

PROCESSO FOTOCATALÍTICO ACOPLADO À MICROFILTRAÇÃO
PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS
RECALCITRANTES

Silvana Karelle dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Dr^a. Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

SANTOS, SILVANA KARELLE DOS

Processo Fotocatalítico Acoplado
À Microfiltração Para Degradação de
Poluentes Orgânicos Recalcitrantes.
[Rio de Janeiro] 2007.

XVIII, 109 p. 29,7 cm
(COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia
Química, 2007).

Dissertação – Universidade
Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Fotocatálise Heterogênea
2. Membranas
3. Poluentes Recalcitrantes
4. ZnO
5. TiO₂

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sei que sem a sua vontade, nada nessa vida é possível.

Agradeço aos meus orientadores Cristiano e Neuman pela proposta da tese, pela confiança e principalmente pelos ensinamentos que me proporcionaram durante este trabalho.

Aos meus pais que apesar de não entenderem muito bem o meu trabalho, sempre se mostravam interessados em aprender o que eu fazia e ainda, me davam muito apoio.

Aos funcionários e amigos do PAM, pelo acolhimento, atenção e carinho. Gostaria de deixar um agradecimento em especial ao Roberto, à Aline, à Kátia, ao Walter, ao Luiz Fernando e às estagiárias Catarine e Priscila.

Aos funcionários do NUCAT, e em especial à Maria Auxiliadora.

Aos meus amigos que no momento de estresse estavam sempre do meu lado me animando e me apoiando.

À COPPE/PEQ por ter me selecionado para o mestrado em 2005.

À FAPERJ pela bolsa de mestrado concedida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PROCESSO FOTOCATALÍTICO ACOPLADO À MICROFILTRAÇÃO
PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS
RECALCITRANTES

Silvana Karelle dos Santos

Março/2007

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges.
Neuman Solange de Resende.

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi estudar a fotocatalise heterogênea associada a membranas de microfiltração, como processo de tratamento de efluentes que contém compostos recalcitrantes e utilizando como molécula teste, o corante e indicador ácido-base vermelho de metila. O enfoque principal foi dado à preparação e caracterização dos fotocatalisadores e à montagem do sistema contínuo associado às membranas de MF.

Os fotocatalisadores escolhidos foram o ZnO e o TiO₂ obtidos pela reação de carbonato de sódio com nitrato de zinco e hidrólise do isopropóxido de titânio, respectivamente. Além disso, o TiO₂ comercial P25-Degussa foi utilizado para fins comparativos e o fotocatalisador suportado 10% ZnO/ TiO₂ foi desenvolvido.

Primeiramente, o processo fotocatalítico foi estudado em reator batelada, onde foram analisadas as influências da concentração de corante, do teor de fotocatalisador, do oxigênio dissolvido no meio reacional e da intensidade da luz. Posteriormente, com a utilização do fotocatalisador de melhor desempenho dentre os preparados no estudo anterior, estudou-se o processo acoplado à MF através da caracterização do comportamento da membrana e da influência da área de incidência, da intensidade da luz e do teor de fotocatalisador.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHOTOCATALYTIC PROCESS ASSOCIATED TO MICROFILTRATION FOR
DEGRADATION OF RECALCITRANTS ORGANICS POLLUTANTS

Silvana Karelle dos Santos

March/2007

Advisors: Cristiano Piacsek Borges
Neuman Solange de Resende

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to develop a efficient process of cleaning wastewater containing recalcitrant pollutants associating heterogenous photocatalisis to microfiltration membranes. Methyl Red which is a acid-base indicator was the dye chosed as a test-molecule.

ZnO and TiO₂ was the photocatalysts chosen and prepared through the reaction between sodium carbonate and zinc nitrate and hidrolisis of titanium isoproprade, respectively. Comercial TiO₂ P25-Degussa was used to compare the performances and the suported photocatalyst 10% ZnO/ TiO₂ was developed.

Firstly the photocatalytic process was studied in a batch system where the influence of dye and photocatalyst concentration, oxigen dissolved and light intensity were analised. Afterwards, the photocatalyst of best performance was used on the process associated to microfiltration membranes to study the influence of the incident area, photocatalyst concentration, light intensity and membranes behave.

ÍNDICE

<u>CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos</u>	<u>1</u>
<u>CAPÍTULO 2 – Fundamentos Teóricos</u>	<u>5</u>
2.1. Poluentes orgânicos recalcitrantes	5
2.2. Métodos convencionais de tratamento de águas e efluentes	6
2.3. Processos oxidativos avançados	7
2.4. Fotocatálise heterogênea	9
2.4.1. Semicondutores fotocatalíticos	11
2.4.1.1. Óxido de titânio – TiO_2	14
2.4.1.2. Óxido de Zinco – ZnO	17
2.4.2. Variáveis que influenciam a fotocatalise heterogênea	18
2.4.2.1. Aceptores de elétrons	18
2.4.2.2. Ânions inorgânicos	19
2.4.2.3. Íons de metais de transição	19
2.4.2.4. Teor de fotocatalisador	20
2.4.2.5. Intensidade da luz	20
2.4.2.6. Temperatura	21
2.4.2.7. pH	21
2.4.2.8. Concentração do poluente orgânico	22
2.4.2.9. Modo de operação	22
2.4.3. Radiação UV	23
2.5. Processos de separação por membranas	25
2.5.1. Tipos de membranas	27

2.5.2. PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz	30
2.5.2.1. <i>Microfiltração</i>	32
2.5.2.2. <i>Ultrafiltração</i>	33
2.5.2.3. <i>Princípios dos processos que utilizam o gradiente de pressão</i>	33
2.5.3. Geometria das membranas	35
2.6. Revisão da literatura	36
2.6.1. Aplicação da Fotocatálise heterogênea	36
<u>CAPÍTULO 3 – Procedimentos e Metodologia Experimental</u>	43
3.1. Molécula teste para representar poluentes recalcitrantes	43
3.1.1. Espectro do corante vermelho de metila	44
3.1.2. Curva de calibração	46
3.2. Preparo dos fotocatalisadores	46
3.2.1. Óxido de titânio – TiO ₂	46
3.2.2. Óxido de zinco – ZnO	47
3.2.3. Fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO ₂	47
3.3. Caracterização dos fotocatalisadores	47
3.3.1. Superfície específica (método BET)	48
3.3.2. Composição Química - Fluorescência de Raios – X	48
3.3.3. Identificação de fases- Difração por Raios –X	48
3.3.4. Distribuição de tamanho de partículas	48

3.3.5. Ponto isoelétrico dos fotocatalisadores	49
3.4. Adsorção da molécula teste na superfície dos fotocatalisadores	49
3.5. Sistema experimental para reações em batelada	49
3.5.1. Fotólise	51
3.5.2. Estudo da influência do oxigênio dissolvido no meio reacional	51
3.5.3. Amostragem	52
3.6. Membranas de microfiltração (MF)	53
3.6.1. Preparação do módulo de permeação	53
3.6.2. Caracterização das fibras ocas	54
3.7. Sistema fotocatalítico acoplado a MF	56
<u>CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões</u>	58
4.1. Caracterização dos fotocatalisadores	58
4.1.1. Morfologia	58
4.1.2. Identificação de fases – Difração de Raios X	60
4.2. Estudo da Adsorção	62
4.3. Processo fotocatalítico conduzido em batelada	64
4.3.1. Avaliação da fotólise	64
4.3.1.1. <i>Influência da fonte incidente</i>	65
4.3.2. Fotocatálise heterogênea	66

4.3.2.1	<i>Concentração de corante</i>	67
4.3.2.2	<i>Ordem da reação</i>	69
4.3.2.3	<i>Teor de fotocatalisador</i>	71
4.3.2.4	<i>Oxigênio dissolvido no meio reacional</i>	74
4.3.2.5	<i>Desempenho do fotocatalisador suportado</i>	77
4.3.2.6	<i>Intensidade da luz</i>	78
4.3.3	Considerações parciais	80
4.4	Processo fotocatalítico associado a MF	82
4.4.1	Seleção e caracterização da membrana de MF	82
4.4.1.1	<i>Caracterização morfológica</i>	83
4.4.1.2	<i>Propriedade de transporte da membrana de MF</i>	84
4.4.2	Sistema fotocatalítico acoplado a membranas de MF	85
4.4.2.1	<i>Dimensionamento do sistema acoplado</i>	85
4.4.2.2	<i>Condições operacionais do sistema acoplado</i>	87
4.4.2.3	<i>Influência da área de incidência de UV-C</i>	88
4.4.2.4	<i>Determinação da velocidade de degradação</i>	88
4.4.3	Influência das variáveis de processo	91
4.4.3.1	<i>Teor de fotocatalisador (ZnO)</i>	91
4.4.3.2	<i>Intensidade da luz UV-C</i>	95
4.4.3.3	<i>Radiação UV-C no módulo de MF</i>	97
<u>CAPÍTULO 5 – Conclusões e Sugestões</u>		98
<u>CAPÍTULO 6 – Referências Bibliográficas</u>		102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema do mecanismo de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos oxidativos. Fonte: Suri <i>et al.</i> ,1993	10
Figura 2.2. Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de “band-gap” de alguns semicondutores, em pH 0, através do potencial redox selecionados. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). (Fonte: CHOI, 2006)	11
Figura 2.3. Comparação dos diferentes comprimentos de ondas (Fonte: http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html)	25
Figura 2.4. Processo de separação por permeação através de membranas	26
Figura 2.5. Desenho esquemático das seções transversais de membranas com morfologias mais comumente encontradas	29
Figura 2.6. Comparação dos PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz	31
Figura 2.7. Esquema do módulo de permeação, no qual a corrente de alimentação é fracionada em uma corrente concentrada e outra diluída (permeado) na espécie de interesse	32
Figura 2.8. Relação esperada entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão através de membranas de MF, UF, NF e OI	34
Figura 2.9. Esquema do PTR instalado em Almeria na Espanha (Adaptado por Sánchez, (1993)). Fonte: BAHNEMANN, 2004. a) Água poluída b) Bomba c) Injeção de oxigênio d) Trocador de calor e) Amostras f) Água limpa. g) Sensor de oxigênio	37

Figura 2.10. Fotografia do TFFBR instalado em Almeria na Espanha (Foto: D. Bockelmann). Fonte: Bahnemann, 2004 38

Figura 2.11. **a)** DSSR instalado em Hannover na Alemanha (Foto: R. Golish, ISFH) **b)** Esquema do CPR instalado em Almeria na Espanha (MALATO *et al.*, 2002).1)Espelho 2) Saída de líquido 3) Tubo de Teflon 4) Entrada de líquido 5) Ângulo de incidência Fonte: BAHNEMANN, 2004 38

Figura 2.12. Fotoreator com membrana e operando com o fotocatalisador em suspensão.**A:** Reservatório de oxigênio, **B:** reator, **C:** água termostática, **D:** lâmpada UV, **E:** manômetro, **F:** rotâmetro, **G:** módulo com a membrana, **H:** agitador magnético, **P:** bomba peristáltica, **Sa:** tanque de alimentação, **Sp:** reservatório de permeado 39

Figura 2.13. Fotoreator acoplado a membrana de microfiltração

1) Tanque de alimentação 2) Alimentação de efluente 3) Sensor de nível de água 4) Aeração 5) Água para refrigeração 6) “Backwash” 7) Saída do efluente tratado 41

Figura 2.14. Fotoreator integrado a membrana de UF.

1) Solução 2) Fonte de luz 3) Suprimento de ar 4) Bomba 5) Reservatório 6) Retido 7) Fibra oca 8) Permeado 41

Figura 3.1. Estrutura molecular do corante vermelho de metila 44

Figura 3.2. Varredura espectral do corante vermelho de metila 45

Figura 3.3. Curva de calibração (absorbância x concentração de corante) 46

Figura 3.4. Sistema experimental do processo fotocatalítico em batelada, sem a aeração do sistema e sob a fonte UV-C de 60W 50

Figura 3.5. Esquema do sistema experimental para o estudo das reações fotocatalíticas.

