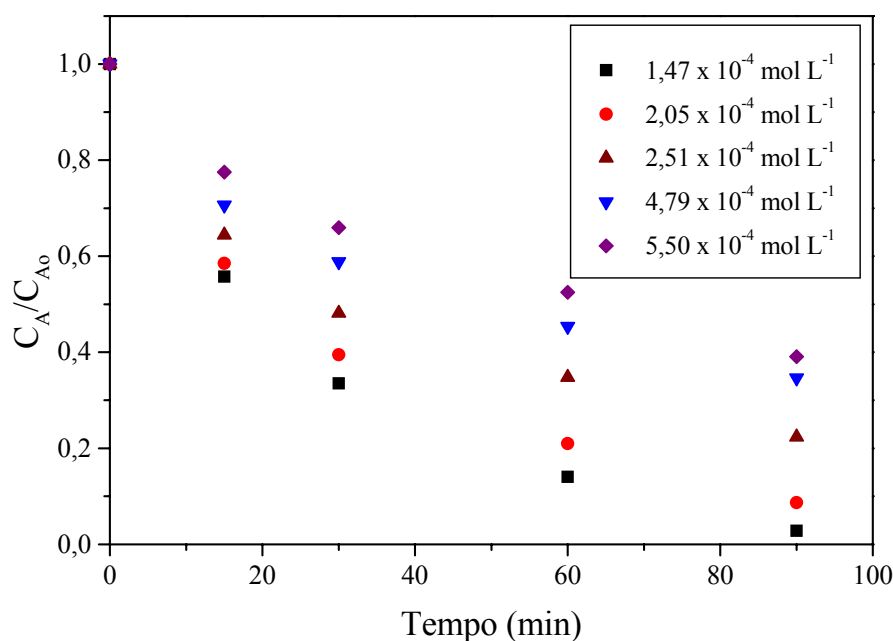


Figura 4.14: Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Pode-se ver que aumentando a concentração de estireno, ocorre uma diminuição da velocidade de degradação. Resultados similares têm sido apresentados para a oxidação fotocatalítica de outros compostos orgânicos (VIDAL *et al.*, 1994, CHEN e RAY, 1998, ISHIKI; ISHIKI e TAKASHIMA, 2005, PEIRÓ *et al.*, 2001, DIJKSTRA *et al.*, 2001, SON *et al.*, 2004, GAUTAM *et al.*, 2005). Conforme Ishiki, *et al.*, 2005, isso pode ser justificado pelo

número fixo de sítios ativos na interface $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Assim, em baixas concentrações de estireno, um maior número de moléculas de água será adsorvida nas partículas de TiO_2 disponíveis, produzindo radicais hidroxila, o que levará a um rápido processo de oxidação. Por outro lado, em altas concentrações de estireno há uma menor proporção entre moléculas de água e sítios ativos livres e, conseqüentemente, a adsorção competitiva entre o estireno e a água aumenta conduzindo a um decréscimo na taxa de degradação.

Efeito da concentração de catalisador

O efeito da concentração de catalisador no sistema reacional pode ser visualizado na Figura 4.15, que apresenta valores da constante cinética aparente da reação para diferentes concentrações iniciais de catalisador. Avaliando a Figura 4.15 observa-se que a constante cinética da reação aumenta com o acréscimo da quantidade de catalisador até $0,55 \text{ g L}^{-1}$, que corresponde a uma constante cinética aparente de $0,0445 \text{ min}^{-1}$. A partir desse valor a velocidade de degradação diminui.

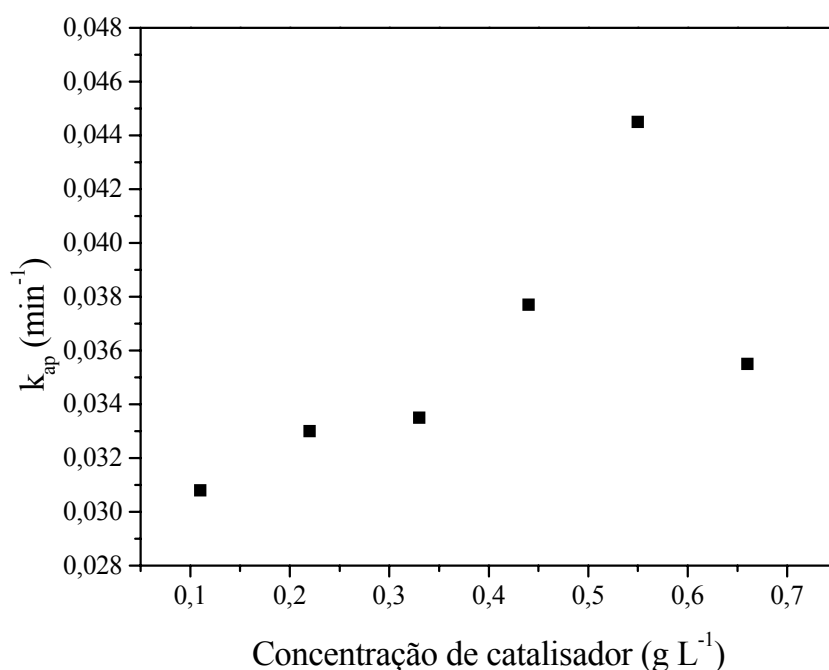


Figura 4.15: Efeito da concentração de catalisador sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Comportamento semelhante ao apresentado na Figura 4.15 foi observado por diversos autores e diferentes contaminantes (BARAKAT; TSENG e HUANG, 2005, GOGATE; MUJUMDAR e PRANDIT, 2002, ANDREOZZI; CAPRIO e INSOLA, 2000, DIJKSTRA *et al.*, 2001). Com o aumento da quantidade de catalisador, o número de fótons absorvidos e o

número de moléculas adsorvidas aumentam devido a um aumento no número de partículas, e a velocidade de degradação também aumenta. No entanto, um aumento exagerado na concentração de catalisador, causa um crescimento da opacidade do meio reacional, fazendo com que apenas as partículas de catalisador que estão na superfície do líquido recebam radiação (ISHIKI; ISHIKI e TAKASHIMA, 2005, GOGATE e PRANDIT, 2004))

Em altas concentrações de catalisador também pode ocorrer a agregação de partículas, formando partículas maiores, o que reduz a área de interface entre o substrato e o catalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais e, conseqüentemente, um decréscimo na eficiência da fotodegradação (CHEN e RAY, 1998, ISHIKI; ISHIKI e TAKASHIMA, 2005, MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006).

Efeito do pH inicial

O pH é um parâmetro de análise complexa, visto que está relacionado com o estado de ionização da superfície conforme as equações 4.4 e 4.5 (HOUAS *et al.*, 2001):



A influência do pH sobre a degradação fotocatalítica do estireno foi avaliada para diferentes valores de pH. Na Figura 4.16 podem ser vistos os valores das constantes cinéticas aparentes da reação em função do pH inicial do meio.

Na Figura 4.16 pode-se observar que a reação apresentou uma velocidade máxima de degradação para o pH = 6,25. Neste pH, a superfície do TiO₂ está com pouca carga (próximo ao ZPC), situação na qual as moléculas, provavelmente, alcançam sua superfície mais facilmente e, conseqüentemente, a taxa de degradação, é máxima (EVGENIDOU; FYTIANOS e POULIOS, 2005, SUBRAMANIAN; PANGARKAR e BEENACKERS, 2000).

Como apresentado na Figura 4.7, em pH ácido (pH = 4,5), a adsorção é relativamente baixa, seguida por um forte aumento até o pH = 6,25. Isso é devido a duas razões: (i) em baixos valores de pH há aglomeração das partículas de TiO₂, (ii) em um baixo pH a superfície do TiO₂ encontra-se positivamente carregada (TiOH₂⁺), e, quando o pH é ajustado com HCl, como no presente trabalho, os anions Cl⁻ são também adsorvidos e há

competição entre a adsorção dos ânions e as moléculas de substrato (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006).

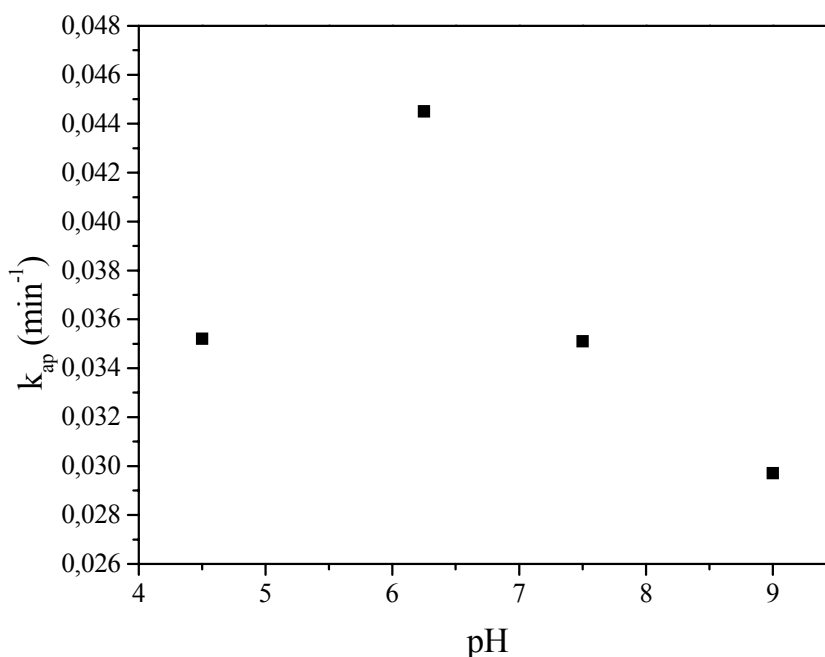


Figura 4.16: Efeito do pH inicial sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 22 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Por outro lado, em pH básico, a superfície do TiO_2 é carregada negativamente (TiO^-), e a adsorção de íons Na^+ compete com a adsorção das moléculas orgânicas. Além disso, em soluções alcalinas há uma repulsão eletrostática entre a carga negativa da superfície e os ânions hidroxila. Este fato pode prevenir a formação de HO^\bullet e assim diminuir a fotooxidação (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Efeito da adição de H_2O_2

Em reações fotocatalíticas ocorre um desperdício de energia devido à recombinação elétron-vacância. A prevenção desta recombinação torna-se muito importante e pode ser feita adicionando-se um doador ou um acceptor de elétrons ao sistema. Usualmente, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio são usados como aceptores de elétrons nestas reações.