(a) Fonte UV-C de 30W/60W, (b) Reator de 250 ml, (c) placa de agitação e (d) suprimento de ar purificado 51

- Figura 3.6. Sistema reacional conduzido com atmosfera inerte (Nitrogênio). **a)** mangueira acoplada à borda do reator **b)** cilindro de nitrogênio **c)** nitrogênio borbulhado no interior do sistema 52
- Figura 3.7. (a) Módulos de permeação com feixe de fibras ocas em U e (b).saída do permeado 54
- Figura 3.8. Sistema fotocatalítico associado a membranas de fibra oca.
(a) Bomba de vácuo; (b) Erlenmeyer; (c) Placa de agitação; (d) Becher de 1L; (e) Módulo de PVC contendo as membranas de fibra oca; (f) Agitador Magnético; (g) Bomba peristáltica h) fonte UV-C de 30 ou 60W 55
- Figura 3.9. Sistema fotocatalítico contendo um feixe de fibras ocas imerso no meio reacional. (a) detalhe da fonte de UV-C; (b) detalhe da saída de permeado 57
- Figura 4.1. Difratogramas de Raios-X dos fotocatalisadores a) 10% ZnO/TiO₂, TiO₂ e ZnO b) TiO₂ e P25-Degussa. 61
- Figura 4.2. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no ZnO, em pH 9,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L. 63
- Figura 4.3. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no TiO₂ comercial (P25-Degussa), em pH 7,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L. 63
- Figura 4.4. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no TiO₂, em pH 7,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L. 64
- Figura 4.5. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no 10% ZnO/TiO₂, em pH 7,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L. 64
- Figura 4.6. Efeito da concentração de corante no estudo da Fotólise com a fonte UV-C de 30W em 5 h. a) em pH 9,0 e b) em pH 7,0. 65

Figura 4.7. Estudo da Fotólise na fonte UV-C de 30W, em 24 horas de duração e concentração de corante 20 mg/L. a) em pH 9,0 b) em pH 7,0. 65

Figura 4.8. Efeito do pH no estudo da Fotólise a) em pH 7,0 e b) em pH 9,0. Condições: Fonte UV-C de 60W, concentração de corante 20 mg/L e 24 horas de duração. 66

Figura 4.9. Efeito da concentração de corante com o uso do ZnO no teor de 1,0 g/L, em pH 9,0, sem aeração do sistema e com concentrações iniciais de corante de 20, 50, 100 e 200 mg/L. 67

Figura 4.10. Acompanhamento do processo fotocatalítico utilizando-se o ZnO através da descoloração do corante. 68

Figura 4.11. Desempenho do óxido de titânio sintetizado e do comercial, com teor de 1g/L, sem aeração do sistema e em pH= 7,0 69

Figura 4.12. Determinação da ordem da reação.a) Ajuste linear e b) Ajuste exponencial Condições: Fonte UV-C de 30W, sistema sem aeração, ZnO (1,0 g/L) e concentração de corante de 20 mg/L. 70

Figura 4.13. Efeito do teor de Fotocatalisador na degradação do corante VM. Condições experimentais: pH=PI, sistema aerado, fonte UV-C de 30W, concentração inicial de corante 20 mg/L. (a) TiO₂ b) ZnO c) P25-Degussa. 73

Figura 4.14. Efeito do oxigênio presente no meio reacional. Condições experimentais: pH = PI, fonte UV-C de 30W, teor de 1,0 g/L e concentração inicial de corante em torno de 20 mg/L. a) TiO₂ b) ZnO c) P25-Degussa. 75

Figura 4.15. Curvas de degradação fotocatalítica do corante VM para as amostras de 10%ZnO/TiO₂, ZnO e TiO₂. Condições experimentais: Sistema aerado, fonte UV-C de 30W, pH = PI , teor de fotocatalisador de 1,0 g/L e concentração inicial de corante de 20 mg/L. 78

Figura 4.16. Efeito da Intensidade da luz para a) ZnO e b) TiO₂. Condições experimentais: pH = PI, teor de 1,0 g/L e sistema sem aeração. 79

Figura 4.17. Efeito da Intensidade da luz para a) 10% ZnO/TiO₂ e b) P25-Degussa. Condições experimentais: pH = PI, teor de 1,0 g/L e sistema sem aeração. 79

Figura 4.18. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores em pH = PI, sistema sem aeração, teor de 1 g/L de fotocatalisador, fonte UV-C de 30W e concentração inicial de corante de 20 mg/L. Fotólise a) em pH 7,0 e b) em pH 9,0. 81

Figura 4.19. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores em pH = PI, sistema sem aeração, teor de 1 g/L de fotocatalisador, fonte UV-C de 60W e concentração inicial de corante em torno de 20 mg/L. Fotólise a) em pH 7,0 e b) em pH 9,0. 81

Figura 4.20. Fotomicrografia da seção transversal (a) e da superfície (b) da fibra oca antes de sua utilização no sistema acoplado. 83

Figura 4.21. Fotomicrografia da seção transversal (a) e da superfície (b) da fibra oca após sua utilização no sistema acoplado. 83

Figura 4.22. Variação do fluxo permeado em função da diferença de pressão através da membrana e do teor de catalisador (ZnO). 84

Figura 4.23. Detalhe do reator fotocatalítico mostrando a redução na área de incidência da radiação luminosa devido à presença do módulo de MF e do controlador de nível. 88

Figura 4.24. Variação na concentração do corante VM com o tempo de operação com e sem a presença do módulo de MF e do controlador de nível, em diferentes potências de UV-C. Sistema sem aeração, Teor de ZnO = 3 g/L. 89

Figura 4.25. Variação da concentração do corante VM com o tempo de operação do reator fotocatalítico acoplado ao processo de MF. Sem aeração, concentração inicial de

corante = 20 mg/L (71,92 $\mu\text{mol/L}$), pH 9,0, teor de ZnO = 3,0 g/L, fonte de UV-C = 30W. 90

Figura 4.26. Variação da concentração do corante VM em função do tempo operacional, em diferentes condições de operação e teores de ZnO. (a) 4,5 g/L; (b) 3,0 g/L; (c) 1,5 g/L. Concentração inicial do corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$), pH = 9,0, Fonte UV-C = 30W, sem aeração. 93

Figura 4.27. Conversão do corante VM na condição de estado estacionário em função do tempo de residência e do teor de ZnO. Potência da fonte de luz incidente = 30W. 94

Figura 4.28. Variação da concentração do corante VM em função do tempo operacional, em diferentes condições de operação e teores de ZnO. (a) 4,5 g/L; (b) 1,5 g/L. Concentração inicial de corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$), pH = 9,0, Fonte UV-C = 60W, sem aeração. 95

Figura 4.29. Conversão do corante VM na condição de estado estacionário em função do tempo de residência e do teor de ZnO. Potência da fonte de luz incidente = 60W. 97

Figura 4.30. Fotografia do módulo de MF após 1 mês de operação. 97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 : Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	9
Tabela 2.2. Potencial de Oxidação para vários oxidantes em água	9
Tabela 2.3. Alguns poluentes orgânicos degradados pela utilização do TiO ₂ .	16
Tabela 2.4: Divisões da Radiação UV	24
Tabela 2.5. Aplicações dos PSM em tratamento de águas e efluentes	25
Tabela 2.6. Vantagens e desvantagens dos PSM	27
Tabela 2.7. Relação entre a área de permeação e o volume interno do módulo	36
Tabela 3.1: Características do corante vermelho de metila	44
Tabela 3.2. Características das membranas de MF fornecidas pela PAM Membranas	53
Tabela 4.1. Propriedades texturais e composição química dos fotocatalisadores	59
Tabela 4.2. Distribuição de tamanho de partícula dos fotocatalisadores.	59
Tabela 4.3. Determinação da quantidade adsorvida do corante VM no fotocatalisador P25-Degussa após 24 horas	62
Tabela 4.4. Efeito da concentração de corante no processo fotocatalítico de degradação do corante VM com o uso do ZnO	68
Tabela 4.5. Efeito do teor de fotocatalisador nas velocidades de degradação do corante VM	73

Tabela 4.6. Efeito do oxigênio presente no meio reacional na velocidade de degradação do corante VM para os fotocatalisadores estudados no teor de 1,0 g/L.	76
Tabela 4.7. Velocidade de degradação (K) do corante VM para os fotocatalisadores ZnO, TiO ₂ e 10% ZnO/TiO ₂ . nas condições de aeração, teor de 1,0 g/L, 20 mg/L de concentração de VM e uso da fonte UV-C de 30W.	78
Tabela 4.8. Influência da intensidade da luz no desempenho dos fotocatalisadores. Condições: sistema sem aeração, teor de fotocatalisador de 1,0 g/L, pH =PI e concentração inicial do corante VM de 20 mg/L.	79
Tabela 4.9. Permeabilidade hidráulica e retenção das partículas de ZnO apresentada pela membrana nas diferentes condições estudadas	85
Tabela 4.10. Variação no tempo de residência e na área de membrana necessária em função da conversão (degradação) do corante VM	86
Tabela 4.11. Variáveis investigadas e condições operacionais do reator fotocatalítico contínuo	87
Tabela 4.12. Velocidades de degradação obtidas em diferentes condições de incidência da luz	89
Tabela 4.13. Efeito do teor de ZnO sobre a velocidade de degradação e eficiência de degradação do corante VM. Concentração inicial do corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 μmol/L); pH = 9,0; Fonte UV-C = 30W; sistema sem aeração	94
Tabela 4.14. Efeito do teor de ZnO sobre a velocidade de degradação e eficiência de degradação do corante VM. Concentração inicial de corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 μmol/L); pH = 9,0; Fonte UV-C = 60W; sistema sem aeração	96

CAPÍTULO 1 - Introdução e Objetivos

A água é um dos componentes físicos essenciais para a sobrevivência humana e para as diferentes formas de vida existentes no planeta Terra. Nos últimos anos, a disponibilidade de água para consumo se tornou um motivo de bastante preocupação devido ao crescimento populacional desordenado, à rápida industrialização e seu desenvolvimento, além da urbanização e do desenvolvimento das técnicas agrícolas.

Atualmente, o ser humano utiliza cerca de 54% da água doce acessível dos rios, lagos e aquíferos e se continuar aumentando a sua utilização no ritmo atual, dentro de 25 anos, a humanidade absorverá 90% da água doce disponível no planeta, deixando apenas 10% para as outras espécies.

Os rejeitos domésticos, industriais e da agricultura estão cada vez mais enriquecidos com poluentes orgânicos tóxicos e de difícil degradação biológica, além de muitas vezes não haver conhecimento sobre o impacto que estes possam causar no meio ambiente. Dentre esses poluentes, pode-se citar alguns produtos farmacêuticos, como por exemplo, certos antibióticos, que ao serem ingeridos e não metabolizados pelo organismo, são excretados na urina e nas fezes. Estas substâncias são resistentes à degradação química e biológica e podem se acumular nos corpos d'água. No Brasil, em alguns rios, já é possível encontrar estes tipos de substâncias na concentração de 0,1 a 1 $\mu\text{g/L}$ STUMPF *et al.*, (1999) *apud* MOLINARI *et al.*, 2006. Além disso, têm-se outros poluentes oriundos da indústria e da agricultura, com os mesmos efeitos dos produtos farmacêuticos, podendo-se citar os corantes, cuja produção anual a nível mundial está em torno de 700.000 toneladas e cerca de 15% são liberados nos efluentes industriais BAUER *et al.*, (2001) *apud* MAHMOODI *et al.*, 2005, além da agricultura, que com o desenvolvimento no cultivo de milho, cana-de-açúcar, soja e algodão, por exemplo, aumentam cada vez mais o consumo de agrotóxicos como herbicidas, fungicidas e inseticidas, que também contaminam os recursos hídricos.

O Brasil é privilegiado com cerca de 12% de água doce superficial no mundo, porém devido ao grande crescimento populacional local e da diminuição da qualidade

da água, além do grande desperdício, essa quantidade de água disponível vem se tornando cada vez menor. Devido à poluição, cidades como São Paulo estão captando águas de bacias distantes e alterando cursos de rios e a distribuição natural da água na região. Além disso, os rios situados na região do Pantanal, apresentam elevada concentração de determinados agrotóxicos, segundo um estudo feito pela UFMT, prejudicando assim, a fotossíntese de algumas plantas aquáticas e tendo alta toxicidade para algumas espécies de peixes.

Além destes fatores citados, atualmente, a população está ganhando cada vez mais consciência da importância da preservação do meio ambiente, os órgãos ambientais estão se tornando cada vez mais exigentes e as próprias indústrias, por motivos variados, estão buscando o desenvolvimento de técnicas eficientes para o tratamento de seus rejeitos.

O estudo dos processos oxidativos avançados, tendo em destaque a fotocatalise heterogênea, recebeu bastante atenção nos últimos 25 anos devido à elevada eficiência observada na degradação de vários poluentes orgânicos de difícil degradação química e biológica, transformando-os em dióxido de carbono e água.

Dentre os fotocatalisadores, o TiO_2 e o ZnO foram bastante estudados por apresentarem várias características vantajosas, podendo citar a elevada eficiência na degradação de vários poluentes orgânicos, não serem tóxicos, serem resistentes e estáveis quimicamente e de baixo custo. Além disso, estes fotocatalisadores podem ser ativados pela luz solar, tornando o processo fotocatalítico bastante viável economicamente.

Apesar da alta eficiência observada nestes estudos, a fotocatalise heterogênea apresenta como desvantagem a necessidade da separação do efluente tratado do fotocatalisador em suspensão. Desta forma, os estudos deste processo, estão relacionados ao uso do fotocatalisador imobilizado em algum suporte, tornando desnecessária a utilização de etapas posteriores de tratamento, a formas alternativas do uso do fotocatalisador em suspensão e ainda, ao desenvolvimento de novos fotocatalisadores para a melhora de seu desempenho no processo fotocatalítico, além de tornar possível a sua ativação pela energia solar.

Neste trabalho, procurou-se desenvolver um processo inovador de tratamento de efluentes líquidos que contém compostos orgânicos recalcitrantes através do acoplamento da tecnologia de separação por membranas à fotocatalise heterogênea. O processo de separação por membranas é bastante eficiente na remoção de partículas sólidas e apresenta elevada seletividade na separação de várias substâncias. Além disso, apresenta como vantagens, o seu baixo custo e facilidade de escalonamento e de aplicação conjunta a outros processos.

A partir do objetivo geral, alguns objetivos específicos foram estabelecidos:

- ✓ Preparar, caracterizar e analisar o desempenho dos fotocatalisadores puros (ZnO e TiO_2) e suportado (ZnO/TiO_2).
- ✓ Estudar o processo fotocatalítico em regime transiente (batelada) através da influência das principais variáveis operacionais como a concentração de poluente, teor de fotocatalisador, oxigênio presente no meio reacional e intensidade da luz incidente.
- ✓ Avaliar e caracterizar o desempenho da membrana de MF acoplada à fotocatalálise heterogênea,
- ✓ Estudar o processo fotocatalítico acoplado à MF, operando em regime permanente, através do uso do fotocatalisador de melhor desempenho dentre os estudados.

O trabalho desenvolvido encontra-se relatado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentado a fundamentação teórica, a aplicação e a revisão da literatura para o processo fotocatalítico e para os processos de separação por membranas, assim como, alguns trabalhos que estudaram estes dois processos acoplados. O capítulo 3 apresenta a metodologia e os materiais empregados para a execução dos testes experimentais e para a caracterização dos fotocatalisadores e das membranas. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos fotocatalisadores e da membrana de MF, no estudo do processo fotocatalítico, em reator batelada, com a influência das principais variáveis operacionais e conduzido continuamente acoplado à MF. O capítulo 5

apresenta as conclusões adquiridas com os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros na mesma área. Finalmente, o capítulo 6 contém as referências bibliográficas consultadas para a realização deste trabalho.

CAPÍTULO 2 – Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura

Este capítulo apresenta os principais fundamentos teóricos relacionados aos processos oxidativos aplicados ao tratamento de efluentes, enfatizando o processo de fotocatalise heterogênea, que foi utilizado no desenvolvimento desta dissertação. Os princípios e definições dos processos com membranas também são apresentados, visando a fundamentação de sua utilização em associação com o processo fotocatalítico. Uma revisão sucinta da literatura que trata da utilização dos processos em tela para o tratamento de efluentes com poluentes recalcitrantes finaliza o capítulo.

2.1. Poluentes orgânicos recalcitrantes

Os poluentes orgânicos recalcitrantes, ou também conhecidos como persistentes, são compostos químicos que geralmente possuem alta massa molar e alta hidrofobicidade, podendo ser ou não tóxicos e ainda, apresentam volatilidade moderada ou muito baixa. Além destas características, um dos principais impactos ao meio ambiente está relacionado à resistência à degradação e à tendência ao acúmulo no meio onde são lançados.

Segundo OLLIS *et al.* (1989) *apud* TEIXEIRA E JARDIM (2004), a maioria destes poluentes são originados no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papeleiras, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de água residuária, lançamento de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais.

A característica de persistência destes compostos gera vários problemas ambientais. O lançamento destes compostos no ecossistema aquático, por exemplo, pode causar problemas como o bioacúmulo na camada lipídica de alguns organismos e, devido ao elevado nível de toxicidade, pode levar à morte destes. Assim como estes compostos afetam a vida de vários organismos, a grande maioria é também prejudicial à saúde do homem. Há também o problema de poluição visual causado por compostos coloridos como os corantes, bem como a possibilidade de eutrofização, relacionada a

um meio aquático pobre em oxigênio e rico em matéria orgânica, podendo se transformar num mangue. Segundo WAHLSTROM (1997) *apud* ZIMMERMAN *et al.*, 2000, o transporte destes compostos para regiões remotas, onde nunca foram usados, já é motivo de grande preocupação.

O lançamento destes compostos nos corpos d'água acaba afetando também a sociedade, pois, com o desenvolvimento da agricultura e da indústria, freqüentemente, se observa a contaminação de águas superficiais e do lençol freático por várias classes de compostos orgânicos, podendo citar solventes orgânicos voláteis, dioxinas, dibenzofuranos, pesticidas e clorofenóis (HOFFMAN *et al.*, 1995), sendo a maioria tóxica e recalcitrante, reduzindo a disponibilidade de água para consumo.

2.2. Métodos convencionais de tratamento de água e efluentes industriais

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais podem ser divididos em processos baseados na transferência de fase e baseados na destruição dos poluentes. Os processos que envolvem a transferência de fase, como por exemplo, a precipitação, a coagulação, a filtração e a adsorção, são caracterizados por reduzirem o volume do meio contaminado pela transferência do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Assim, são obtidas uma fase composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Segundo GALINDO *et al.*, (2001) *apud* TOOR *et al.*, 2006 a principal desvantagem é a geração de uma corrente concentrada no contaminante, que necessita de etapas posteriores de tratamento, em geral, com custo elevado.

Dentre os processos oxidativos, tem-se o tratamento biológico, os quais são bastante utilizados para a redução da concentração de vários poluentes orgânicos não recalcitrantes, em geral, expressos em termos da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente no efluente em constituintes inorgânicos inócuos. Eles podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando como produtos principais CO₂ e H₂O, ou anaeróbios, que utilizam bactérias, as quais levam principalmente à formação

de CO₂ e CH₄, neste caso, o oxigênio molecular está ausente e outras espécies inorgânicas atuam como aceptores de elétrons (TEIXEIRA E JARDIM, 2004). No processo anaeróbico podem, ainda, ser gerados compostos cancerígenos e subprodutos tóxicos (LEDAKOWICZ, 2001).

Embora muito utilizado, o tratamento biológico pode apresentar dificuldades operacionais, pois depende das condições do meio e das características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (HIDAKA *et al.*, 1989 *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004), LU *et al.*, 1995 *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004)). Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo necessário para a completa oxidação da matéria orgânica (WOODS *et al.*, 1989 *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004)), a dificuldade de disposição do lodo, a faixa estreita de pH e a temperatura na qual o sistema biológico é ativo (AUGUGLIARO *et al.*, 1991 *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004)).

Os processos oxidativos empregando agentes químicos como na cloração e na ozonização também são alternativas para a degradação de poluentes. Porém, conforme ROBINSON *et al.*, (2001), apesar dos excelentes resultados obtidos na degradação, a grande demanda necessária de cloro e ozônio pode tornar o processo inviável economicamente. Além disso, segundo GULYAS (1992) *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004), alguns processos oxidativos podem, sob certas condições, produzir subprodutos recalcitrantes ou mais tóxicos que o composto original. Um exemplo é a formação de compostos orgânicos clorados tóxicos conhecidos como trihalometanos (THM), pelo uso do cloro como oxidante.

Neste contexto, o desenvolvimento de técnicas alternativas para o tratamento de efluentes, com alta eficiência na degradação de poluentes recalcitrantes e com baixo custo, cresceu nos últimos anos.

2.3. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são alternativas tecnológicas para degradação de substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em

baixas concentrações. São considerados como tecnologias limpas, pois não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes e, além disso, os produtos finais da reação são CO_2 e H_2O , íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos. Estes processos podem, ainda, ser utilizados para a degradação de compostos orgânicos em fase aquosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

O princípio do processo envolve a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um forte oxidante, que promove reações de degradação nas moléculas orgânicas presente nas águas contaminadas. Quanto maior a eficiência na geração destes radicais, maior será o poder oxidativo do sistema. Os processos oxidativos avançados podem ser divididos naqueles que utilizam reações homogêneas, usando H_2O_2 em combinação com íons de ferro (Reativo de Fenton), ozônio ou luz ultravioleta e aqueles que utilizam reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos, como o dióxido de titânio. A Tabela 2.1 apresenta sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

A Tabela 2.2 apresenta o potencial de oxidação para vários oxidantes em água, podendo ser observado que o potencial de oxidação do radical $\cdot\text{OH}$ é superior ao do cloro e ao do ozônio (O_3).

Algumas das vantagens dos processos oxidativos avançados estão relacionados à possibilidade de degradação dos poluentes em baixas concentrações, à facilidade de combinação com outros processos como o biológico e adsorção em carvão ativado, à não existência de transferência de fase do poluente ou geração de lodo, além de poderem ser realizados na pressão e temperatura ambiente (MOLINARI *et al.*, 2002).

A fotocatalise heterogênea foi a tecnologia escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, pois os estudos realizados nos últimos anos mostraram que esta tecnologia é capaz de degradar completamente vários poluentes orgânicos (SCHIAVELLO, 1988 *apud* LACHHEB *et al.*, 2002, HERRMANN *et al.*, 1993 *apud* LACHHEB *et al.*, 2002, BLAKE, 1997 *apud* LACHHEB *et al.*, 2002). Além disso, seu estudo tem como motivação a possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação, o que tornaria o processo bastante viável economicamente (HINDA *et al.*, 2002).

Tabela 2.1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Sem Irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-Feton

Fonte: HUANG *et al.*, 1993.

Tabela 2.2. Potencial de oxidação para vários oxidantes em água.

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
·OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical Peridróxi	1,70
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O ₂	1,23

Fonte: CRC Handbook 1985

2.4. Fotocatálise heterogênea

A Fotocatálise heterogênea é um processo que compõe a classe dos Processos Oxidativos Avançados constituído por reações heterogêneas caracterizadas por uma fase sólida e por uma fase líquida ou gasosa. O processo envolve a irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, pela luz UV em comprimento

de onda abaixo de 400 nm, gerando um par elétron-lacuna na superfície do semiconductor e formando radicais oxidantes, não seletivos, de elevada reatividade. A fotoativação do semiconductor ocorre quando o fotocatalisador é iluminado por um fóton de energia maior ou igual que a da diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), conhecida como energia de “band-gap”, e então, o elétron anteriormente situado na banda de condução, é promovido para a banda de valência (transição eletrônica), criando assim, o par elétron lacuna (ZIOLLI E JARDIM, 1997). A Figura 2.1 mostra este mecanismo.

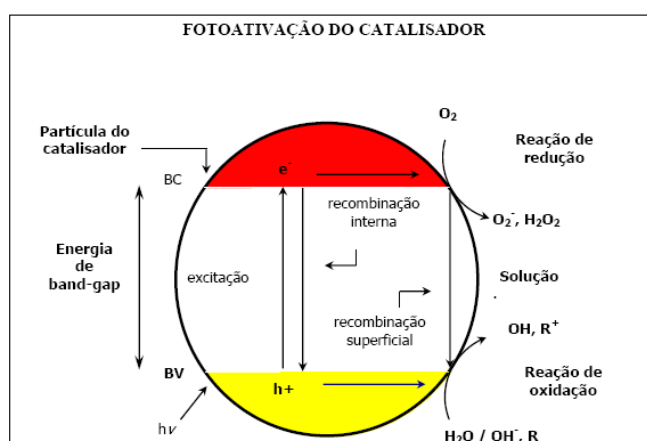


Figura 2.1. Esquema do mecanismo de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos oxidativos. Fonte: SURI *et al.*,1993.

O elétron na banda de condução e a lacuna (h^+) podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o fotocatalisador e liberando energia térmica, prejudicando, dessa forma, a atividade fotocatalítica do semiconductor. Além disso, podem reagir com doadores e aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do semiconductor ou presentes ao redor da camada elétrica dupla (HOFFMANN *et al.*, 1995).

O fotocatalisador sob irradiação promove, então, a transição eletrônica de um elétron formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e subprodutos inorgânicos (ZIOLLI e JARDIM,1997, SELVAM *et al.*, 2006) e reduzindo metais dissolvidos (ZIOLLI e JARDIM, 1997).

2.4.1. Semicondutores fotocatalíticos

Alguns semicondutores óxidos e sulfetos apresentam energia de “band-gap” suficiente para promover a catálise de várias reações químicas de interesse ambiental (HOFFMAN *et al.*, 1995). Como exemplo, podem ser citados o TiO₂, ZnO, ZrO₂, WO₃, SrO₂, Fe₂O₃, CeO₂, CdS e ZnS que já foram testados para a degradação fotocatalítica de uma grande variedade de contaminantes ambientais (NEPPOLIAN *et al.*, 2002).

As principais características de um semicondutor fotocatalítico para a degradação de contaminantes orgânicos é a liberação de radicais hidroxila associada à energia de “band-gap” e a sua estabilidade por um período de tempo prolongado. Os sulfetos metálicos não são estáveis, podendo sofrer corrosão anódica, e os óxidos férricos podem sofrer corrosão catódica (HOFFMAN *et al.*, 1995). A Figura 2.2 mostra a energia de “band-gap” de alguns semicondutores

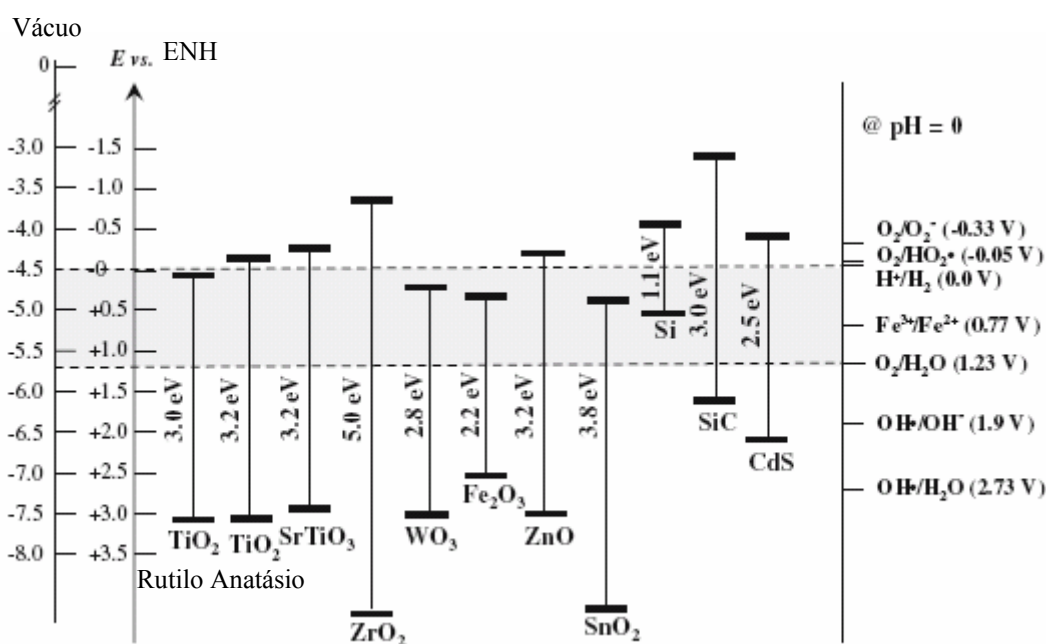


Figura 2.2. Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de “band-gap” de alguns semicondutores, em pH 0, através do potencial redox selecionados. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). (Fonte: CHOI, 2006).

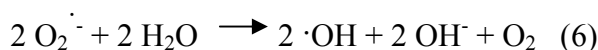
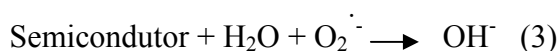
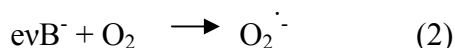
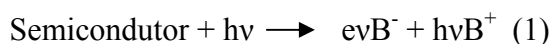
Nas últimas décadas, alguns óxidos metálicos (semicondutores) vêm recebendo bastante atenção devido à aplicação de sua aplicação como fotocatalisadores e eletrodos

para células solares (HONDA e FUJISHIMA, 1972 *apud* LIM *et al.*, 2006 e HOFFMAN, 1995 *apud* LIM *et al.*, 2006).