Para investigar o efeito da adição de H_2O_2 na fotodegradação de estireno, foram feitos experimentos com cinco diferentes concentrações de H_2O_2 (1,9, 3,9, 5,8, 7,7, 9,7 mmol L^{-1}) no meio reacional. Os resultados são apresentados na Figura 4.17.

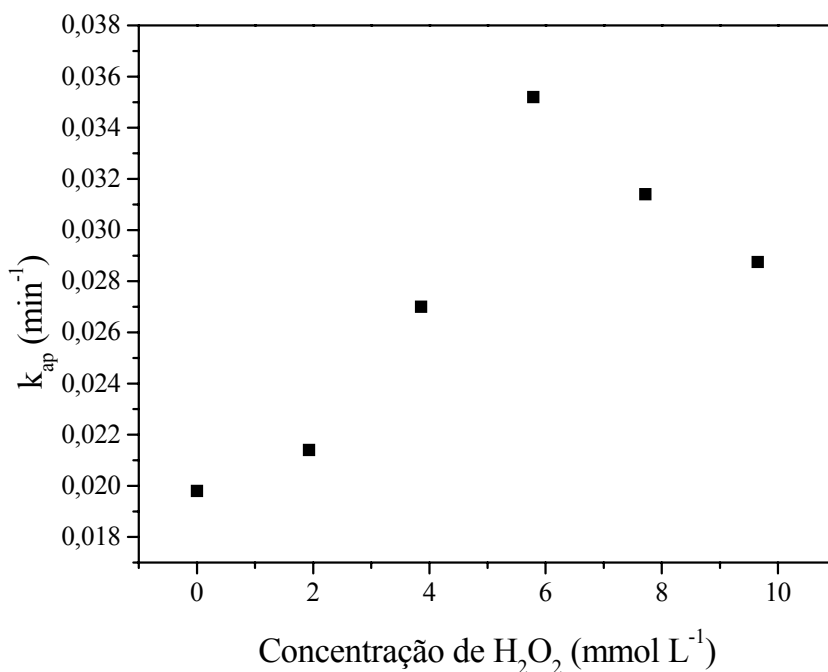


Figura 4.17: Efeito da adição de H₂O₂ sobre a fotodegradação do estireno. (Condições experimentais: C_{A0} = 26,8 mg L⁻¹, C_{cat} = 0,55 g L⁻¹, pH = 6,25, T = 30°C).

Pode-se observar que a velocidade de degradação passa por um máximo. A concentração ótima de peróxido foi encontrada para a dosagem de 5,8 mmol L⁻¹.

A adição de peróxido de hidrogênio aumenta a concentração de radicais HO•, pela fotólise direta do H₂O₂ pela luz UV, como mostrado na Equação 4.6. Além deste, Ollis; Serpone e Pelizzetti (1991), propuseram outro mecanismo, em que o H₂O₂ é considerado um melhor acceptor de elétrons que o oxigênio, como mostrado na Equação 4.7. Isto inibe as chances de recombinação elétron-vacância, promovendo assim, a separação das cargas para formar radicais HO•.



Portanto, é esperado o aumento da velocidade de degradação fotocatalítica com a elevação da quantidade de H₂O₂ adicionado ao sistema. Contudo, aumentando as dosagens de H₂O₂ acima de uma quantidade ótima, a taxa de degradação decresce lentamente. Este efeito negativo da alta concentração do H₂O₂ deve-se a formação de HO₂•, que é significativamente menos reativo que o HO• (SENTHILKUMAAR e PORKODI, 2005). O excesso de moléculas de H₂O₂ sobre a superfície do catalisador também age como um poderoso

consumidor de radicais HO^\bullet (GALINDO; JACQUES e KALT, 2001), como mostrado nas Equações 4.8 e 4.9. Ocorre ainda, a competição pela adsorção entre o estireno e o peróxido de hidrogênio como também observado por Hachem *et al.*, (2001) e Malato *et al.*, 1998.



Para os experimentos de adição de H_2O_2 foi utilizada como fonte de radiação uma lâmpada compacta de luz negra (Ecolume) com potência de 28W e fluxo radiante de $3,8 \text{ mW cm}^{-2}$.

4.2.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

De acordo com um grande número de pesquisadores (VIDAL *et al.*, 1994; CHEN e RAY, 1998; EVGENIDOU; FYTIANOS e POULIOS, 2005), a velocidade de degradação fotocatalítica de muitos compostos orgânicos é descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2.70).

Usando-se os resultados apresentados na Figura 4.14, aplicou-se o método das velocidades iniciais para avaliar a constante de velocidade (k) e a constante de adsorção (K). A linearização da Equação de L-H é apresentada na Equação 4.10. A relação entre o inverso da velocidade inicial e o inverso da concentração inicial, como mostrado, na Equação 4.10 pode ser vista na Figura 4.18, para a fotodegradação do estireno.

$$\frac{1}{r_{Ao}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{1}{C_{Ao}} \quad (4.10)$$

Foi obtido um ajuste razoável dos resultados experimentais à Equação 4.10, com valores de $1,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $2,92 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ para k_a e K_a respectivamente. Isso indica que a expressão de Langmuir-Hinshelwood pode ser usada para descrever a taxa de fotodegradação do estireno.

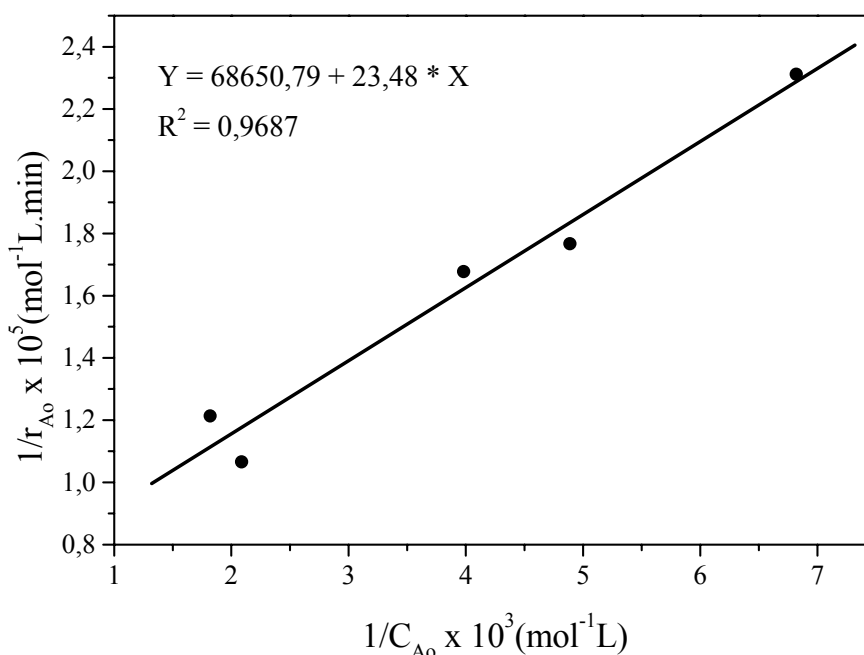


Figura 4.18: Gráfico do inverso da taxa inicial de degradação versus o inverso da concentração inicial de estireno. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Nas condições em que foram realizados os experimentos, a constante aparente de pseudo-primeira ordem ($0,0445 \text{ min}^{-1}$) apresentada no item 4.2.1 é, na verdade, a multiplicação entre a constante de adsorção e a constante cinética, como mostra a Equação 4.2. Se as constantes obtidas com o auxílio da Figura 4.18, forem multiplicadas, encontra-se o valor $0,0425 \text{ min}^{-1}$. A semelhança entre estes valores comprova a boa qualidade dos resultados experimentais.

4.2.3 Proposta preliminar de modelo cinético

Foi realizado um experimento onde foram analisadas as concentrações de estireno, benzaldeído e carbono orgânico total. Os resultados são apresentados na Figura 4.19.

A Figura 4.19 mostra as variações nos perfis de concentrações no decorrer da reação, o que possibilita, através de balanço de massa, determinar a concentração de CO_2 formado durante o experimento.

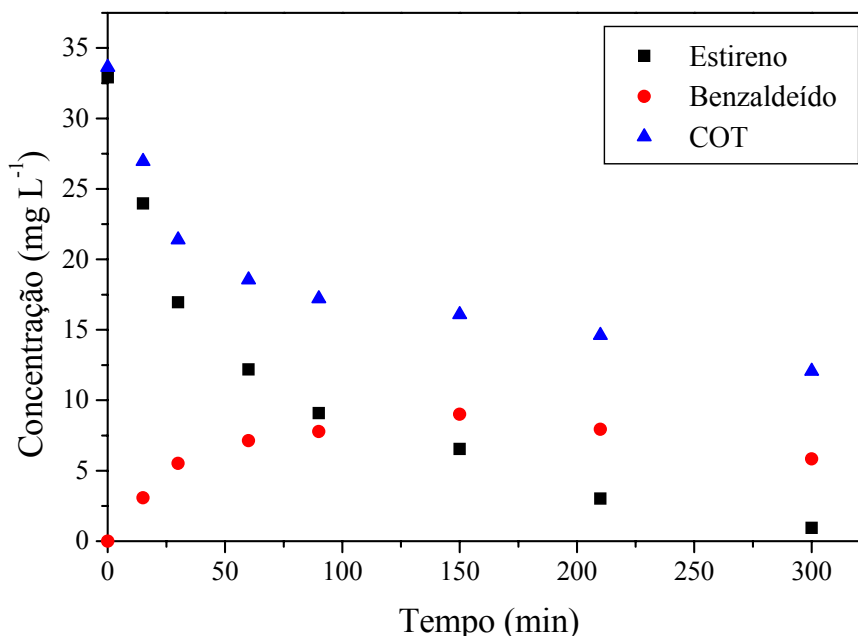


Figura 4.19: Carbono orgânico total e formação do benzaldeído durante a degradação fotocatalítica de estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 32,9 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$ e fluxo radiante = $3,8 \text{ mW cm}^{-2}$).