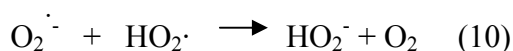
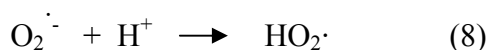
Os semicondutores fotocatalíticos, em especial o TiO₂, foram aplicados no estudo de uma grande variedade de problemas ambientais, com o objetivo de tratar a água e purificar o ar. Além disso, se mostraram bastantes eficientes na destruição de microrganismos como bactérias (IRELAND *et al.*, 1993 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995) e vírus (SJOGREN *et al.*, 1994 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995), na inativação de células cancerígenas (CAI *et al.*, 1992 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995), na produção de gás hidrogênio (KARAKITSOU *et al.*, 1993 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995) e na fixação do nitrogênio (KHAN *et al.*, 1991 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995). Em relação à fotocatalise, a aplicação de alguns semicondutores foram bem sucedidas na degradação de alcanos, álcools alifáticos, corantes, surfactantes, pesticidas e na redução de alguns metais pesados como prata, ouro e cromo (HOFFMAN *et al.*, 1995).

Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem uma região de baixa energia, conhecida como banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a outra região de alta energia, chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para transferência através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS *et al.*, 1989). Entre essas duas regiões, existe a zona de “band-gap”, a qual é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução.

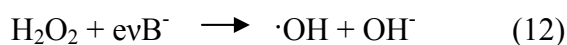
O mecanismo principal na degradação dos compostos segue as reações a seguir (HOFFMAN *et al.*, 1995):



A Equação (1) é a ativação do semiconductor absorvendo o fóton ($h\nu$) com energia maior ou igual que a energia de “band-gap” e gerando o par elétron-lacuna (evB^- / hvB^+). O elétron promovido para a banda de condução (evB^-) é capturado pelo oxigênio presente no meio, formando assim, o íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), conforme é descrito na Equação (2). A Equação (3) mostra a geração do grupo OH^- que ao ser adsorvido e oxidado pela lacuna (hvB^+) gera os radicais hidroxila. Além disso, o radical hidroxila também é gerado pela água adsorvida e oxidada pela lacuna, Equação (5) e pela reação da água com o íon radical superóxido, Equação (6). Segundo OKAMOTO *et al.*, (1985), sabe-se que o oxigênio tem um importante papel nas reações catalisadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, mostradas a seguir, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio.



O peróxido de hidrogênio formado pode gerar mais radicais hidroxilas conforme as reações abaixo:



Os radicais hidroxila resultantes são os fortes agentes oxidantes, responsáveis pela degradação da matéria orgânica.

ZIOLLI e JARDIM (1997), mencionam e discutem em seu artigo, que o mecanismo desta reação apresenta muitas divergências entre os pesquisadores. Uma delas é em relação a qual espécie que é responsável pela iniciação do processo de oxidação. Alguns mencionam que é a lacuna (hvB^+), e outros atribuem ao radical

hidroxila e até mesmo ao íon radical superóxido. Outra divergência é em relação à fase em que ocorre a fotoxidação, se em solução, nas vizinhanças do fotocatalisador ou se adsorvido em sua superfície. Há divergências, ainda, em relação ao envolvimento da água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos e em relação à origem dos radicais hidroxila. Estes autores concluem que a fotocatalise é um processo de muitas variáveis, como por exemplo, a natureza dos compostos orgânicos, o pH, o oxigênio no meio reacional e, ainda, a própria característica do fotocatalisador, justificando a dificuldade na determinação do mecanismo correto das reações de degradação.

Devido à possibilidade destes semicondutores serem ativados pela luz solar, já se encontra na literatura vários estudos focados no desenvolvimento dos fotocatalisadores, de forma a otimizar a energia de “band-gap” desses semicondutores. Em particular, a incorporação de íons de metais de transição em óxidos metálicos mostrou ser uma forma efetiva na modificação da estrutura das bandas (ANPO e BULL, 2004 *apud* LIM *et al.*, 2006). A luz solar apresenta pequena fração de radiação UV (7%), dessa forma, diminuindo a energia de “band-gap” do fotocatalisador, torna-se possível a sua ativação por uma porção maior do espectro solar.

2.4.1.1. Óxido de Titânio – TiO_2

Dentre os fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido apontado como um dos mais promissores, devido à sua elevada atividade fotocatalítica, alta estabilidade, não ser tóxico, apresentar baixo custo e apresentar elevada resistência química e corrosiva. O TiO_2 vem sendo estudado nos últimos anos na purificação do ar e da água (MILLS *et al.*, 1997 *apud* OZAWA *et al.*, 2005 e TRYK *et al.*, 2000 *apud* OZAWA *et al.*, 2005) e para converter a energia solar em elétrica (O'REGAN e GRAETZEL, 1991 *apud* OZAWA *et al.*, 2005).

Um dos problemas da fotocatalise que utiliza o TiO_2 é a taxa de degradação bastante lenta, devido à recombinação dos elétrons e da lacuna. De forma a minimizar a recombinação, alguns pesquisadores estudaram a incorporação de diferentes metais de transição em sua superfície, podendo citar DO *et al.*, (1994) *apud* LIAO *et al.*, 2004, PAPP *et al.*, (1994) *apud* LIAO *et al.*, 2004 e FU *et al.*, (1996) *apud* LIAO *et al.*, 2004,

que estudaram o processo fotocatalítico com TiO_2/WO_3 , TiO_2/MO_3 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ na degradação de compostos orgânicos voláteis e observaram que a taxa de degradação aumentou. Estes resultados, entre outros, mostraram que óxidos binários podem ser fotocatalisadores eficientes, pois além de aumentar a taxa de degradação, podem diminuir a energia de “band-gap”, tornando o fotocatalisador capaz de ser ativado pela luz solar.

O TiO_2 ocorre na natureza através de três morfologias: rutilo, anatásio e brookita. Em relação à fotocatalise heterogênea, a forma anatásio é usualmente considerada mais ativa que a rutilo (BICKLEY *et al.*, 1991 *apud* YIN *et al.*, 2004 e AUGUSTYNSKI 1993 *apud* YIN *et al.*, 2004). Segundo BICKLEY *et al.*, (1991), isto é devido à hidroxilação da superfície do sólido. Além disso, a fase rutilo tem maior tendência à aglomeração e apresenta tamanho de partícula superior que a fase anatásio, considerando a preparação normal pela calcinação da fase anatásio em temperaturas elevadas. Outros pesquisadores como KARAKITSOU *et al.*, (1993) *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995, e NODA *et al.*, (1993) *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995, afirmam que a fase rutilo é cataliticamente inativa ou muito pouco ativa, enquanto outros afirmam que a fase rutilo apresenta atividade seletiva para alguns substratos. DOMENECH (1993) *apud* HOFFMAN, 1995, ao oxidar o CN^- com o TiO_2 rico em fase rutilo, observou que este apresentou maior taxa de degradação que o TiO_2 rico em fase anatásio.

Devido à dificuldade da síntese da forma brookita, esta forma cristalina é raramente estudada. Porém, recentemente, YU *et al.*, (2001) *apud* OZAWA *et al.*, 2005, sintetizou um TiO_2 rico em fase anatásio e brookita, através do método sol-gel e o resultado obtido foi o aumento da atividade fotocatalítica em comparação à fase anatásio pura.

A forma comercial do TiO_2 , (P25-Degussa), se tornou o fotocatalisador padrão nos estudos da fotocatalise heterogênea para aplicação ambiental, devido à sua elevada taxa de degradação observada na degradação de vários poluentes orgânicos. Este fotocatalisador apresenta em sua composição 70% de fase anatásio e 30 % de fase rutilo, área superficial BET de $55 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de partícula de 30 nm e $0,1 \mu\text{m}$ de diâmetro dos agregados (HOFFMAN *et al.*, 1995). TANAKA *et al.*, (1993) *apud* HOFFMAN 1995, mostraram que o P25-Degussa e TP-2, formas comerciais da

anatásio, apresentaram melhor desempenho que TP-3 e TM-1, formas comerciais de rutilo (Katayama), na degradação de um composto orgânico clorado e, ainda, observaram que a área superficial não era o fator determinante.

A Tabela 2.3 mostra as diferentes classes de compostos orgânicos, cuja degradação que já foi estudada, empregando a fotocatalise heterogênea com TiO₂:

Tabela 2.3. Alguns poluentes orgânicos degradados pela utilização do TiO₂.

Classe	Exemplos
Alcanos	Metano, isobutano, pentano, isoctano, n-dodecano, ciclohexano e parafina
Haloalcanos	Fluortriclorometano, 1,1 e 1,2 dicloroetano, pentacloroetano, tribromoetano, dicloropropano e 2,2,2-tricloroetano.
Álcoois alifáticos	Metanol, etanol, ciclobutanol, 2-propanol, butanol, 1,4-pentadiol, 2-butoxietanol e dodecanol
Ácidos carboxílicos alifáticos	Fórmico, etanóico, propanóico, dodecanóico e oxálico.
Alcenos	Propeno e ciclohexeno
Aromáticos	Benzeno e nafteno
Fenóis	Fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e 2-naftol.
Polímeros	Polietileno e PVC
Surfactantes	SDS, polietileno glicol, dodecil benzeno sulfonato de sódio, éster p-nonil fenil poli (oxietileno), paraxon e malation.
Herbicidas	Metil viologen, atrazina, simazina, prometon e benzatón.
Pesticidas	DDT, paration e lindane
Corantes	Azul de metileno, rodamina B e alaranjado de metila

Fonte: Mills *et al.*, (1993).

2.4.1.2. Óxido de Zinco – ZnO

O semicondutor ZnO vem sendo estudado nos últimos anos por apresentar a mesma energia de “band-gap” que o TiO₂ (ver Figura 2.2) e, além disso, a mesma capacidade fotocatalítica (LI e HANEDA, 2003). Assim como o TiO₂, apresenta como características principais a grande disponibilidade, baixo custo e não ser tóxico. Ademais, sua aplicação no tratamento de efluentes com diferentes poluentes, também resultou em completa degradação dos contaminantes (RICHARD *et al.*, 1997). Segundo SAKTHIVEL *et al.*, (1999) *apud* CHAKRABARTI e DUTTA, 2004, a grande vantagem do ZnO é que este absorve mais o espectro solar do que o TiO₂, o que faz com que seja considerado o fotocatalisador ideal para a utilização da energia solar (CHAKRABARTI e DUTTA *et al.*, 2004).

Um dos problemas relacionados a este fotocatalisador é a fotocorrosão que geralmente ocorre ao ser iluminado pela radiação UV, o que resulta na queda da atividade fotocatalítica em solução aquosa (DIJKEN *et al.*, 1998). Porém, este fenômeno não é observado em fase gasosa (YAMAGUCHI *et al.*, 1998).

Em alguns trabalhos, a eficiência de degradação do ZnO foi superior que à do TiO₂, podendo citar a degradação de diferentes azo-corantes, inclusive em solução aquosa (GOUVÊA *et al.*, 2000 *apud* AKYOL *et al.*, 2004), a fotodegradação do 2-fenilfenol (KHODJA *et al.*, 2001 *apud* DANESHVAR *et al.*, 2004) e do fenol (MARCI *et al.*, 2001 *apud* DANESHVAR *et al.*, 2004). Porém em efluentes oriundos da indústria de celulose, o TiO₂ apresentou eficiência fotocatalítica superior à do ZnO (ZAMORA *et al.*, 1998 *apud* AKYOL *et al.*, 2004).

A morfologia das partículas de ZnO é muito complexa e diversificada, dessa forma, LI e HANEDA, (2003) prepararam diferentes pós de ZnO, de forma a estudar a influência da cristalinidade, da área superficial e da forma da partícula na taxa de degradação fotocatalítica, usando como molécula teste o acetaldeído. O resultado obtido foi que a cristalinidade é o fator que mais influencia a atividade fotocatalítica do ZnO.

2.4.2. Variáveis que influenciam a fotocatalise heterogênea

Segundo MILLS *et al.*, (1993), as principais variáveis que influenciam a taxa de degradação em sistemas fotocatalíticos são a superfície do semicondutor e seu nível de dopagem. Além dessas variáveis há uma forte influência do teor do semicondutor (KORMANN *et al.*, 1991 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995), da área superficial reativa (KARAKITISOU *et al.*, 1993), da concentração do poluente e dos aceptores de elétrons (MILLS e HOFFMAN, 1993 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995), da intensidade da luz incidente (KORMANN *et al.*, 1991 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995), do pH (INEL e ERTEK, 1993 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995) e da temperatura (LOZANO *et al.*, 1992 *apud* HOFFMAN *et al.*, 1995). Deve ser considerado também, o modo de operação da fotocatalise heterogênea, onde o semicondutor pode estar imobilizado em algum suporte ou em suspensão e, ainda, o sistema de operação, geometria e hidrodinâmica do reator (MILLS *et al.*, 1993).

2.4.2.1. Aceptores de elétrons

A recombinação do par elétron/lacuna é indesejável nas reações fotocatalíticas, pois diminui a eficiência de degradação dos poluentes, através da dissipação de energia e da queda do rendimento quântico (TARIQ *et al.*, 2006). Uma estratégia para inibir a recombinação do par elétron/lacuna é a adição de aceptores de elétrons na reação, pois aumentam a quantidade de elétrons aprisionados na banda de condução e, dessa forma, evitam a recombinação, além disso, geram mais radicais e espécies oxidantes, aumentam a taxa de oxidação de compostos intermediários e evitam problemas provocados pela baixa concentração de oxigênio.

O oxigênio é umceptor de elétron bastante utilizado na fotocatalise heterogênea e para alguns pesquisadores como SELVAM *et al.*, (2006), é considerado essencial para a oxidação dos compostos orgânicos. MILLS *et al.*, (1993) afirmam que este faz parte da estequiometria das reações de degradação e que na sua ausência, a degradação não ocorre. Conforme já discutido anteriormente no mecanismo adotado, o oxigênio ao receber os elétrons da banda de condução, gera o íon radical superóxido e este gera mais radicais hidroxila.

Além do oxigênio, alguns pesquisadores estudaram o uso de alguns oxidantes inorgânicos como H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ e KBrO_3 , que são aceptores de elétrons irreversíveis, e os resultados mostraram que na presença destes aditivos, a taxa de degradação aumenta até um certo limite de concentração destes aceptores. A vantagem associada ao uso destes aditivos nas reações fotocatalíticas é que estes podem suprir a possível falta de oxigênio no meio reacional devido ao elevado consumo ou à baixa transferência de massa, porém dependendo dos parâmetros experimentais, a presença destes aditivos pode resultar em queda da taxa de degradação (SELVAM *et al.*, 2006).