Na Tabela 4.3, as colunas II e III apresentam, respectivamente, a concentração de carbono no estireno e no benzaldeído. A coluna IV mostra a concentração de carbono total presente no meio reacional. A coluna V apresenta o balanço de carbono $\{\text{COT}_{(t)} - [\text{carbono no estireno em } t + \text{carbono no benzaldeído em } t]\}$, os resultados revelam a formação de composto(s) não identificado(s). A coluna VI mostra os resultados da coluna V divididos pelo $\text{COT}_{(t)}$ e multiplicados por 100. Os valores desta coluna evidenciam a presença, na mistura reacional, de pelo menos um composto orgânico não identificado, em quantidade significativa, a partir de 90 min de reação. A coluna VII apresenta a diferença $[\text{COT}_{(t=0)} - \text{COT}_{(t)}]$, indicando a quantidade de CO_2 formada. Observa-se que, aos 90 min de reação, o carbono orgânico associado ao(s) composto(s) não identificado(s) atinge 6 % do carbono orgânico total da amostra. Além disso, é possível inferir que este(s) composto(s) se origina(m) do benzaldeído, pois só aparece(m) quando existe uma quantidade significativa deste composto.

O resultado referente à formação de CO_2 é apresentado na Figura 4.20. Os resultados do balanço de massa para o carbono podem ser vistos na Tabela 4.3.

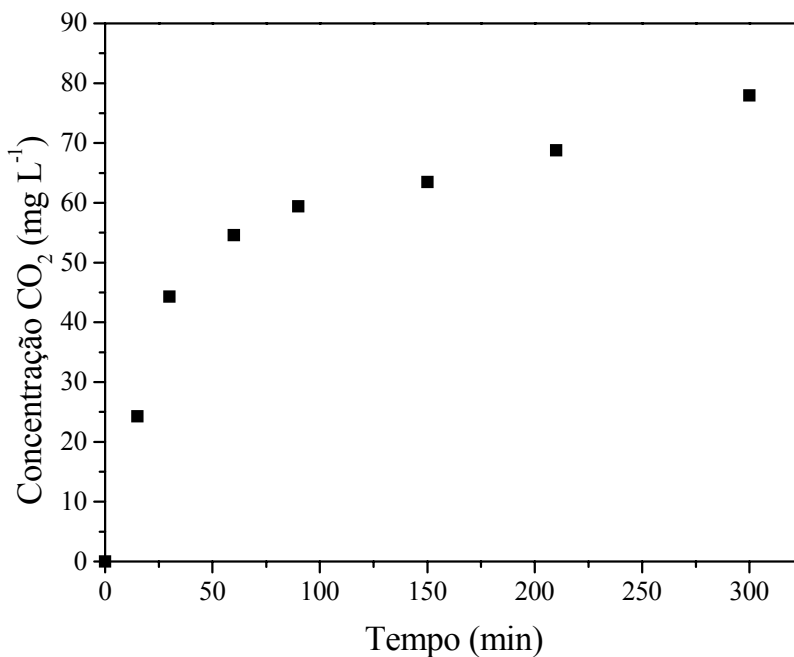


Figura 4.20: Perfil de concentração do CO₂ formado durante a reação.

Tabela 4.3: Resultados do balanço de massa para o carbono.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Tempo (min)	COT em A (gmol L ⁻¹)	COT em B (gmol L ⁻¹)	COT (gmol L ⁻¹)	COT em Comp. não identificado (gmol L ⁻¹)	Comp. não identif. (%)	Concentração CO ₂ (gmol L ⁻¹)
0	$2,53 \times 10^{-3}$	0	$2,53 \times 10^{-3}$	≈ 0	≈ 0	0
15	$1,84 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-3}$	≈ 0	≈ 0	$5,02 \times 10^{-4}$
30	$1,30 \times 10^{-3}$	$3,64 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-3}$	≈ 0	≈ 0	$9,21 \times 10^{-4}$
60	$9,38 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-3}$	≈ 0	≈ 0	$1,13 \times 10^{-3}$
90	$6,99 \times 10^{-4}$	$5,14 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$8,20 \times 10^{-5}$	6,339	$1,23 \times 10^{-3}$
150	$5,03 \times 10^{-4}$	$5,95 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-4}$	9,208	$1,32 \times 10^{-3}$
210	$2,32 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$3,42 \times 10^{-4}$	31,169	$1,43 \times 10^{-3}$
300	$7,21 \times 10^{-5}$	$3,86 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-4}$	$4,50 \times 10^{-4}$	49,549	$1,62 \times 10^{-3}$

Com base nos resultados experimentais é possível propor um modelo cinético, válido para os primeiros 90 min de reação, apresentado na Figura 4.21.

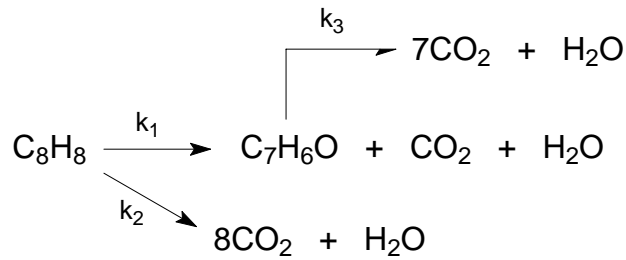


Figura 4.21: Esquema do modelo cinético proposto.

Este modelo da origem às seguintes equações diferenciais:

- taxa de degradação de estireno;

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A \quad (4.11)$$

- taxa de formação de benzaldeído;

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_3 C_B \quad (4.12)$$

- taxa de formação de CO₂;

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_B \quad (4.13)$$

O objetivo inicial deste trabalho não foi a construção de um modelo cinético completo para a degradação fotocatalítica do estireno e, portanto, não foi realizado um planejamento experimental visando a determinação de três (ou mais) constantes cinéticas, o que exigiria um número significativamente maior de ensaios. No entanto, apesar da incerteza dos resultados, utilizando-se os experimentos disponíveis, estimaram-se os parâmetros cinéticos (k_1 , k_2 e k_3), empregando o programa Matlab. A Figura 4.22 mostra os valores experimentais e a curva obtida a partir desta estimação

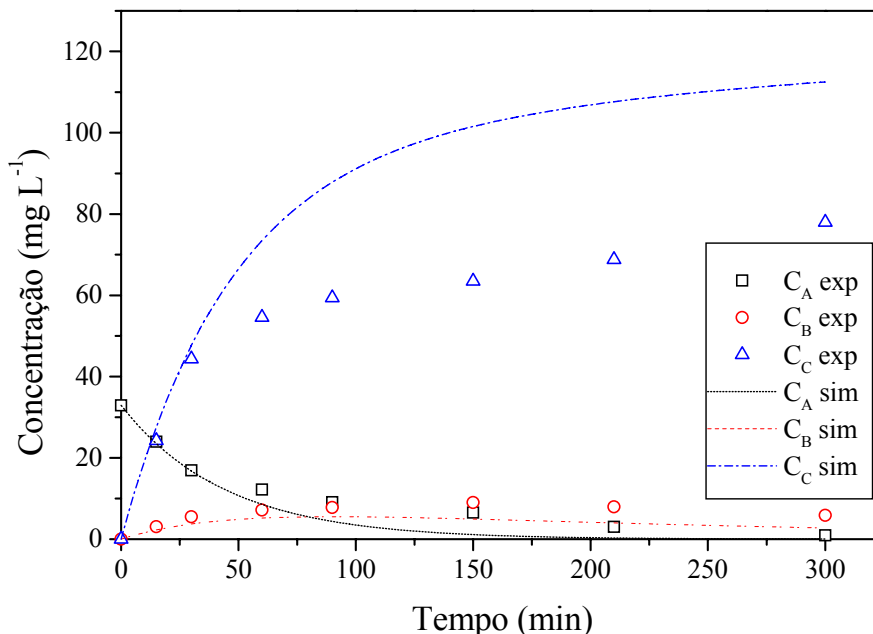


Figura 4.22: Comparação entre as concentrações experimentais e obtidas a partir dos parâmetros estimados.

Os valores dos parâmetros obtidos nessa estimativa foram: $k_1 = 5,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $k_3 = 4,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Observa-se na Figura 4.22 que o modelo representa adequadamente apenas os primeiros 30 min de reação, existindo uma maior diferença entre os valores calculados e os valores medidos para a concentração de CO_2 . Esta diferença está associada à hipótese de que o benzaldeído degrada diretamente a CO_2 , não existindo outro intermediário. Além disso, devido ao pequeno número de experimentos, este estudo deve ser continuado.

4.3 Cinética da degradação do benzaldeído

A detecção e identificação de um intermediário, o benzaldeído, sobre o qual nenhuma informação foi encontrada na literatura, levaram a realização de experimentos para levantar informações básicas sobre a sua degradação fotocatalítica. Os ensaios que passam a ser relatados foram realizados com uma solução deste composto em água, usando-se uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 125W (PHILIPS HPL-N), com fluxo radiante de $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$.

4.3.1 Adsorção de benzaldeído

Os testes de adsorção na ausência de luz foram realizados para determinar o tempo mínimo de contato entre o benzaldeído e o catalisador para que fosse atingido um equilíbrio entre a adsorção e a dessorção na superfície do sólido, sob diferentes valores de pH. Como já discutido, esses testes são importantes para garantir que, ao ser iniciada a reação, com o acionamento da lâmpada, esteja-se acompanhando o desaparecimento do composto através de sua degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção. Os resultados destes testes estão apresentados na Figura 4.23.

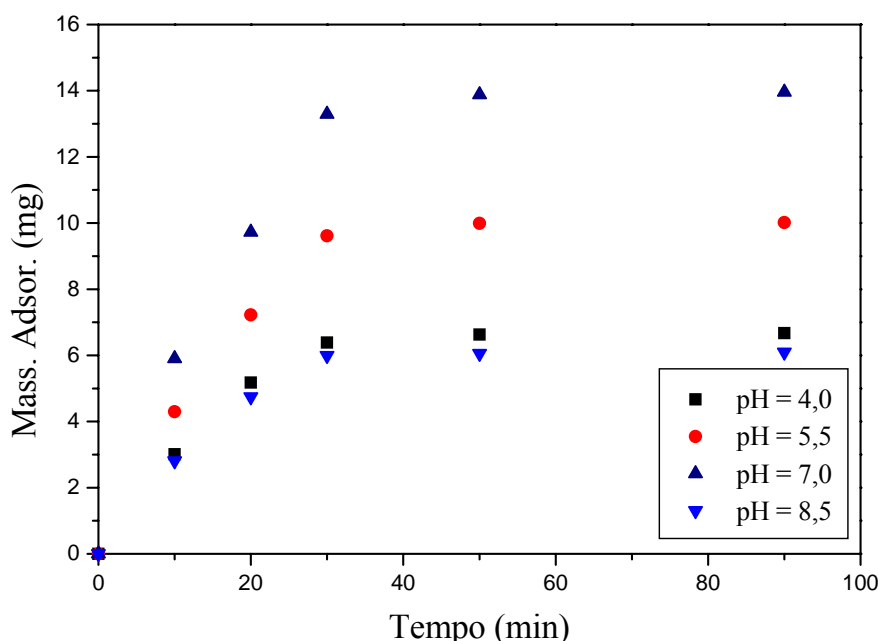


Figura 4.23: Adsorção de benzaldeído sobre a superfície do TiO_2 em diferentes valores de pH. (Condições experimentais: $C_{\text{Bo}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

O equilíbrio entre adsorção e desorção é alcançado em 40 min nos quatro valores de pH testados. Assim sendo, em todos os experimentos, a solução de benzaldeído passou a ser mantida no escuro, sob agitação, por 40 min. Após este tempo, a concentração de equilíbrio da solução de benzaldeído foi determinada e tomada como a concentração inicial de benzaldeído para a análise cinética.

Observa-se, além disso, que a quantidade de benzaldeído adsorvida na superfície do catalisador depende do pH da solução. Neste caso, a máxima adsorção ocorreu em pH 7,0.

Além disso, para o tempo de 40 min, no pH de máxima adsorção para os compostos, o estireno apresenta uma massa adsorvida de 60,6 % maior que o benzaldeído

4.3.2 Degradação do benzaldeído

A Figura 4.24 apresenta o perfil de concentrações de benzaldeído no decorrer da reação de degradação. Nessa Figura, C_{B_0} representa a concentração inicial de benzaldeído e C_B a sua concentração instantânea.

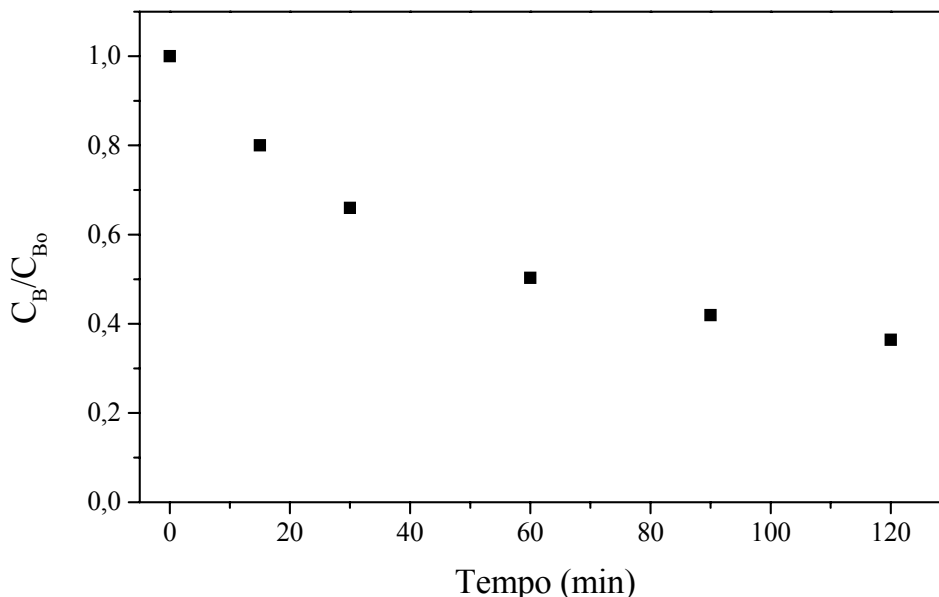


Figura 4.24: Perfil de concentração do benzaldeído com o tempo no sistema com reator fotocatalítico. (Condições experimentais: $C_{B_0} = 19,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).

A tentativa de linearização da curva da Figura 4.24 pode ser vista na Figura 4.25, que relaciona o $\ln(C_{B_0}/C_B)$ com o tempo de reação. Nesse gráfico pode-se observar que a degradação fotocatalítica de benzaldeído não segue uma cinética de pseudoprimeira ordem, ao contrário do estireno.

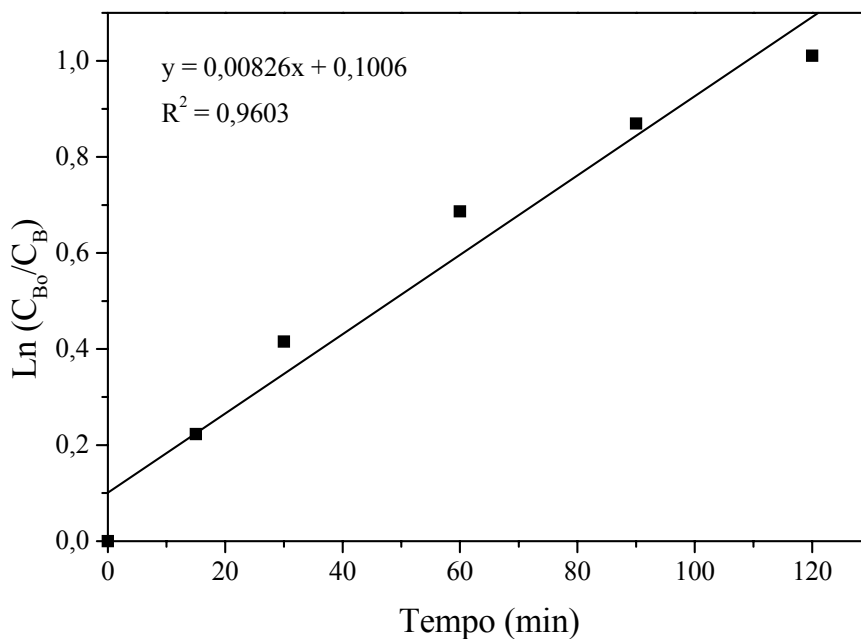


Figura 4.25: Tentativa de linearização do perfil de concentração do benzaldeído com o tempo. (Condições experimentais: $C_{B_0} = 19,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).

4.3.3 Efeito da concentração inicial

A influência da concentração inicial ($11,2 - 74,1 \text{ mg L}^{-1}$), na degradação fotocatalítica de benzaldeído foi avaliada. Os resultados são apresentados na Figura 4.26, que mostra a concentração normalizada versus o tempo de irradiação para diferentes concentrações iniciais.

Como ocorreu com o estireno, aumentando a concentração inicial, verifica-se uma diminuição da velocidade de degradação, possivelmente pelos mesmos motivos.

Usando os resultados apresentados na Figura 4.26 aplicou-se o método das velocidades iniciais para avaliar a constante da velocidade (k_b) e a constante de adsorção (K_b) da. Equação de L-H, como foi feito para o estireno. Este resultado pode ser observado na Figura 4.27.

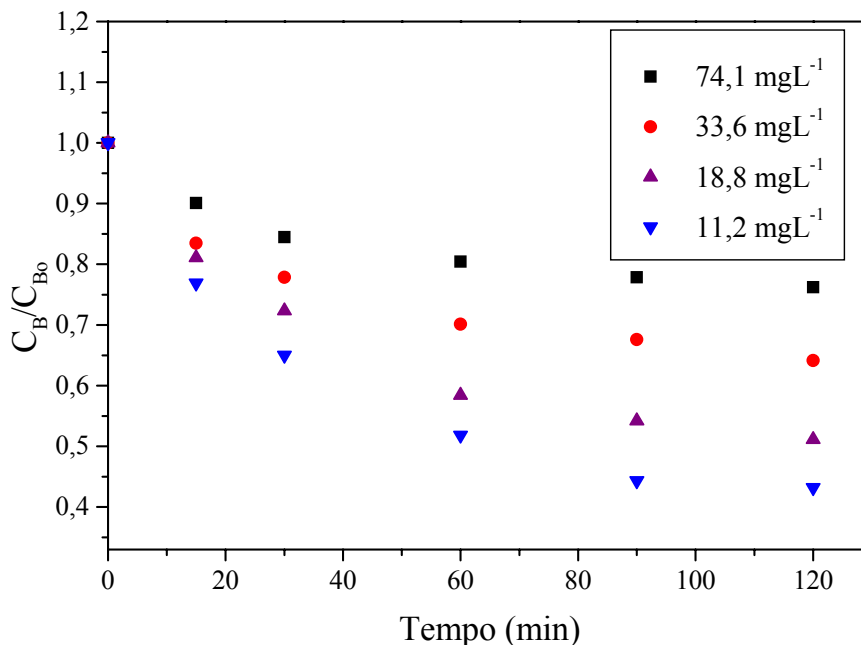


Figura 4.26: Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação do benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).

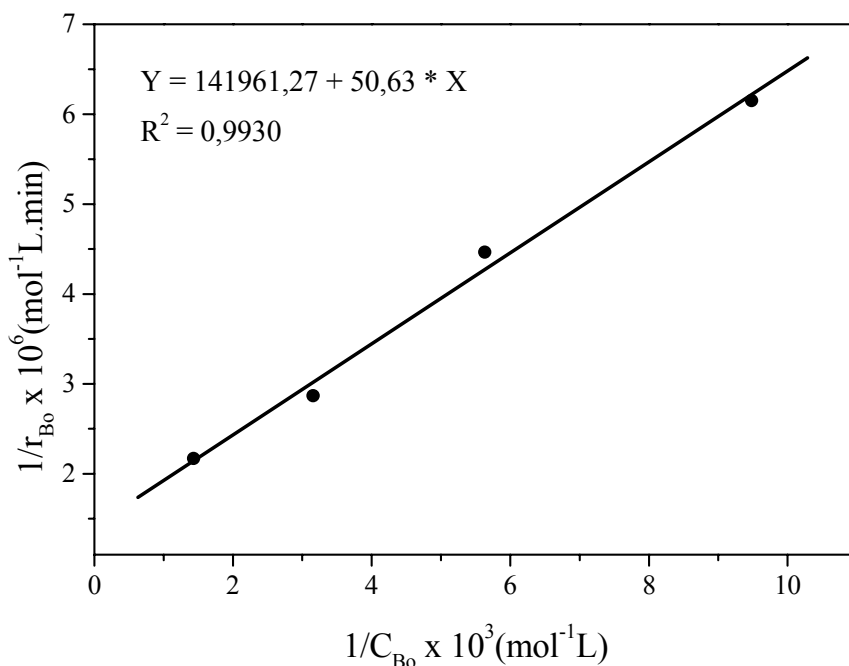


Figura 4.27: Gráfico do inverso da taxa de degradação versus o inverso da concentração inicial de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).