2.4.2.2. Ânions inorgânicos

Os efluentes líquidos não contêm somente contaminantes orgânicos, podem apresentar considerável quantidade de ânions inorgânicos como nitrato, carbonato, sulfato, cloreto, entre outros. Estes íons alteram a força iônica do meio e isso afeta a atividade fotocatalítica. SELVAM *et al.*, (2006) estudaram a influência destes ânions na fotodegradação do 4-fluorofenol utilizando o TiO_2 e o ZnO . Os resultados mostraram que estes inibem a fotocatalise, resultando em reações de degradação com baixo rendimento, exceto para os íons sulfato e nitrato que apresentaram rendimento de 72,2% e 64,8%, respectivamente com o uso do TiO_2 e 62,2% e 59,7% com o uso do ZnO , ambos fotocatalisadores em pH 4,0. Segundo WANG *et al.*, (1998), a explicação desta inibição é a adsorção destes ânions na superfície dos fotocatalisadores.

2.4.2.3. Íons de metais de transição

WAN (1992) e SCLAFANI *et al.*, 1991 observaram que a adição de alguns metais de transição aumenta o poder de oxidação dos poluentes orgânicos na utilização do TiO_2/UV . SELVAM *et al.*, 2006 estudaram a influência de alguns metais de transição na degradação fotocatalítica do 4-fluorofenol, como o Fe^{+3} , Fe^{+2} , Cu^{+2} e Mg^{+2} . Os íons de metais de transição do ferro, apresentaram bom desempenho em pH ácido, tanto para o TiO_2 quanto para o ZnO , porém em pH básico, o rendimento foi baixo, possivelmente pela formação de complexos (SOIOZHENKO *et al.*, 1995). O íon de metal de transição do magnésio apresentou o melhor desempenho dentre os demais, independentemente do pH, tanto com o uso do TiO_2 quanto com o uso do ZnO . O íon de

metal de transição de cobre foi o menos eficiente, possivelmente devido ao baixo potencial de redução deste íon.

A explicação do bom desempenho na introdução destes íons de metais de transição está relacionada ao mecanismo da fotocatalise, nos quais os íons ajudam a captar os elétrons na banda de condução do fotocatalisador.



2.4.2.4. Teor de fotocatalisador

A taxa inicial da reação é diretamente proporcional ao teor de fotocatalisador. Entretanto, depois de atingido certo teor, a taxa de reação diminui e em algumas situações, torna-se independente do teor de fotocatalisador. Segundo TARIQ *et al.*, (2006), este limite depende da geometria do fotoreator e das condições hidrodinâmicas, além da iluminação da superfície do fotocatalisador. Quando o teor de fotocatalisador no meio é muito alto, a turbidez atrapalha a penetração da luz no fotoreator. Além disso, TOOR *et al.*, (2006), considera que o aumento do teor de TiO₂ na suspensão aumenta a agregação de suas partículas, diminuindo assim, a área superficial de sítios ativos e ainda, aumenta o espalhamento da luz impedindo a sua passagem para o interior da suspensão. Desta forma, no estudo de um processo fotocatalítico é importante que o teor ótimo de fotocatalisador seja encontrado.

2.4.2.5. Intensidade da luz

A radiação UV é a que gera os fótons necessários para a iniciação das reações fotocatalíticas. A energia destes fótons depende da intensidade da luz fornecida ao processo fotocatalítico e do seu comprimento de onda, quanto maior essa energia, maior a quantidade de radicais oxidantes liberados no meio reacional. Para um comprimento de onda fixo, a taxa de degradação fotocatalítica aumenta conforme o aumento da intensidade da luz, podendo esta relação ser linear para baixas intensidades (OLLIS *et al.*, 1991) ou não linear, sendo a relação dependente da intensidade da luz elevada à potência ½, conforme foi observado na degradação de alguns corantes com o uso do

ZnO. A mesma relação foi também observada nos trabalhos de AKYOL *et al.*, (2004) e KORMANN *et al.*, (1991) no estudo da degradação do clorofórmio com o uso do TiO₂.

2.4.2.6. Temperatura

A ativação da fotocatalise ocorre a velocidades muito elevadas, dessa forma, acredita-se que o sistema fotocatalítico não seja sensível à temperatura e que a energia de ativação seja próxima de zero. Segundo (GÁLVEZ *et al.*, 2001 *apud* TEIXEIRA e JARDIM 2004), este comportamento é típico de reações iniciadas por absorção de fótons. Porém, para reações que ocorrem na interface líquido/sólido, existe a expectativa de que esta energia de ativação não seja nula. Com o aumento da temperatura, a isoterma de adsorção dos reagentes torna-se desfavorável com o aumento da entropia do solvente, o que pode reduzir a energia de ativação aparente (MACHADO *et al.*, 2003).

MACHADO *et al.*, (2003) ao estudarem a degradação de poluentes orgânicos oriundos das indústrias de papel e celulose com o uso do TiO₂ comercial (P25 Degussa) e um TiO₂ rico em fase anatásio, tentaram determinar a energia de ativação aparente de ambos fotocatalisadores. Os resultados encontrados foram 7,9 KJ/mol para o P25-Degussa e 10,5 KJ/mol para o TiO₂ rico em fase anatásio. Estes resultados conferem com os obtidos por OKAMOTO *et al.*, (1985) *apud* MACHADO *et al.*, 2003, ao estudar a degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO₂.

2.4.2.7. pH

Segundo NEPPOLIAN *et al.*, (1998) *apud* SAKTHIVEL *et al.*, 2003 o ponto isoelétrico do ZnO é 9,0 e segundo SAKTHIVEL *et al.*, (2003) é 6,8 para o P25-Degussa. Isto significa que para valores de pH superiores ao ponto isoelétrico (PI), a superfície destes fotocatalisadores está negativamente carregada e para valores inferiores, positivamente carregada. Conforme estes mesmos autores, o pH afeta a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre o fotocatalisador e o poluente na solução, além disso, em pH básico, devido à grande concentração de íons hidroxila, pode ocorrer uma maior formação de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação do poluente.

2.4.2.8. Concentração inicial do contaminante orgânico.

A variação da taxa de degradação fotocatalítica com a concentração inicial do contaminante orgânico depende das características do poluente. Há certos tipos de poluentes em que a taxa de degradação aumenta com a sua concentração, até certa concentração limite, e, posteriormente, decresce. Para outros poluentes, observa-se que a taxa diminui conforme sua concentração é elevada.

Pesquisadores que estudaram a fotodegradação de corantes, como TARIQ *et al.*, (2006); AKYOL e BAYRAMOGLU, (2005), explicam que o aumento da concentração do poluente leva a uma coloração mais intensa, atrapalhando a penetração da luz no sistema. Além disso, para um teor de fotocatalisador fixo, assim como a intensidade da luz, a quantidade de radicais hidroxila e de íons radicais superóxidos não aumentam para uma demanda cada vez maior de contaminante para degradar. Outros fatores que são mencionados estão relacionados à possibilidade de o poluente ser capaz de absorver a radiação UV no mesmo comprimento de onda da fonte luminosa, reduzindo a taxa de degradação fotocatalítica, e ainda, a possibilidade de adsorção destes poluentes na superfície do fotocatalisador, diminuindo a adsorção dos grupos $\text{OH}_{(\text{ads})}$ que irão formar os radicais hidroxila, reduzindo, dessa forma, a concentração destes no meio reacional.

2.4.2.9. Modo de operação

A fotocatalise heterogênea pode ser conduzida com o fotocatalisador em suspensão no meio reacional ou imobilizado em algum suporte inerte (LODDO *et al.*, 1998 e LEPORE *et al.*, 1996). Porém, para cada configuração, existem suas vantagens e desvantagens.

O fotocatalisador em suspensão tem como vantagem, a completa disponibilidade da área superficial e, vários pesquisadores como FU *et al.*, (2006), WEIMIN XI e GEISSEN, (2001), ROBERT e GAUTHIER, (1998), afirmam que o fotocatalisador em suspensão é mais eficiente do que imobilizado.

Na configuração em que o fotocatalisador está suspenso no meio reacional, a dificuldade encontrada é a separação do fotocatalisador da água tratada e a sua

recuperação e reciclo. Alguns métodos convencionais utilizados são: filtração, centrifugação, coagulação e floculação (HOFFMAN *et al.*, 1995). Métodos como filtração e centrifugação se tornam complicados, pois as partículas do fotocatalisador são muito finas, já a coagulação com o uso do cloreto de alumínio, torna necessário o uso de mais etapas de tratamento para a recuperação do fotocatalisador (KAGAYA *et al.*, 1999). O uso destes métodos tradicionais de separação aumentam o custo do processo. Porém, para o fotocatalisador suspenso, quando a mistura é perfeita, não há segregação entre as fases, e ainda, quando as partículas de fotocatalisador são suficientemente pequenas, toda superfície externa pode ser iluminada durante o processo. A reação fotocatalítica, nesta situação, pode ser considerada como “pseudo-homogênea” (BIDEAU *et al.*, 1995 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995).

A imobilização dos fotocatalisadores pode ser feita através do uso de materiais como sílica, alumina, zeolitas ou argila (TANGUAY *et al.*, 1989 *apud* CARPIO *et al.*, 2005), carvão ativado (MATTOS *et al.*, 2001 *apud* CARPIO *et al.*, 2005), alguns tipos de membranas poliméricas (MOLINARI *et al.*, 2000), vidro (SERPONE *et al.*, 1986 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995), areia (MATTHEW, 1991 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995), Teflon (LOW e MATTEWS, 1991 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995), alguns materiais cerâmicos (KATO, 1993 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995) e ferro anodizado (MURADOV, 1994 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995). O fotocatalisador imobilizado resolve o problema da necessidade de separação do fotocatalisador da água tratada, porém segundo OLLIS, (1991), isto limita a transferência de massa do poluente até a superfície do fotocatalisador e ainda reduz a superfície disponível para as reações fotocatalíticas. Outra desvantagem do uso do fotocatalisador imobilizado, é que alguns materiais como as membranas poliméricas, podem ser danificadas durante o processo devido à radiação UV (MOLINARI *et al.*, 2000).

2.4.3. Radiação UV

A radiação ultravioleta (R-UV) é a parte do espectro eletromagnético referentes aos comprimentos de onda entre 100 e 400 nm. Conforme a intensidade que a R-UV é absorvida pelo oxigênio e pelo ozônio e, também pelos efeitos fotobiológicos, costuma-se dividir a região UV em três intervalos, conforme a Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Divisões da Radiação UV

Nome	Intervalo Espectral (nm)	Características
UV - C	100 - 280	Completamente absorvida pelo O ₂ e O ₃ estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. É utilizada na desinfecção de águas e efluentes e também de materiais cirúrgicos. É emitida por lâmpadas de vapor de mercúrio.
UV - B	280 - 320	Fortemente absorvida pelo O ₃ estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar queimaduras e, em longo prazo, câncer de pele.
UV - A	320 - 400	Sofre pouca absorção pelo O ₃ estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém o excesso de exposição pode causar queimaduras e, em longo prazo, causa o envelhecimento precoce.

Fonte: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>

Pode-se dizer que o sol emite energia em, praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético permeados pelas diversas linhas de absorção. De toda energia emitida, 44% se concentra entre 400 e 700 nm, denominado espectro visível de energia. O restante é dividido entre **radiação ultravioleta** (< 400nm) com 7%, infravermelho próximo (entre 700 e 1500nm) com 37% e infravermelho (> 1500nm) com 11%. Menos de 1% da radiação emitida concentra-se acima da região do infravermelho, como seja, microondas e ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, como Raios-X e raios gama. A Figura 2.3 compara os diferentes comprimentos de ondas.

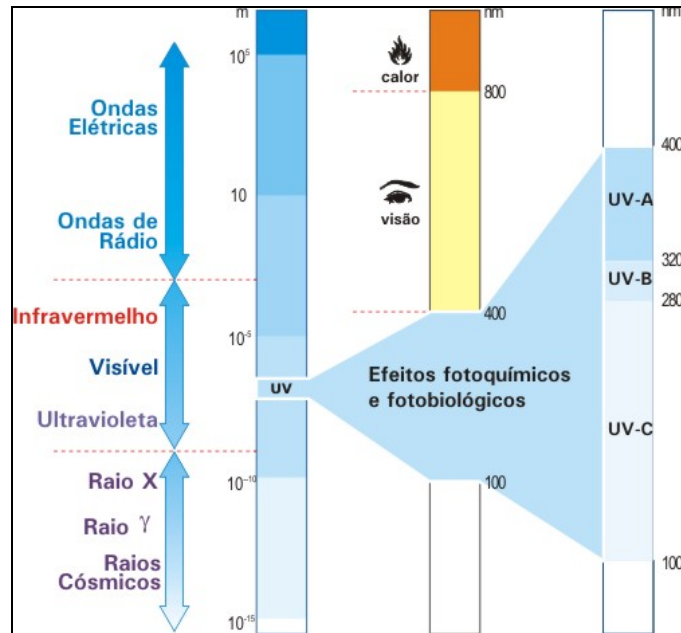


Figura 2.3. Comparação dos diferentes comprimentos de ondas
 (Fonte: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>)

2.5. Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) apresentam vantagens de baixa demanda energética e especificidade e, apesar de relativamente novos, tem substituído os processos convencionais em um grande número de aplicações em diferentes setores das indústrias química, alimentícia e farmacêutica, na área médica e em tratamentos de águas industriais e municipais (HABERT *et al.*, 2003). Na Tabela 2.5 são apresentados alguns exemplos de aplicação dos PSM nas áreas de tratamento de águas e de tratamento de despejos municipais.

Tabela 2.5. Aplicações dos PSM em tratamento de águas e efluentes.