Foi obtido um ajuste razoável dos resultados experimentais à Equação 4.10, com valores de $7,04 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $2,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ para k_b e K_b respectivamente. Isso

indica que a expressão de Langmuir-Hinshelwood pode ser usada para descrever a taxa de fotodegradação do benzaldeído. Pode-se observar, também, que a taxa de consumo do benzaldeído é menor que a taxa de consumo do estireno.

4.3.4 Efeito do pH inicial

A influência do pH sobre a degradação fotocatalítica do benzaldeído foi avaliada para diferentes valores de pH. Na Figura 4.28 podem ser vistos os valores das taxas iniciais das reações em função do pH inicial do meio.

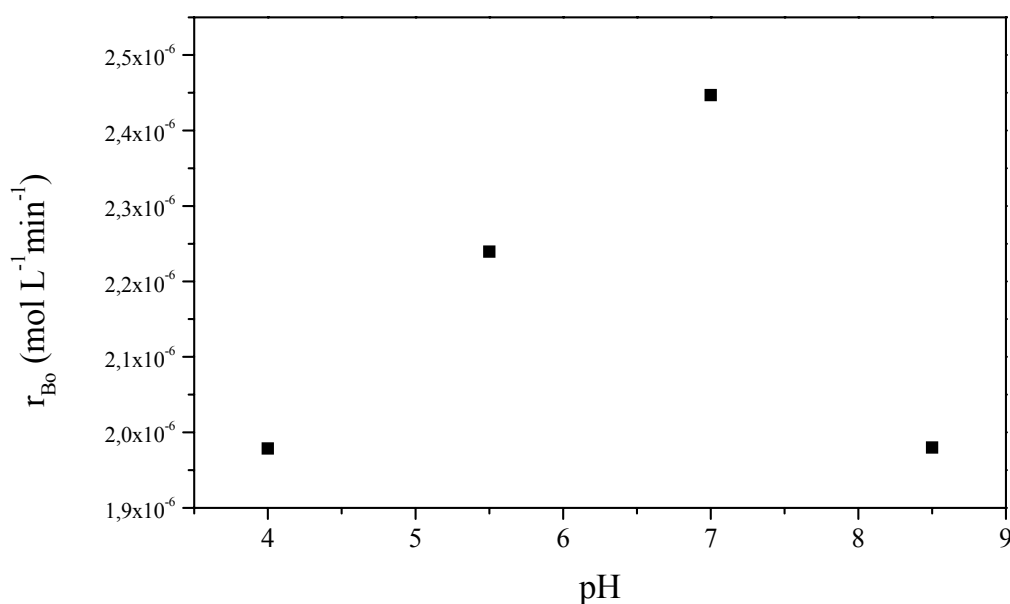


Figura 4.28: Efeito do pH inicial sobre a fotodegradação do benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{B_0} = 18,7 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).

Na Figura 4.28 pode-se observar que a reação apresentou uma velocidade máxima de degradação para o pH = 7,0. Neste pH, a superfície do TiO_2 está com pouca carga (próximo ao ZPC), situação na qual as moléculas, provavelmente, alcançam sua superfície mais facilmente e, conseqüentemente, a taxa de degradação, é máxima (EVGENIDOU; FYTIANOS e POULIOS, 2005, SUBRAMANIAN; PANGARKAR e BEENACKERS, 2000).

Com relação ao pH, o benzaldeído apresentou o mesmo comportamento que o estireno, apresentando uma baixa taxa de degradação em valores de pH ácido ou básico, passando por um ótimo em valores próximos a neutralidade.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

As conclusões deste trabalho e sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros são apresentadas neste capítulo. Cabe salientar que as conclusões obtidas têm a sua validade delimitada pelas metodologias experimentais empregadas.

5.1 Conclusões

No presente trabalho estudou-se a degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa, usando-se dióxido de titânio (TiO_2) em um reator slurry em bateladas, irradiado por uma fonte de luz negra. A partir dos resultados experimentais pode-se concluir que:

- a degradação de estireno, nas condições do presente trabalho, é um processo majoritariamente fotocatalisado. O desaparecimento por fotólise é de 2,9 % (em massa), não sendo significativo quando comparado a degradação por fotocatalise;
- o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio entre adsorção e dessorção na superfície do catalisador é alcançado em 40 min, nos três valores de pH testados (4,0, 6,25, 9,0). Além disso, a quantidade de estireno adsorvida na superfície do catalisador depende do pH da solução. A adsorção ocorre mais extensivamente quando o pH está próximo do ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{zpc}} \sim 6,8$). Neste caso, a máxima adsorção ocorreu em pH 6,25 (pH natural da solução);
- a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido durante os ensaios foi de aproximadamente 18%, o que não chega a comprometer a eficiência do processo, não se fazendo necessária a injeção de oxigênio;

- as análises cromatográficas indicaram a formação de um novo composto durante a degradação fotocatalítica do estireno e os resultados do CG-MS revelaram ser o benzaldeído este intermediário;
- a cinética de degradação do estireno pode ser aproximada por um modelo de pseudo-primeira ordem. Nas condições desse trabalho ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,25$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$ e $C_{\text{Ao}} \sim 25 \text{ mg L}^{-1}$), a constante cinética aparente da reação de pseudo-primeira ordem encontrada foi de $0,0445 \text{ min}^{-1}$;
- a velocidade da reação é dependente da concentração inicial de estireno, concentração de TiO_2 , pH, e concentração de peróxido de hidrogênio. A taxa de degradação do estireno diminui com o aumento de sua concentração inicial e aumenta com o incremento da concentração de catalisador até um máximo de $0,55 \text{ g L}^{-1}$. Além disso, a velocidade de degradação atinge um máximo quando a concentração de H_2O_2 alcança $5,8 \text{ mmol L}^{-1}$;
- a cinética de fotodegradação segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, com uma constante cinética de $1,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e uma constante de adsorção de $2,92 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$. A multiplicação destas constantes resulta em uma constante aparente de pseudo-primeira ordem de $0,0425 \text{ min}^{-1}$;
- os ensaios realizados com o benzaldeído mostram que a quantidade desta substância adsorvida na superfície do catalisador depende do pH da solução. Neste caso, a máxima adsorção ocorreu em pH 7,0 e o equilíbrio entre adsorção e desorção é alcançado em 40 min nos quatro valores de pH testados (5,5, 7,0, 4,0, 8,5);
- a cinética de degradação do benzaldeído segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood e resultou na constante cinética e constante de adsorção com valores de $7,04 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $2,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ respectivamente. Como ocorreu com o estireno, aumentando a concentração inicial de benzaldeído, verifica-se uma diminuição da velocidade de degradação que também passa por um máximo em pH próximo a neutralidade, nesse caso, em pH 7,0. Ao contrário do estireno a degradação fotocatalítica de benzaldeído não segue uma cinética de pseudoprimeira ordem.
- o balanço molar para o carbono, realizado com base nos resultados experimentais de concentração de estireno, concentração de benzaldeído e carbono orgânico total, indicou que existe na mistura reacional pelo menos um composto

orgânico desconhecido, cuja presença é significativa a partir dos 90 min de reação. Ignorando-se este(s) composto(s), foi proposto um modelo cinético que é válido para os primeiros 30 min. A partir deste tempo, há uma diferença significativa entre os resultados experimentais e os calculados.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se que:

- sejam realizados experimentos para obter dados que possibilitem a determinação de um modelo cinético consistente; incluindo a busca do(s) intermediário(s) que se formam a partir de 90 min de reação;
- seja avaliado o uso de um reator contínuo para realizar este processo.

Referências Bibliográficas

- ABDULLHA, M.; LOW, G.K.-C.; MATTHEWS, R.W. Effects of Common Inorganics Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbons over Illuminated Titanium Dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 17, p. 6820-6825, 1990.
- ALEXANDER, M. The environmental fate of styrene. *SIRC Rev.*, p. 33-42, April, 1990.
- ALEXIADIS, A.; MAZZARINO, I. Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors. *Chemical Engineering and Processing*, v. 44, pp. 453-459, 2005.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalytic in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v. 58, p. 199-230, 2000.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ slurry: An experimental validation of literature kinetic models. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 75, n. 2, p. 131-136, 2000.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 19th Edition, American Public Health Association, USA. 1995.
- ATSDR. *Toxicological Profile for Styrene*. Available at <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp53.html>. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 1992.
- BABUSHOK, V. I.; TSANG, W. Gas-phase mechanism for dioxin formation. *Chemosphere*, v. 51, n. 11, p. 1023-1029, 2003.
- BAHNEMANN, D.; BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions. *Solar Energy Materials*, v. 24, p. 564-583, 1991.
- BAHNEMANN, D.; BOCKELMAN, D.; GOSLICH, R.; HILGENDORFF, M.; WEICHHREBE, M. Photocatalytic detoxification: Novel catalysts, mechanism and solar applications in: *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. Ollis D and Al-Ekabi H (Editors), Elsevier, New York, p. 301-319, 1993.
- BAHNEMANN, D.; BOCKELMAN, D.; GOSLICH, R.; WEICHHREBE, M. Photocatalytic detoxification of polluted aquifers: Novel catalysts, mechanism and solar applications

- in: *Aquatic and surface photochemistry*. Hels G, Zeep R; Crosby D (Editors), Lewis Publications Boca Raton, FL., p. 349-367, 1994.
- BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, v. 77, p. 445-459, 2004.
- BARAKAT, M.A.; TSENG, J.M.; HUANG, C.P. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 59, p. 99-104, 2005.
- BASF. Chemical Emergency Medical Guidelines: Styrene (C₈H₈). August, 2002.
- BEKBOLET, M.; BALCIOGLU, I. Photocatalytic degradation kinetic of humic acids in aqueous TiO₂ dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. *Water Science and Technology*, v. 34, n. 9, p. 73-80, 1996.
- BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V.G.; BEENACKERS, A.A.C.M. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications - A Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 102-116, 2001.
- BRANDI, R. J.; CITRONI, M. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Absolute quantum yield in photocatalytic slurry reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 979-985, 2003.
- BRAUN, A. M.; JACOB, L.; OLIVEROS, E.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Up-scaling photochemical reactions, in: D. Volman, G. S. Hammond. D. C. Neckers (Eds.), *Advances in Photochemistry*, v. 18, Wiley, New York, pp. 235-313, 1993.
- CARDONA, S.P.P. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water: Catalytic And Technological Aspects. Ph.D. dissertation, Lausanne, EPFL, 2001.
- CASSANO, A. E.; MARTIN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M. Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 34, p. 2155-2201, 1995.
- CASSANO, A. E.; ALFANO, O.M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalysis reactors. *Catalysis Today*, v. 58, n. 2-3, p. 167-197, 2000.
- CERHR. *Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction*. Available at <http://cerhr.niehs.nih.gov>. NTP-CERHR Expert Panel Report on the Reproductive and Developmental Toxicity of Styrene, 2005.
- CHEN, D.; RAY, A.K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3223-3234, 1998.

- CHIRON, S.; FERNANDES-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.
- DANN, T. *Update and summary report – measurement program for toxic contaminants in canadian urban air*. River Road Environmental Technology Center, Conservation and Protection, Ottawa. [March 1991, PMD-91-2], 1991.
- DIJKSTRA, M.F.J.; BUWALDA, H.; JONG, A.W.F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 547-555, 2001.
- DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAÎNÉ, J. M. Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damköhler number. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 38, p. 1-16, 2002.
- Environmental Protection Agency (EPA). *Residue Chemistry Test Guidelines. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances 860.1340: Residue Analytical Method*, Washington: EPA, p. 12, 1996
- Environmental Protection Agency (EPA). *Advanced photochemical oxidation processes*. Dezembro 1998.
- Environmental Protection Agency (EPA). *Ultraviolet disinfection guidance manual*. Junho 2003.
- EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 175, p. 29–38, 2005.
- EU. *Risk assessment report styrene part I environment*. Available at http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/styrenereport034.pdf. European Union; 2002.
- FOX, M.A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 341-357, 1993.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, v. 238, n. 7, pp. 37–38, 1972.
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, v. 45. p. 997-1005, 2001.

- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C.A.E. *et al.*, Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte”. In: BLESÁ, M. A. *Eliminación de Contaminates por Fotocatálisis Heterogénea*, capítulo 3, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001a.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; PERAL, J., *et al.*, Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las Distintas Opciones. In: BLESÁ, M. A., *Eliminación de Contaminates por Fotocatálisis Heterogénea*, capítulo 11, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001b.
- GAUTAM, S.; KAMBLE, S. P.; SAWANT, S. B.; PANGARKAR, V. G. Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 110, p. 129-137, 2005.
- GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; MARCO, P. Reactor Modelling in the Photocatalytic Oxidation of Wastewater. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 207-213, 1997.
- GOGATE, P. R.; MUJUMDAR, S.; PANDIT, A. B. A Sonophotochemical Reactor for the Removal of Formic Acid from Wastewater. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 41, p. 3370-3378, 2002.
- GOGATE, P. R.; PRANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 137-148, 1997.
- GOSWAMI, D. Y. A review of engineering developments of aqueous phase photocatalytic detoxification and disinfection processes. *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 119, p. 101-107, 1997.
- GOTTSCHALK, G.; LIBRA, J.A.; SAUPE, A. Ozonation of Water and Waste Water, *WILEY-VCH, Weinheim*, p. 14–15. 2000.
- GRELA, M. A.; CORONEL, M. E.; COLUSSI, A. J. Quantitative spin trapping studies of weakly illuminated titanium dioxide sols. Implication for the mechanism of photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 16940-16946, 1996.
- GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 158, p. 27-36, 2003.

- HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, v. 49, p. 117–125, 2001.
- HARADA K.; HISANAGA T.; TANAKA K. Photocatalytic degradation of organo-phosphorus insecticides in aqueous semiconductor suspensions. *Water Research*, v. 24, n. 11, p. 1415-1417, 1990.
- HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, v. 17, p. 7-20, 1993.
- HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HERRMANN, J. M.; TAHIRI, H.; GUILLARD, C. Photocatalytic Degradation of Aqueous Hydroxy-Butandioic Acid (Malic Acid) in Contact with Powdered and Supported Titania in Water, *Catalysis Today*, v. 54, pp. 131-141, 1999.
- HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.
- HOFFMANN, M.; MARTIN, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 31, p. 145-157, 2001.
- ISHIKI, R. R.; ISHIKI, H. M.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. *Chemosphere*, v. 58, p. 1461-1469, 2005.
- JANKNECHT, P.; WILDERER, P.A.; PICARD, C.; LABORT, A. Ozone water contacting by ceramic membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 25, p. 341-346, 2001.
- KANKI, T.; HAMASAKI, S.; SANO, N.; TOYODA, A.; HIRANO, K. Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO₂-coated ceramic particles. *Chemical Engineering Journal*, v. 108, p. 155-160, 2005.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v. 55, n. 9, p. 1235–1243, 2004.
- KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 1-14, 2004.

- LEE, J.H.; NAM, W.S.; KANG, M.S.; HAN, G.Y.; YOON, K.J.; KIM, M.S.; OGINO, K.J.; MIYATA S.; CHOUNG, S.J. Design of two types of fluidized photo reactors and their photo-catalytic performances for degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, v. 244, p. 49–57, 2003.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
- LING, C.M.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*, v. 57, p. 547-554, 2004.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, pp. 735–758, 1995.
- LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis (Review). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 89-114, 1999.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN B.; MALDONADO, M.I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 17, p. 347–356, 1998.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, p. 1–15, 2002.
- MATATOV-MEYTAL, Y.I.; SHEINTUCH, M. Catalytic abatement of water pollutants. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 37, n. 2, p. 309-326, 1998.
- MATTHEWS, R.W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, v. 20, n. 5, p. 569-578, 1986.
- MATTHEWS, R.W. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Solar Energy*, v. 38, n. 6, p. 405-413, 1987.
- MATTHEWS, R.W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. *Pure and Applied Chemistry*, v. 64, n. 9, p. 1285-1290, 1992.
- MAZZARINO, I.; PICCININI, P. Photocatalytic Oxidation of Organic Acids in Aqueous Media By a Supported Catalyst, *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3107-3111, 1999.
- MILLER, R. R.; NEWHOOK, R.; POOLE, A. Styrene Production Use and Human Exposure. *Critical Reviews In Toxicology*, v. 24, p. 1-10, 1994.

- MINERO, C.; CATOZZO, F.; PELIZZETTI, E. Role of adsorption in photocatalysed reactions of organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Langmuir*, v. 8, p. 481-486, 1992.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. 4^a ed., Allyn and Bacon, Boston, MA, 1983.
- MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Decomposition of nonionic surfactant in a labyrinth flow photoreactor with immobilized TiO₂ bed. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 59, p. 155-160, 2005.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments*, v. 68, p. 133-142, 2006.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2^a ed., Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W. F. A. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Environmental Impact, Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v. 49, n. 1-2, p. 14-24, 1997.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. Processos oxidativos avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 3, n. 3-4, p. 97-100, 1998.
- OLLIS, D. F. Solar Assisted Photocatalysis for Water Purification, Issues, Data, Questions. In: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Pelizzetti, E., Schiavello, M. (Editors), Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, p. 593-622, 1991.
- OLLIS, D. F.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. Photocatalyzed destruction of Water Contaminants, *Environmental Science and Technology*, v. 25, n. 9 (Set.), p. 1522-1529, 1991.
- O'-SHEA, K. E.; PERNAS, E.; SAIERS, J. The influence of mineralization products on the coagulation of TiO₂ photocatalyst. *Langmuir*, v. 15, n. 6, p. 2071-2076, 1999.
- PARENT, Y.; BLAKE, D.; MAGRINI, B. K. Solar photocatalytic processes for the purification water: State of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, v. 56, p. 429-437, 1996.

- PARSONS, S. A.; WILLIAMS, M. *Advanced Oxidation Process for Water and Wasterwater Treatment*. 1ª ed. Londres, UK, IWA Publishing, 2004.
- PEILL, N. J.; HOFFMANN, M. R. Development and optimization of a TiO₂ coated fiber-optic cable reactor: Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Technology*, v. 29, p. 2974-2981, 1995.
- PEILL, N. J.; HOFFMANN, M. R. Chemical and physical characterization of a TiO₂ coated fiber optic cable reactor. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 2806-2812, 1996.
- PEIRÓ, A. M.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. TiO₂-photocatalysed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental.*, v. 30, p. 359-373, 2001.
- PELIZZETTI, E.; MINERO, C.; PRAMAURO, E. Photocatalytic processes for destruction of organic water contaminants. In: *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products*. de Lasa, H. I., DOU, G., RAVELLA, A. (Editors). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 577-608, 1993.
- PELIZZETTI, E. Concluding remarks on heterogeneous solar photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 38, p.453-457, 1995.
- PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental.*, v. 47, p. 219–256, 2004.
- PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. S. Ferro Zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.
- PETERSON, M. W.; TURNER, J. A.; NOZIK, A. J. Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of TiO₂ particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 221-225, 1991.
- PIGNATELLO, J.J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 1832, 1999.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, p. 1047-1060, 2002.
- POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*, v. 39, p. 219-231, 1997.

- PRICE, K. S.; WASSY, G. T.; CONWAY, R. A. Brine shrimp bioassay and sea water BOD of petrochemicals. *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, v. 46, p. 63-77, 1974.
- PUMA, G. L.; YUE, P. L. Laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I – model development. *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 16, p. 2993-3006, 1998.
- PUMA, G. L.; YUE, P. L. Enhanced photocatalysis in a pilot laminar falling film slurry reactor. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 38, n. 9, p. 3246-3254, 1999a.
- PUMA, G. L.; YUE, P. L. Comparison of the effectiveness of photon-based oxidation processes in a pilot laminar falling film photoreactor. *Environmental Science and Technology*, v. 33, n. 18, p. 3210-3216, 1999b.
- RAY, A. K. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today*, v. 40, n. 1, p. 73-83, 1998.
- RAY, A. K.; BEENACKERS, A. Novel photocatalytic reactor for water purification. *A.I.Ch.E Journal*, v. 44, n. 2, p. 477-483, 1998.
- RODRIGUES, J.C.; MACHADO, E.A.; MEXIAS, A.S.; COSTA, T.M.H.; MORO, C.C. Livro de resumos do XXVI Congresso Latino-americano de Química, QI-168, 2004.
- SAGAWA, G.; BRANDI, R.J.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E. Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 2587-2599, 2003.
- SAUER, T.; NETO, G.C.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147-154, 2002.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, D. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, New York, Wiley, p. 681, 1993.
- SENTHILKUMAAR, S.; PORKODI, K. Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, p. 184-189, 2005.
- SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy*, v. 4, p. 91-113, 2002.
- SOARES, E.T. *Degradação fotocatalítica de corantes têxteis*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