Tratamento de Águas	Tratamento de esgotos municipais Eliminação de traços orgânicos Dessanilização de águas
Tratamento de Despejos Industriais	Tratamento de águas – Papel e Celulose Recuperação de índigo e PVA – Têxtil Separação água/óleo

As membranas estão presentes em todos os sistemas biológicos, onde desempenham as mais variadas funções, tais como transportar nutrientes e água, estocar e converter energia, ou possibilitar a transferência de informação (MULDER, 1996). Para exercer tal função, a membrana necessita distinguir os compostos, transportando-os seletivamente e com fluxos controlados. Suas características principais estão associadas à especificidade e ao baixo consumo de energia e no transporte das espécies entre duas fases (MULDER, 1996). As membranas sintéticas surgem, desta forma, como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular, quanto as suas características de seletividade e baixo consumo energético (HABERT *et al.*, 2003).

A membrana pode ser definida como uma interface entre duas fases, capaz de restringir a passagem de componentes de modo específico, possibilitando a separação de partículas em suspensão ou mesmo de moléculas em solução (MULDER, 1996). A Figura 2.4 mostra um esquema do processo de separação por permeação através de membranas.

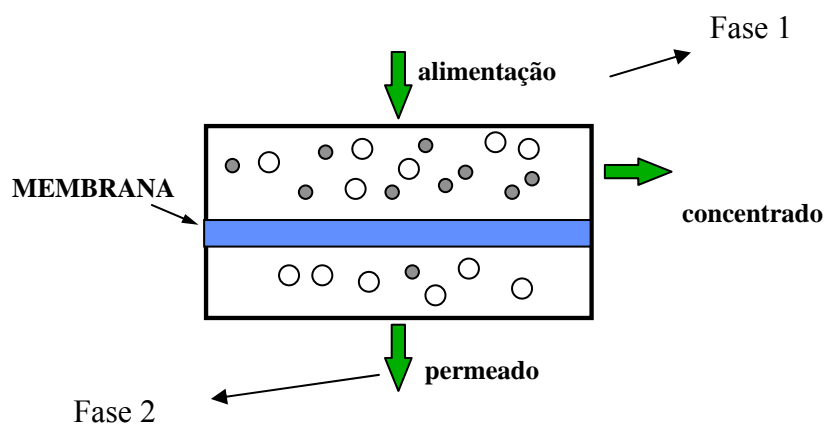


Figura 2.4. Processo de separação por permeação através de membranas.

A fase 1 é usualmente considerada como **alimentação** enquanto que a fase 2 é considerada **permeado**. A separação ocorre porque, pela ação de uma força motriz, os componentes da fase são transportados para a fase 2 e a membrana atua restringindo a passagem de determinados componentes. A força motriz responsável pelo transporte é o gradiente do potencial eletroquímico que, no caso de separações em que a exclusão de tamanho é o fator preponderante, pode ser simplificado para o gradiente de pressão.

A Tabela 2.6 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos processos de separação por membranas:

Tabela 2.6. Vantagens e desvantagens dos PSM.

Vantagens	Desvantagens
A separação pode ser conduzida de forma contínua.	Polarização de Concentração: Fenômeno reversível que contribui para a queda do fluxo de permeado.
Economia de Energia: Os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido, são processos energeticamente favoráveis.	As condições de operação são limitadas pela resistência química e mecânica dos materiais que constituem a membrana e o módulo de permeação.
Possível condução em condições brandas de temperatura e pressão	Geralmente apresenta baixa seletividade
Simplicidade de operação e escalonamento	Incrustações: Fenômeno irreversível que contribui para a redução do fluxo de permeado.
Seletividade: É uma característica importante dos PSM. Em algumas aplicações, estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação.	-

Fonte: HABERT *et al.*, 2003

2.5.1. Tipos de membrana

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência da separação dos PSM (HABERT *et al.*, 2003). As membranas podem ser sintetizadas a partir de inúmeros materiais orgânicos, como os poliméricos, e inorgânicos, como as membranas de cerâmica e as de metal (HABERT *et al.*, 2003). As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas das mais variadas. Normalmente, as membranas de

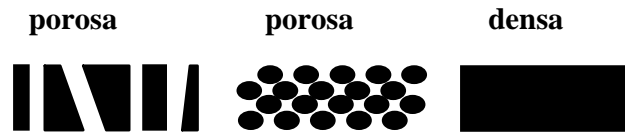
natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes (HABERT *et al.*, 2003).

Outra maneira de classificar as membranas é em função de sua morfologia. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: **densas e porosas** (HABERT *et al.*, 2003). As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa, quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Quando uma membrana apresenta as duas morfologias, uma parte densa e uma parte porosa, é necessário estender a classificação considerando o tipo de transporte predominante e a característica de sua seção transversal (HABERT *et al.*, 2003).

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT *et al.*, 2003). A Figura 2.5 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais. Observa-se então, nesta figura, que, em todas as seções transversais esquematizadas, as regiões escuras representam a matriz sólida da membrana e as regiões claras, representam os espaços livres, ou os poros presentes na membrana.

São representadas as duas formas mais comuns para membranas porosas isotrópicas. Em uma delas, o tamanho dos poros ao longo da seção transversal é praticamente monodisperso, ou seja, pode-se considerar que a densidade média não varia ao longo da seção transversal. A outra situação consiste de poros praticamente cilíndricos, que atravessam toda a seção transversal da membrana. A membrana isotrópica densa é representada isenta de regiões claras.

Membranas Isotrópicas Simétricas



Membranas Anisotrópicas Assimétricas



Figura 2.5. Desenho esquemático das seções transversais de membranas com morfologias mais comumente encontradas.

No caso das membranas anisotrópicas, são representadas membranas com redução no tamanho de poros ao longo da seção transversal. A região densificada pode ser do mesmo material da parte porosa ou constituída de material distinto, representada por uma região de cor mais escura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina (aproximadamente 1 μm), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos as suas propriedades de transporte (HABERT *et al.*, 2003). No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas, as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, as propriedades de transporte como

permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros característicos dos processos (HABERT *et al.*, 2003).

2.5.2. PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz

Os PSM que utilizam diferença de pressão através da membrana como força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas (MULDER, 1996). Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) (MULDER, 1996).

Os processos de MF, UF e OI podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta seqüência, membranas com poros cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores (HABERT *et al.*, 2003). No caso da OI admite-se mesmo que não existem poros na superfície da membrana. As membranas mais “fechadas” oferecem uma maior resistência à transferência de massa, assim, para que seja possível obter fluxos permeados economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação, quando se vai da MF para a OI. Na Figura 2.6 são apresentadas as principais características dos PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz.

Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF).

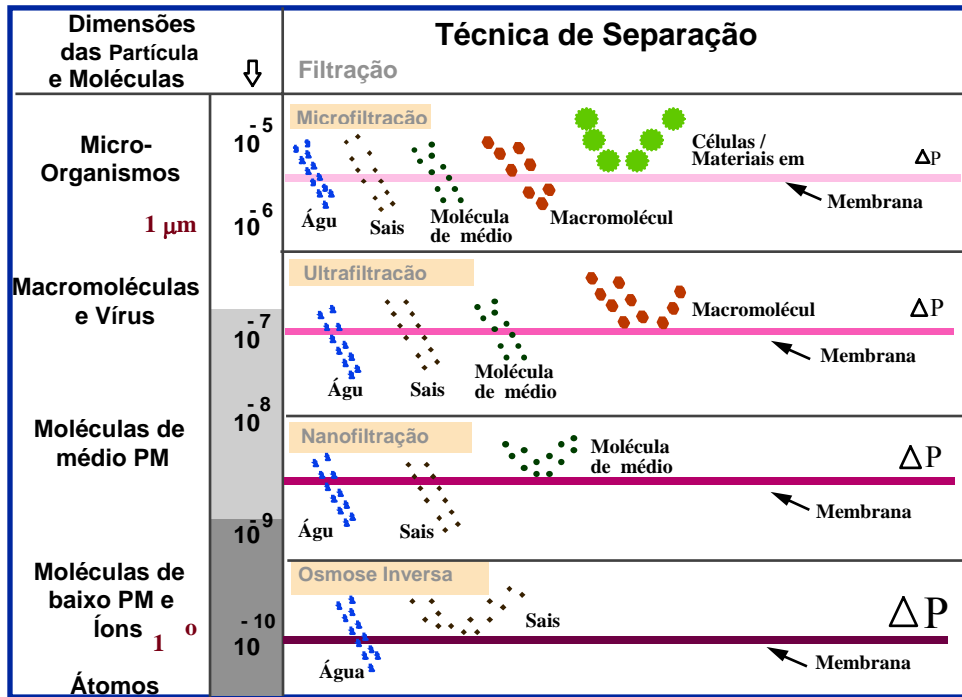


Figura 2.6. Comparação dos PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.

Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo e a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do Coeficiente de Rejeição (R), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação e sua concentração no permeado, conforme o descrito na Equação (15). A Figura 2.7 ilustra o processo de separação nestes processos.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (15)$$

Onde C_p e C_o são a concentração da espécie de interesse na corrente do permeado e na alimentação.

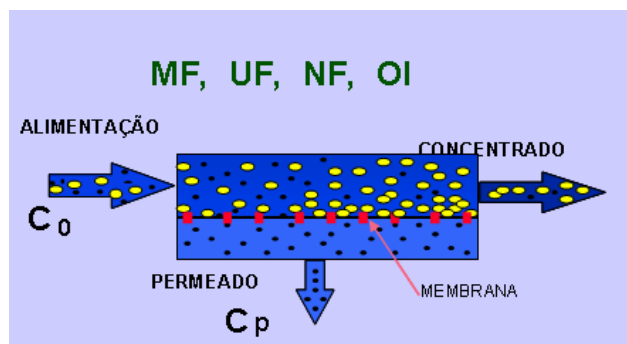


Figura 2.7. Esquema do módulo de permeação, no qual a corrente de alimentação é fracionada em uma corrente concentrada e outra diluída (permeado) na espécie de interesse.

Quando $R = 0$, a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual a sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R = 1$ significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente.

Dentre os PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, a MF e a UF serão os únicos processos com fundamentação teórica mais enfatizada, pois, devido à distribuição de diâmetro de poro destas membranas, estas são as que certamente possuirão melhor eficiência na associação com o processo fotocatalítico, a fim de promover a separação entre o fotocatalisador e o efluente tratado.

2.5.2.1. Microfiltração

A microfiltração (MF) é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica (MULDER, 1996). Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm), sendo, portanto indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão (HABERT *et al.*, 2003). Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar (HABERT *et al.*, 2003). Na MF, o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido.

Atualmente, vários tipos de membranas estão disponíveis comercialmente, em particular, as membranas anisotrópicas. Esta morfologia de membrana apresenta uma menor possibilidade de entupimento dos poros pelas partículas em suspensão, pois os menores poros se encontram na superfície da membrana em contato com a solução a ser tratada (HABERT *et al.*, 2003).

2.5.2.2. Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas que é utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas (HABERT *et al.*, 2003). As membranas de UF apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm, portanto mais fechadas do que as membranas de MF. Soluções contendo solutos numa ampla faixa de massa molar ($10^3 - 10^6$ Dalton) podem ser tratadas por este processo. Como os poros das membranas de UF são menores, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente (HABERT *et al.*, 2003). Por este motivo, as diferenças de pressão através da membrana variam na faixa de 2 a 10 bar.

2.5.2.3. Princípios dos processos que utilizam o gradiente de pressão

Os PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são caracterizados pelo fluxo de permeado ser diretamente proporcional ao gradiente de pressão, segundo a Equação (16) abaixo:

$$J = L_p \text{ Grad } (P) \quad (16)$$

onde L_p é a permeabilidade da membrana ao solvente ou à solução e depende das características da membrana como porosidade, raio de poro, tortuosidade e espessura e também da viscosidade do fluido que permeia a membrana (MULDER, 1996). Grad (P) é o gradiente de pressão através da membrana.

A permeabilidade da membrana pode ser entendida como uma medida da facilidade que a membrana oferece a passagem de um dado solvente. Assim, para um solvente puro, admitindo que a membrana seja inerte, em relação ao solvente e que

ocorra deformação pela ação da pressão (compactação), o fluxo de permeado apresentará uma dependência linear com a pressão. A Figura 2.8 mostra o fluxo de permeado em função da pressão para diferentes membranas, sendo que o coeficiente angular das diferentes retas, é a permeabilidade para cada uma delas.

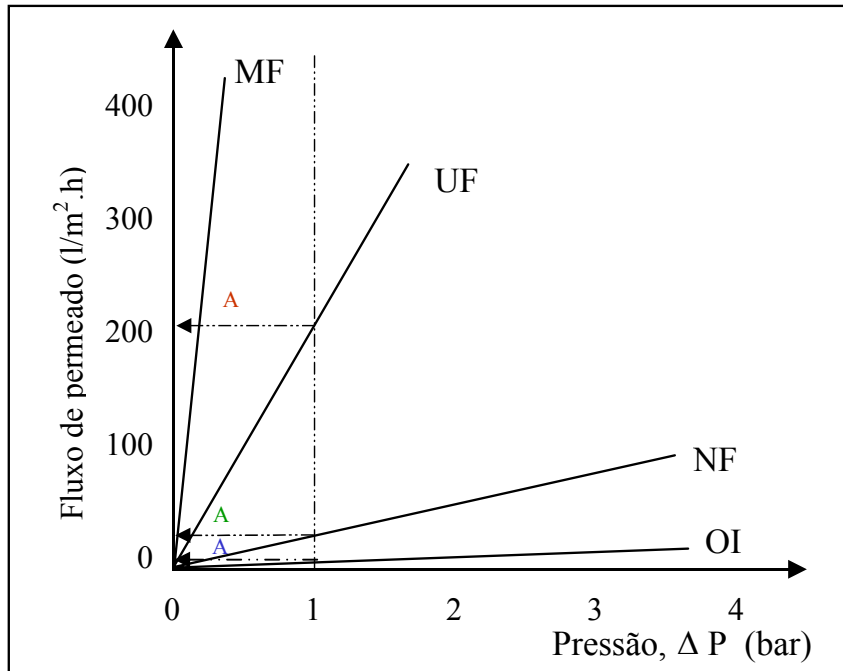


Figura 2.8. Relação esperada entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão através de membranas de MF, UF, NF e OI.