- SON, H.-S.; LEE, S.-J.; CHO, I.-H.; ZOH, K.-D. Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*, v. 57, p. 309–317, 2004.
- SOPAJAREE, K.; QASIM, S. A.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. Integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I. Experiments and modeling of a batch-recirculated photoreactor. *Journal Applied Eletrochemistry*, v. 29, n. 5, p. 533-539, 1999a.
- SOPAJAREE, K.; QASIM, S. A.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. Integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part II. Experiments on the ultrafiltration init and combined operation. *Journal Applied Eletrochemistry*, v. 29, n. 9, p. 1111-1118, 1999b.
- SUBRAMANIAN, V.; PANGARKAR, V.G.; BEENACKERS, A.A.C.M. Photocatalytic degradation of PHBA: relationship between substrate adsorption and photocatalytic degradation. *Clean Prod. Process.*, v. 2, p. 149, 2000.
- SURI, R.P.S.; LIU, J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.L.; MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental Research*, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.
- TANAKA, K.; HISANAGA, T.; RIVERA, A. Effect of Crystal Form of TiO₂, on the Photocatalytic Degradation of Pollutants.” In: *Photocatalytic Treatment of Water and Air*, OLLIS, D. F., AL-EKABI, H., Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1993.
- TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.
- TOPALOV, A.; MOLNÁR-GÁBOR, D.; KOSANIĆ, M.; ABRAMOVIĆ, B. Photomineralization of the herbicide Mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂. *Water Research*, v. 34, p. 1473-1478, 2000.
- TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, v. 122, p. 178-192, 1990.
- van WELL, M.; DILLERT, R.H.G.; BAHNEMANN, D.W. A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification. *J. Solar Energy Eng.*, v. 119, p. 114-119, 1997.
- VIDAL, A.; HERRERO, J.; ROMERO, M.; SANCHEZ, B.; SANCHEZ, M. Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 79, p. 213-219, 1994.

- WATTS, R. J.; KONG, S.; LEE, W. Sedimentation and reuse of titanium dioxide: applications to suspended photocatalyst reactors. *J. Environ. Eng.*, v. 121, p. 730-735, 1995.
- WEI, T.; WAN, C. Kinetic of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 69, p. 241-249, 1992.
- WEST, R.C.; ASTLE, M.J.; BEYER, W.H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Handbook), Inc. Boca Raton, Florida, 1985.
- WINTERBOTTOM, J. M.; KHAN, Z.; BOYES, A. P. Photocatalysed oxidation of phenol in water using a cocurrent downflow contactor reactor (CDCR). *Environ. Prog.*, v. 16, n. 2, p. 125-131, 1997.
- WONG, C.C.; CHU, W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*, v. 50, p. 981-987, 2003.
- YAMAZAKI, S.; MATSUNAGA, S.; HORI, K. Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Water using TiO₂ Pellets. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 1022, 2001.
- ZHAO, J.; WU, T.; WU, K.; OIKAWA, K.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine b in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: Evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 2394-2400, 1998.
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

Apêndice A

Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica

A.1 Dados dos testes preliminares

Tabela A.1: Dados da curva de calibração para o estireno.

C_A (mg L ⁻¹)	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Média
1,1	50,64	50,91	50,87	51,03	50,8625
5,4	276,1	273,01	268,75	275,89	273,4375
10,8	551,15	566,56	564,63	566,04	562,095
14,4	750,04	730,55	743,19	747,0	742,695
22,5	1187,58	1165,78	1193,24	1157,08	1175,92
36,1	1849,59	1827,67	1862,79	1815,43	1838,87
49,6	2495,69	2579,11	2557,17	2528,17	2540,035

Tabela A.2: Dados da curva de calibração para o benzaldeído.

C_A (mg L ⁻¹)	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Média
1,0	17,82	17,73	18,16	17,44	17,78
5,2	104,45	104,02	108,08	106,76	105,82
10,4	264,54	279,13	260,46	260,19	266,08
15,6	447,19	447,22	405,86	443,76	436,00
26,0	715,13	722,36	705,12	703,49	711,52

Tabela A.3: Dados cinéticos dos experimentos de perda de estireno para o ambiente.

Tempo (min)	Exp-1 C_A (mgL ⁻¹)	Exp-2 C_A (mgL ⁻¹)	Exp-3 C_A (mgL ⁻¹)	Exp-4 C_A (mgL ⁻¹)	Exp-5 C_A (mgL ⁻¹)	Média C_A (mgL ⁻¹)	Média C_A/C_{A0}
0	24,3745	22,1969	43,0327	31,5013	36,2468	31,4704	1
15	23,3092	21,4220	40,9133	30,0242	34,7814	30,0900	0,9561
30	22,3831	20,2660	39,4764	28,9593	33,3856	28,8941	0,9181
60	21,5028	19,6068	37,5579	27,9734	32,0432	27,7368	0,8813
90	21,4028	19,5026	37,1448	27,5891	31,6109	27,4501	0,8722

Tabela A.4: Dados cinéticos dos experimentos de fotólise.

Tempo (min)	Fotólise C_A médio (mg L ⁻¹)	Perda p/ ambiente C_A médio (mg L ⁻¹)	Fotólise corrigida C_A (mg L ⁻¹)	Fotólise corrigida C_A/C_{A0}
0	23,9964	0	23,9964	1
15	22,3121	1,3803	23,6925	0,9873
30	20,8939	2,5763	23,4703	0,9780
60	19,5982	3,7336	23,3318	0,9723
90	19,2676	4,0203	23,2879	0,9704

Tabela A.5: Dados dos experimentos de adsorção de estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 55,3$ mg L⁻¹, $C_{cat} = 0,55$ g L⁻¹, $T = 30^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	Massa adsorvida (mg) pH = 4,0	Massa adsorvida (mg) pH = 6,25	Massa adsorvida (mg) pH = 9,0
0	0	0	0
10	15,0579	19,6841	13,7398
20	18,8877	26,2482	17,2471
30	23,7017	33,6485	20,2701
50	24,6185	35,3905	20,9786
90	24,8897	36,2780	21,7203

Tabela A.6: Dados experimentais da variação do O₂ dissolvido e pH durante a reação.

Tempo (min)	pH	(%) O ₂ dissolvido
0	6,271	100
10	6,241	97,11
20	6,199	95,46
30	6,157	92,84
40	6,139	90,75
50	6,061	88,39
60	6,024	86,34
70	5,994	84,85
80	5,976	82,71
90	5,917	81,44
100	5,891	80,5
110	5,839	79,18
120	5,796	78,79
130	5,731	77,63
140	5,692	77,06
150	5,656	76,55
160	5,58	76,31
170	5,523	75,4
180	5,482	75,51

A.2 Dados da cinética da degradação de estireno

Tabela A.7: Dados cinéticos da degradação de estireno. (Condições experimentais: C_{Ao} = 24,16 mg L⁻¹, C_{cat} = 0,55 g L⁻¹, T = 30°C, pH = 6,25).

Tempo (min)	C _A (mg L ⁻¹)	C _A /C _{Ao}	Ln (C _{Ao} /C _A)
0	24,1675	1	0
15	12,5909	0,5209	0,6520
30	6,3125	0,2611	1,3426
60	2,7109	0,1121	2,1877
90	1,2000	0,0496	3,0027

Tabela A.8: Dados cinéticos do efeito da concentração inicial de estireno. (Condições experimentais: $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	Exp-1		Exp-2		Exp-3		Exp-4		Exp-5	
	$C_A(\text{mol L}^{-1})$	C_A/C_{A0}	$C_A (\text{mg L}^{-1})$	C_A/C_{A0}	$C_A (\text{mol L}^{-1})$	C_A/C_{A0}	$C_A (\text{mol L}^{-1})$	C_A/C_{A0}	$C_A (\text{mol L}^{-1})$	C_A/C_{A0}
0	$1,47 \times 10^{-4}$	1	$2,05 \times 10^{-4}$	1	$2,51 \times 10^{-4}$	1	$4,79 \times 10^{-4}$	1	$5,50 \times 10^{-4}$	1
15	$8,17 \times 10^{-5}$	0,5573	$1,20 \times 10^{-4}$	0,5849	$1,62 \times 10^{-4}$	0,6439	$3,38 \times 10^{-4}$	0,7061	$4,26 \times 10^{-4}$	0,7750
30	$4,92 \times 10^{-5}$	0,3354	$8,08 \times 10^{-5}$	0,3948	$1,21 \times 10^{-4}$	0,4813	$2,82 \times 10^{-4}$	0,5880	$3,62 \times 10^{-4}$	0,6592
60	$2,06 \times 10^{-5}$	0,1406	$4,29 \times 10^{-5}$	0,2097	$8,74 \times 10^{-5}$	0,3479	$2,17 \times 10^{-4}$	0,4533	$2,88 \times 10^{-4}$	0,5247
90	$4,14 \times 10^{-6}$	0,0282	$1,78 \times 10^{-5}$	0,0868	$5,61 \times 10^{-5}$	0,2235	$1,66 \times 10^{-4}$	0,3464	$2,15 \times 10^{-4}$	0,3907
Exper.	$C_{A0}(\text{gmol L}^{-1})$		$1/ C_{A0}$		dC_{A0}/dt		$1/(dC_{A0}/dt)$			
1	$1,47 \times 10^{-4}$		$6,82 \times 10^3$		$4,33 \times 10^{-6}$		$2,31 \times 10^5$			
2	$2,05 \times 10^{-4}$		$4,88 \times 10^3$		$5,66 \times 10^{-6}$		$1,77 \times 10^5$			
3	$2,51 \times 10^{-4}$		$3,98 \times 10^3$		$5,96 \times 10^{-6}$		$1,68 \times 10^5$			
4	$4,79 \times 10^{-4}$		$2,08 \times 10^3$		$9,38 \times 10^{-6}$		$1,07 \times 10^5$			
5	$5,5 \times 10^{-4}$		$1,81 \times 10^3$		$8,24 \times 10^{-6}$		$1,21 \times 10^5$			

Tabela A.9: Dados cinéticos do experimento do efeito da concentração de catalisador. (Condições experimentais: pH = 6,25, T = 30°C).

Tempo (min)	Exp – 1 $C_{\text{cat}} = 0,11 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$		Exp – 2 $C_{\text{cat}} = 0,22 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$		Exp – 3 $C_{\text{cat}} = 0,33 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$		Exp – 4 $C_{\text{cat}} = 0,44 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$		Exp – 5 $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$		Exp – 6 $C_{\text{cat}} = 0,66 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	
	C_A médio (mg L^{-1})	Ln (C_{A0}/C_A)	C_A médio (mg L^{-1})	Ln (C_{A0}/C_A)	C_A médio (mg L^{-1})	Ln (C_{A0}/C_A)	C_A médio (mg L^{-1})	Ln (C_{A0}/C_A)	C_A médio (mg L^{-1})	Ln (C_{A0}/C_A)	C_A médio (mg L^{-1})	Ln (C_{A0}/C_A)
0	42,7123	0	34,5732	0	24,1768	0	32,7917	0	24,1675	0	23,4719	0
15	29,0848	0,3842	22,0091	0,4516	13,2251	0,6032	19,1783	0,5363	12,5909	0,6520	13,6522	0,5418
30	16,3197	0,9621	12,5601	1,0125	9,3243	0,9527	10,6252	1,1269	6,3125	1,3424	8,1390	1,0591
60	8,3965	1,6266	6,9275	1,6075	5,1602	1,5444	6,6673	1,5929	2,7109	2,1877	5,1636	1,5141
90	3,9853	2,3718	3,4770	2,2968	2,7331	2,1799	2,9649	2,4033	1,2000	3,0026	2,1720	2,3801
K_{ap} (min^{-1})	0,0308		0,033		0,0335		0,0377		0,0445		0,0355	

OBS: As constantes cinéticas foram calculadas para os 30 min iniciais.

Tabela A.10: Dados cinéticos do efeito do pH inicial para o estireno. (Condições experimentais: $C_{A0} = 22 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	Exp – 1 pH = 4,5		Exp – 2 pH = 6,25		Exp – 3 pH = 7,5		Exp – 4 pH = 9,0	
	$C_A \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln } (C_{A0}/C_A)$	$C_A \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln } (C_{A0}/C_A)$	$C_A \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln } (C_{A0}/C_A)$	$C_A \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln } (C_{A0}/C_A)$
0	22,2404	0	24,1675	0	21,3944	0	19,6492	0
15	12,2681	0,5949	12,5909	0,6520	12,2130	0,5606	11,6074	0,5263
30	7,9990	1,0225	6,3125	1,3424	7,6035	1,0345	8,4050	0,8492
60	4,2127	1,6638	3,4550	1,9451	4,2109	1,6254	4,1547	1,5537
90	1,8848	2,4680	1,6885	2,6611	2,1746	2,2862	2,0925	2,2396
$k_{ap} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0352		0,0445		0,0351		0,0297	

OBS: As constantes cinéticas foram calculadas para os 30 min iniciais.

Tabela A.11: Dados cinéticos do efeito da adição de H_2O_2 . (Condições experimentais: $C_{\text{A}0} = 26,8 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,25$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $3,8 \text{ mW cm}^2$).

Tempo (min)	Exp – 1 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0$ (mmol L^{-1})		Exp – 2 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,93$ (mmol L^{-1})		Exp – 3 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,86$ (mmol L^{-1})		Exp – 4 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,79$ (mmol L^{-1})		Exp – 5 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,72$ (mmol L^{-1})		Exp – 6 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9,65$ (mmol L^{-1})	
	C_A (mg L^{-1})	Ln ($C_{\text{A}0}/C_A$)	C_A (mg L^{-1})	Ln ($C_{\text{A}0}/C_A$)	C_A (mg L^{-1})	Ln ($C_{\text{A}0}/C_A$)	C_A (mg L^{-1})	Ln ($C_{\text{A}0}/C_A$)	C_A (mg L^{-1})	Ln ($C_{\text{A}0}/C_A$)	C_A (mg L^{-1})	Ln ($C_{\text{A}0}/C_A$)
0	26,1565	0	28,7858	0	26,9681	0	25,4726	0	28,0652	0	25,2900	0
15	17,8209	0,3837	17,7270	0,4847	16,6442	0,4825	15,6121	0,4894	16,0644	0,5579	17,2851	0,3803
30	12,5897	0,7312	12,3452	0,8461	11,1002	0,8876	9,4726	0,9891	10,4022	0,9925	11,1669	0,8174
60	8,3208	1,1453	8,2968	1,2437	5,2109	1,6438	3,2446	2,0843	3,9459	1,9618	4,1017	1,8185
90	4,5277	1,7538	4,4775	1,8596	2,5045	2,3765	1,0867	3,1550	1,4523	2,9613	1,9858	2,5445
k_{ap} (min^{-1})	0,0198		0,0214		0,027		0,0352		0,0314		0,0287	

Tabela A.12: Dados do experimento de carbono orgânico total.

Tempo (min)	Concentração de COT (mg L ⁻¹)
0	33,630
15	26,950
30	21,390
60	18,550
90	17,210
150	16,080
210	14,610
300	12,070

Tabela A.13: Dados das concentrações experimentais e calculadas para o estireno, benzaldeído e CO₂. (Condições experimentais: C_{A0} = 32,9 mg L⁻¹, T = 30°C, pH = 6,25, C_{cat} = 0,55 g L⁻¹ e fluxo radiante = 3,8 mW cm²).

Tempo (min)	C _A Exp (mg L ⁻¹)	C _B Exp (mg L ⁻¹)	C _C Exp (mg L ⁻¹)	C _A Sim (mg L ⁻¹)	C _B Sim (mg L ⁻¹)	C _C Sim (mg L ⁻¹)
0	32,9180	0	0	32,9180	0	0
15	23,9750	3,0770	24,2521	23,4945	2,2605	27,5717
30	16,9476	5,5181	44,3231	16,7721	3,7251	47,7030
60	12,1931	7,1367	54,5752	8,5507	5,1791	73,4478
90	9,0836	7,7761	59,4124	4,3534	5,5187	87,8279
150	6,5405	9,0075	63,4916	1,1352	4,9350	101,5346
210	3,0209	7,9333	68,7982	0,2937	3,9904	107,6299
300	0,9378	5,8421	77,9673	0,0388	2,7487	112,4827

A.3 Dados da cinética da degradação do benzaldeído

Tabela A.14: Dados dos experimentos de adsorção de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{Bo} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	Massa adsorvida (mg) pH = 4,0	Massa adsorvida (mg) pH = 5,5	Massa adsorvida (mg) pH = 7,0	Massa adsorvida (mg) pH = 8,5
0	0	0	0	0
10	3,0098	4,2940	5,9045	2,8056
20	5,1760	7,2226	9,7271	4,7401
30	6,3874	9,6133	13,2907	5,9892
50	6,6274	9,9910	13,8797	6,0519
90	6,6709	10,0131	13,9593	6,0898

Tabela A.15: Dados cinéticos da degradação de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{Bo} = 19,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, pH = 7,0 e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^{-2}$).

Tempo (min)	$C_B \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	C_B/C_{Bo}	$\text{Ln}(C_{Bo}/C_B)$
0	19,4849	1	0
15	15,5900	0,8001	0,2230
30	12,8612	0,6600	0,4154
60	9,8058	0,5032	0,6866
90	8,1664	0,4191	0,8696
120	7,0937	0,3640	1,0104

Tabela A.16: Dados cinéticos do efeito da concentração inicial de benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{\text{cat}} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^2$).

Tempo (min)	Exp - 1		Exp - 2		Exp - 3		Exp - 4	
	$C_B \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	C_B/C_{B_0}	$C_B \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	C_B/C_{B_0}	$C_B \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	C_B/C_{B_0}	$C_B \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	C_B/C_{B_0}
0	$10,54 \times 10^{-4}$	1	$1,78 \times 10^{-4}$	1	$3,17E \times 10^{-4}$	1	$6,98 \times 10^{-4}$	1
15	$8,10 \times 10^{-5}$	0,7687	$1,44 \times 10^{-4}$	0,8107	$2,65 \times 10^{-4}$	0,8348	$6,29 \times 10^{-4}$	0,9009
30	$6,85 \times 10^{-5}$	0,6498	$1,28 \times 10^{-4}$	0,7232	$2,47 \times 10^{-4}$	0,7786	$5,90 \times 10^{-4}$	0,8448
60	$5,46 \times 10^{-5}$	0,5182	$1,04 \times 10^{-4}$	0,5840	$2,22 \times 10^{-4}$	0,7012	$5,61 \times 10^{-4}$	0,8043
90	$4,67 \times 10^{-5}$	0,4430	$9,63 \times 10^{-5}$	0,5421	$2,14 \times 10^{-4}$	0,6759	$5,43 \times 10^{-4}$	0,7786
120	$4,55E \times 10^{-5}$	0,4318	$9,08 \times 10^{-5}$	0,5113	$2,03 \times 10^{-4}$	0,6415	$5,32 \times 10^{-4}$	0,7622
Exper	$C_{B_0} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$		$1/C_{B_0}$		(dC_{B_0}/dt)		$1/(dC_{B_0}/dt)$	
1	$10,54 \times 10^{-4}$		$9,48 \times 10^3$		$1,63 \times 10^{-6}$		$6,15 \times 10^5$	
2	$1,78 \times 10^{-4}$		$5,63 \times 10^3$		$2,24 \times 10^{-6}$		$4,47 \times 10^5$	
3	$3,17 \times 10^{-4}$		$3,16 \times 10^3$		$3,49 \times 10^{-6}$		$2,87 \times 10^5$	
4	$6,98 \times 10^{-4}$		$1,43 \times 10^3$		$4,61 \times 10^{-6}$		$2,17 \times 10^5$	

Tabela 1.17: Dados cinéticos do efeito do pH inicial para o benzaldeído. (Condições experimentais: $C_{Bo} = 18,7 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,55 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e fluxo radiante = $0,7 \text{ mW cm}^2$).

Tempo (min)	Exp – 1 pH = 4,0	Exp – 2 pH = 5,5	Exp – 3 pH = 7,0	Exp – 4 pH = 8,5	pH	r_{Bo} ($\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
	C_B (mol L^{-1})	C_B (mol L^{-1})	C_B (mol L^{-1})	C_B (mol L^{-1})		
0	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$		
15	$1,44 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-4}$	4,0	$1,98 \times 10^{-6}$
30	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$	5,5	$2,24 \times 10^{-6}$
60	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$	$9,24 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$	7,0	$2,45 \times 10^{-6}$
90	$1,07 \times 10^{-4}$	$8,69 \times 10^{-5}$	$7,70 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	8,5	$1,98 \times 10^{-6}$
120	$1,00 \times 10^{-4}$	$7,72 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-4}$		