As membranas podem sofrer alterações que afetam os seus desempenhos, provocando a redução do fluxo de permeado e dependendo da ocasião, torna o processo de separação inviável. Estas alterações são ocasionadas por deformação mecânica (compactação), por inchamento da matriz polimérica devido a interações físico-químicas com o solvente, pela adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana ou no interior dos poros devido a interações físico-químicas com o material da membrana, entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão, depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração e possível gelificação da solução sobre a superfície da membrana. Estes fenômenos são considerados como incrustações e são irreversíveis (HABERT *et al.*, 2003).

A polarização por concentração é outro fenômeno que também afeta o desempenho da membrana, porém, ao contrário das incrustações, é reversível, onde o fluxo de permeado é recuperado após a limpeza da membrana. Este fenômeno é causado pelo fato da concentração de soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução. O perfil de concentração de soluto formado é uma resistência adicional à transferência do solvente e, conseqüentemente, ocorre a redução do fluxo de permeado (HABERT *et al.*, 2003).

2.5.3. Geometria das membranas

As membranas podem se apresentar na geometria plana, cilíndrica ou tubular (HABERT *et al.*, 2003). Os módulos aplicados para membranas de geometria plana são os de Placa e Quadro e Espiral. O projeto do módulo Placa e Quadro é similar ao de filtros prensa convencionais, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. Estes módulos têm alto custo de fabricação e possuem baixa relação entre a área de permeação e o volume do módulo, porém as condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas. Estes módulos são utilizados em pequena e média escala.

No módulo espiral, a membrana se situa entre dois espaçadores, onde um deles serve como um canal coletor de permeado e o outro fornece espaço para o escoamento da solução de alimentação. As membranas conjuntamente com os espaçadores são enroladas em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoar. O conjunto é selado com resina epóxi. O custo de fabricação deste módulo é baixo e apresenta uma relação entre a área de permeação e volume do módulo mais elevada, porém, as condições de escoamento do permeado são inferiores a do módulo placa e quadro (HABERT *et al.*, 2003). Este módulo é utilizado em processos como OI, NF e UF.

As membranas de geometria cilíndrica podem ser de fibra-oca ou capilares. A diferença entre as fibras ocas e as capilares é baseada no diâmetro externo, onde se for inferior a 0,5 mm tem-se uma fibra-oca e capilar na faixa de 0,5 a 3 mm. A principal vantagem desta geometria é o fato de serem auto-suportadas, o que reduz significativamente o custo de produção do módulo (HABERT *et al.*, 2003). A relação área/volume é elevada e depende do diâmetro da fibra ou capilar. As membranas

capilares têm sido utilizadas nos processos de MF e UF, enquanto as de fibra-oca são mais empregadas no processo de OI. As condições de escoamento dependem do diâmetro das membranas, quanto menor o seu valor, mais difícil é o controle da transferência de massa da solução que escoar dentro da fibra ou capilar.

As membranas tubulares são utilizadas em módulos similares aos das membranas de fibra oca e capilares, porém devido ao uso de suportes para fornecer resistência mecânica, o custo de fabricação é elevado e, ainda, a relação entre a área de permeação e o volume do módulo é menor (HABERT *et al.*, 2003). Sua utilização é indicada quando há necessidade de condições de escoamento muito bem controladas ou a alimentação contém material suspenso que poderia danificar outros tipos de módulo. Já foi aplicada em processos de MF, UF e OI, em pequena e média escala.

A Tabela 2.7, a seguir, mostra para os diferentes tipos de módulos a relação entre a área de membrana disponível para a permeação e o volume interno do módulo.

Tabela 2.7. Relação entre a área de permeação e o volume interno do módulo.

Tipo de Módulo	Área de empacotamento (m²/m³)
Tubular	30
Placa/Quadro	500
Espiral	900
Capilar	1000
Fibra-oca	10000

2.6. Revisão da literatura

2.6.1. Aplicação da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea, conforme foi mencionado anteriormente, pode ser conduzida com o fotocatalisador em suspensão ou imobilizado em algum suporte. Além disso, na literatura, é possível encontrar diferentes configurações do sistema fotocatalítico para estes dois modos de condução, e ainda, alguns adaptados para o uso da radiação solar no processo.

Nos últimos anos, vários reatores fotocatalíticos com o uso da energia solar foram desenvolvidos e testados, sendo que os quatro tipos de reatores mais utilizados foram: “parabolic trough reactor” (PTR), “thick film fixed bed reactor” (TFFBR), “compound parabolic collecting reactor” (CPCR) e “double skin sheet reactor” (DSSR) (Bahnemann, 2004). O PTR já foi instalado nos EUA e, assim como o TFFBR e o CPTR, também foi instalado na cidade de Almeria, na Espanha. Existe uma planta em escala piloto de TFFBR na Tunísia e o DSSR foi instalado, também em escala piloto, em Hannover na Alemanha. O PTR e o TFFBR já foram testados na fotodegradação de alguns efluentes industriais, sendo que o último apresentou maior eficiência. As Figuras 2.9 a 2.11, a seguir, mostram estes quatro tipos de reatores.

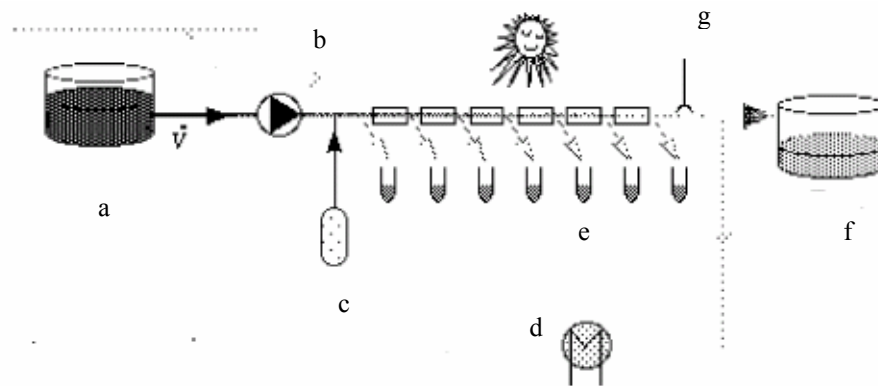


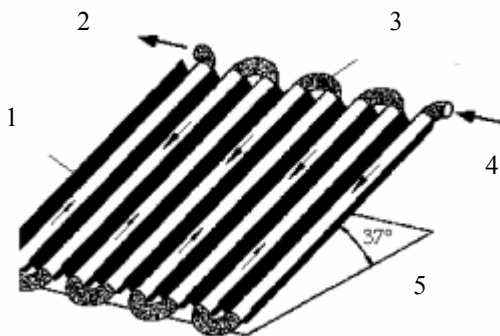
Figura 2.9. Esquema do PTR instalado em Almeria na Espanha (Adaptado por Sánchez, (1993)). Fonte: BAHNEMANN, 2004. a) Água poluída b) Bomba c) Injeção de oxigênio d) Trocador de calor e) Amostras f) Água limpa. g) Sensor de oxigênio.



Figura 2.10. Fotografia do TFFBR instalado em Almeria na Espanha (Foto: D. Bockelmann). Fonte: BAHNEMANN, 2004.



a)



b)

Figura 2.11. a) DSSR instalado em Hannover na Alemanha (Foto: R. Golish, ISFH) b) Esquema do CPCR instalado em Almeria na Espanha (MALATO *et al.*, 2002). 1) Espelho 2) Saída de líquido 3) Tubo de Teflon 4) Entrada de líquido 5) Ângulo de incidência

Fonte: BAHNEMANN, 2004

A fotocatalise heterogênea, com a utilização da radiação UV, pode ser realizada em reatores batelada (MILLS *et al.*, 1993), batelada com reciclo (MATTEWS, 1991 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995), leito fluidizado (LEGRINI *et al.*, 1993 *apud* LACHHEB *et al.*, 2002) ou de leito fixo (AUGUGLIARO *et al.*, 1993). O fotoreator de leito fixo já foi estudado com o fotocatalisador imobilizado operando em batelada (SERPONE *et al.*,

1986) ou em modo contínuo (MATTEWS e MCEVOY, 1992 *apud* BIDEAU *et al.*, 1995). O reator operando em batelada, com e sem reciclo, já foi estudado com o fotocatalisador em suspensão na degradação de vários poluentes orgânicos, estes são conhecidos como reatores de lama.

Recentemente, um novo reator fotocatalítico vem sendo estudado, combinando a fotocatalise heterogênea com os processos de separação por membranas. Entretanto, esta nova configuração ainda é pouco encontrada na literatura (SOPAJAREE *et al.*, 1999) e não está suficientemente desenvolvida (MOLINARI *et al.*, 2001).

A união destes dois processos pode ser encontrada na literatura sob diferentes configurações, podendo a membrana atuar como um suporte para o fotocatalisador (no caso deste depositado em sua superfície), a membrana imobilizando o fotocatalisador em seu interior (MOLINARI *et al.*, 2001) e, ainda, a membrana utilizada confinando o fotocatalisador, em suspensão, no meio reacional (MOLINARI *et al.*, 2001; SOPAJAREE *et al.*, 1999; LAAR *et al.*, 2000 *apud* MOLINARI *et al.*, 2002).

MOLINARI *et al.*, (2001), estudaram a degradação fotocatalítica do 4-nitrofenol utilizando o TiO₂ comercial (P25-Degussa), através do processo fotocatalítico acoplado a diferentes membranas de nanofiltração. Inicialmente, investigaram a degradação do 4-nitrofenol em um reator batelada, sem a membrana, para determinar a influência do oxigênio, do tipo de fotocatalisador, da concentração de poluente e da intensidade da radiação no processo. Posteriormente, estudaram o desempenho do processo acoplado e contínuo e, ainda, caracterizaram as diferentes membranas de nanofiltração. Nesta configuração, o módulo com a membrana e a fonte de UV estão situados externamente ao fotoreator. A configuração do sistema fotocatalítico acoplado a membranas de nanofiltração estudado por MOLINARI *et al.*, (2001) está na Figura 2.12.

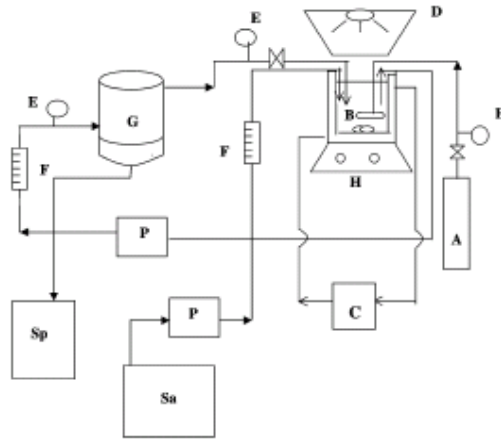


Figura 2.12. Fotoreator com membrana e operando com o fotocatalisador em suspensão. **A:** Reservatório de oxigênio, **B:** reator, **C:** água termostática, **D:** lâmpada UV, **E:** manômetro, **F:** rotâmetro, **G:** módulo com a membrana, **H:** agitador magnético, **P:** bomba peristáltica, **Sa:** tanque de alimentação, **Sp:** reservatório de permeado.

MOLINARI *et al.*, (2006) estudando a degradação de poluentes orgânicos farmacêuticos, utilizaram uma configuração bem parecida à de seu trabalho em 2001, diferindo apenas pela imersão da lâmpada UV no interior do fotoreator. LEE *et al.*, (2001), também utilizou esta configuração, com a lâmpada imersa, para degradar ácido húmico, porém o tipo de membrana utilizada foi de ultrafiltração.

FU *et al.*, (2006), estudaram a fotodegradação do ácido fúlvico através do processo fotocatalítico associado a membranas de microfiltração. Os fotocatalisadores utilizados foram o TiO_2 /sílica gel nano-estruturado e o TiO_2 comercial (P25-Degussa). O processo fotocatalítico foi realizado em um reator de 3200 cm^3 , com o fotocatalisador em suspensão, com a fonte de radiação UV e o módulo de microfiltração imersos em seu interior. Abaixo do módulo, ar era borbulhado para suprir oxigênio ao sistema e criar turbulência na superfície da membrana. A configuração deste sistema pode ser vista na Figura 2.13.

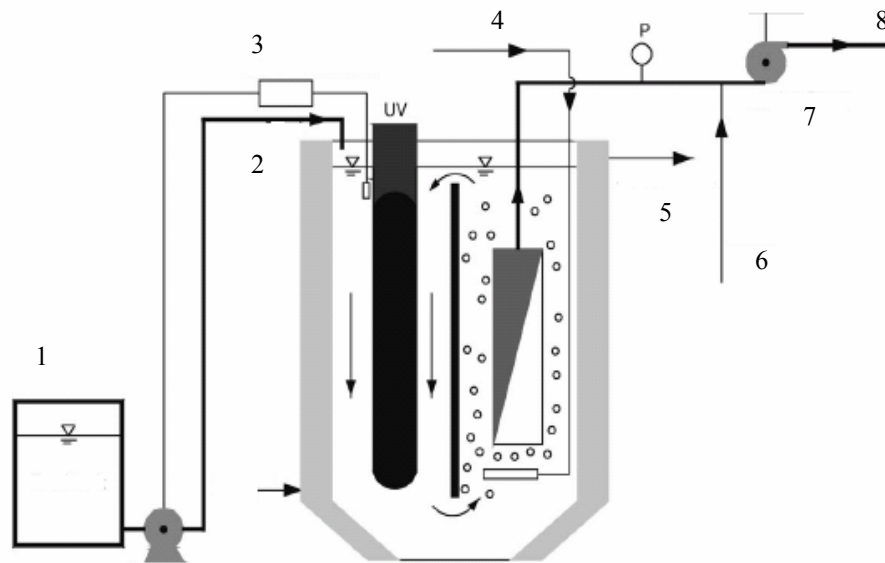


Figura 2.13. Fotoreator acoplado a membrana de microfiltração

- 1) Tanque de alimentação
- 2) Alimentação de efluente
- 3) Sensor de nível de água
- 4) Aeração
- 5) Água para refrigeração
- 6) "Backwash"
- 7) Saída do efluente tratado

Uma outra configuração do processo fotocatalítico acoplado a membranas de ultrafiltração foi a estudada por SOPAJAREE *et al.*, (1999), na degradação do azul de metileno (corante). O sistema é constituído por um fotoreator batelada com reciclo e um permeador externo, também com reciclo para o reservatório da alimentação. O sistema é apresentado esquematicamente na Figura 2.14.

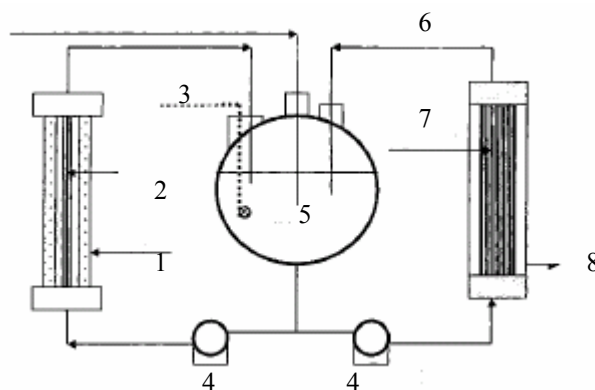


Figura 2.14. Fotoreator integrado a membrana de UF.

- 1) Solução
- 2) Fonte de luz
- 3) Suprimento de ar
- 4) Bomba
- 5) Reservatório
- 6) Retido
- 7) Fibra oca
- 8) Permeado

A adição da membrana ao processo fotocatalítico conduzido com o fotocatalisador em suspensão, permite que este sistema seja operado em modo contínuo. Porém, na literatura, ainda não se encontra comparação de desempenho das diferentes configurações deste sistema acoplado, menciona-se apenas que a lâmpada UV imersa no fotoreator, confere maior eficiência ao processo.

Na literatura, os pesquisadores utilizam muito o fotocatalisador TiO₂ comercial (P25-Degussa), e se preocupam em analisar o desempenho da membrana no processo em relação ao fluxo de permeado, problemas relacionados a formações de inscruações, a rejeição em relação ao poluente a ser degradado, além de sua caracterização. A configuração do sistema que apresenta a lâmpada de UV e a membrana imersas, aparenta ser a mais inovadora, pois a fotocátalise heterogênea é beneficiada pela radiação igualitária da luz no sistema, e o teor do fotocatalisador no meio reacional pode ser mantido constante ao decorrer do processo.

Apesar das grandes vantagens relacionada à fotocátalise heterogênea, alguns problemas limitam a sua aplicação, como a lentidão do processo e a eficiência limitada relacionada à energia de irradiação (LEGRINI *et al.*, 1993; E. PELIZZETTI e SERPONE, 1986 *apud* MOLINARI 2002; BAHNEMMAN *et al.*, 1994 *apud* BAHNEMANN, 2004)

CAPÍTULO 3 - Procedimentos e Metodologia Experimental

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais para o estudo da adsorção, a descrição do sistema fotocatalítico conduzido em reator batelada e os principais efeitos analisados no mesmo, além da descrição do sistema fotocatalítico associado à membrana de MF. São descritos também, os métodos de preparo e caracterização dos fotocatalisadores e das membranas, na forma de fibra oca, e módulos de MF. Todos os procedimentos de preparo, caracterização e de estudo do processo fotocatalítico conduzido em batelada e em associação com a membrana, foram realizados nos Laboratórios do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

3.1. Molécula teste para representar poluentes recalcitrantes

O poluente recalcitrante escolhido como molécula-teste foi o corante e também indicador ácido-base, vermelho de metila, por ser uma molécula de alta massa molar (269,31 g/mol) e por apresentar pH de transição inferior ao ponto isoelétrico dos fotocatalisadores selecionados, ou seja, em $\text{pH} = \text{PI}$, esta molécula estará em sua coloração amarelada e negativamente carregada.

O corante vermelho de metila (Reagente Analítico, Química Moderna) é um azo corante devido à presença da ligação dupla entre os átomos de nitrogênio, conforme pode ser visto na Figura 3.1. Este corante é um indicador ácido-base, cuja faixa de transição está entre pH 4,4 e pH 6,2, adquirindo coloração avermelhada para valores de pH inferiores a 4,4 e coloração amarelada para valores de pH superiores a 6,2. É insolúvel em água pura, tornando-se necessário a adição inicial de NaOH para a sua completa solubilização. A Tabela 3.1 mostra algumas características do vermelho de metila obtidas através do site www.nilechemicals.com.

Pelo fato de o corante apresentar absorção da luz máxima em diferentes valores de comprimento de onda, que variam com o pH, foi feita a varredura do espectro na faixa de 200 a 800 nm, para diferentes valores de pH. Para isto, foram preparadas soluções do corante com concentração de 12,5 mg/L nos pH 2,9; 4,4; 6,1; 9,6 e 12.1.

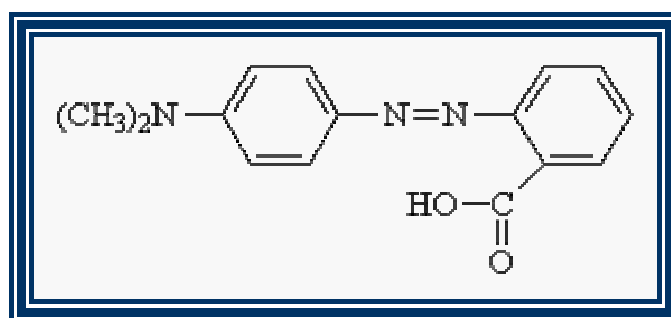


Figura 3.1: Estrutura molecular do corante vermelho de metila

Tabela 3.1. Características do corante vermelho de metila

Fórmula Química	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
Massa molar (g/mol)	269,31
Ponto de Fusão (°C)	179 - 182
Comprimento de onda de máxima absorção da luz (nm) (pH 4,5)	523 - 526
Comprimento de onda de máxima absorção da luz (nm) (pH 6,2)	430 - 434

O pH foi verificado com a utilização do pHmetro (Mettler Toledo MP 220) e a medida de absorção foi realizada em espectrofotômetro (UV mini 1240, UV-VIS Spectrophotometer Shimadzu), fazendo a varredura do espectro na faixa de 200 a 800 nm. A água destilada, microfiltrada e deionizada foi utilizada como branco.

Após a análise da varredura do espectro do corante para diferentes pH, a melhor condição foi obtida para soluções em pH 6,0 com a medida da absorbância em 431 nm. O procedimento foi repetido para soluções do corante nas concentrações de 2, 5, 6, 7,5 e 12 mg/L e a absorbância foi relacionada à concentração através de uma curva de calibração.

3.1.1. Espectro do corante vermelho de metila

A varredura do espectro do corante vermelho de metila (VM) se encontra na Figura 3.2. Analisando as absorbâncias nos pH 2,9 e 4,4, observa-se que a absorbância é máxima em torno de 528 nm e nos pH 6,1; 9,6 e 12, situa-se em torno de 431 nm. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos no **site nilechemicals**. Além disso,

em pH básico (6,1; 9,6 e 12,1) o corante absorveu pequena parte do espectro em torno de 230 a 310 nm e grande parte, em torno de 320 a 530 nm. Isto mostra que nessa faixa de pH, o corante absorve pequena parte da radiação UV-C (que se situa entre 100 e 280 nm) e quase toda a região de UV-B (que situa entre 280 e 320 nm). A maior parte absorvida do espectro está relacionada à região UV-A (que se situa entre 320 e 400 nm) e à região da luz visível (situada entre 400 e 700 nm).

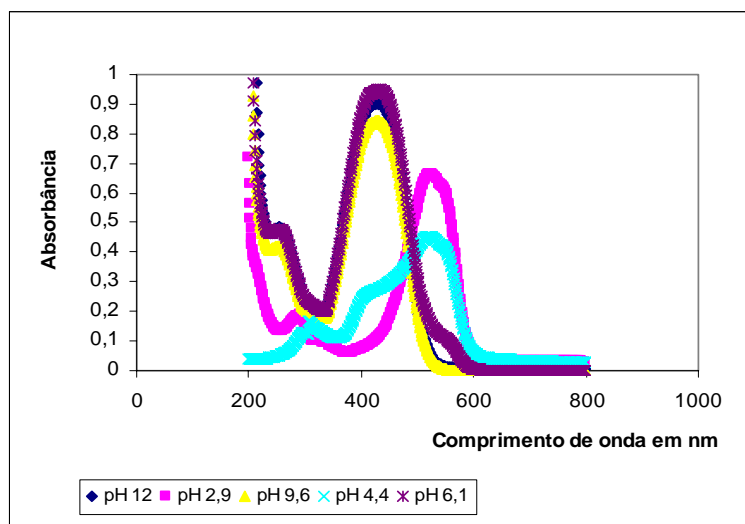


Figura 3.2. Varredura espectral do corante vermelho de metila.

Já na faixa de pH ácido (2,9 e 4,4) houve absorção do espectro nos comprimentos de onda na faixa de 260 a 580 nm e maior parte na faixa de 450 a 580 nm. Estes resultados mostram que em pH ácido, o corante absorve pequena parte da região UV-B, UV-A e grande parte da luz visível.

Estas informações são importantes porque a capacidade ou não do corante absorver a radiação UV, conforme foi visto no Capítulo 2, pode afetar negativamente o desempenho do fotocatalisador nas reações fotocatalíticas, pois o corante se tornaria um “concorrente para o fotocatalisador” na captação da radiação.

No entanto, a faixa de pH dos fotocatalisadores é acima de 6,0, o que mostra que pequena fração da radiação UV-C será absorvida pelo corante nas reações de fotocatalise. Dessa forma, pode-se concluir que este efeito da absorção da radiação UV-C pelo corante será desprezível nos pH escolhidos para as reações fotocatalíticas.

3.1.2. Curva de calibração

A Figura 3.3 mostra a curva de calibração do corante vermelho de metila.

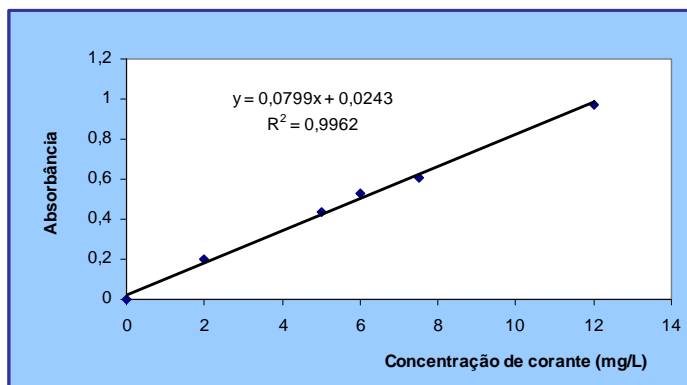


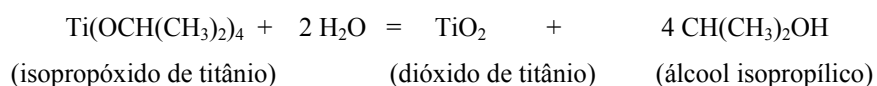
Figura 3.3. Curva de calibração (absorvância x concentração de corante).

3.2. Preparo dos fotocatalisadores

3.2.1. Óxido de Titânio - TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) foi obtido através da hidrólise lenta do isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$). O isopropóxido de titânio é um reagente líquido cuja massa molar é 284,26 g/mol e a densidade é 0,955 g/ml, além disso, é muito instável, sendo, dessa forma, necessário que o seu volume seja recolhido em atmosfera inerte. Para isto, utilizou-se uma câmara de plástico preenchida previamente com N_2 , com as vidrarias necessárias e com o frasco do reagente.

O volume a ser recolhido de isopropóxido de titânio e o volume de água necessário depende da massa de dióxido de titânio que se deseja preparar e deve ser calculado conforme a reação estequiométrica a seguir:



Esta reação é exotérmica e ocorre pela adição do isopropóxido de titânio em becher contendo água, de forma lenta e contínua, seguida de intensa agitação com bastão de vidro. O dióxido de titânio é obtido na forma de um pó branco e o álcool

isopropílico é o subproduto volátil de forte odor. Posteriormente, o precipitado obtido foi lavado em kitassato inúmeras vezes com água destilada, microfiltrada e deionizada através de um funil de porcelana, papel de filtro, seco a 120°C, pulverizado com o auxílio de um pistilo e calcinado a 550°C, por seis horas, mantendo vazão de ar de 50 mL/min.

3.2.2. Óxido de Zinco - ZnO

O óxido de zinco foi obtido a partir da adição de solução de carbonato de sódio a uma solução de nitrato de zinco, ambas com concentração de 0,6 M. O precipitado formado foi lavado inúmeras vezes, seco a 120°C e, posteriormente, calcinado a 550°C, por 6 horas, mantendo a vazão de ar em 50 mL/min.

3.2.3. Fotocatalisador suportado - 10% ZnO/TiO₂

O fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂ foi preparado pelo método de impregnação seca, usando como precursor o nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O) e o TiO₂, preparado através da hidrólise do isopropóxido de titânio, como suporte.

A massa calculada de Zn(NO₃)₂.6H₂O, obtida através da quantidade de fotocatalisador suportado que se desejou preparar, foi adicionada no volume de água calculado a partir do volume específico de poro do suporte (0,3 mL/g). Esta solução foi então adicionada lentamente, com o auxílio de uma bureta, em um cadinho de porcelana contendo o suporte, seguido de agitação vigorosa com o auxílio do pistilo. Em seguida, a mistura foi seca a 120°C e calcinado a 550°C, por 6 horas, mantendo vazão de ar de 50 mL/min.

3.3. Caracterização dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram caracterizados para determinar suas propriedades texturais através da determinação da área específica pelo método BET, da determinação da composição química pela Fluorescência de Raios-X (FRX), da identificação das

fases através da Difração por Raios-X (DRX) e pela distribuição de tamanho de partícula através do Equipamento Malvern Mastersizer.

3.3.1. Superfície específica (método BET)

A determinação da superfície específica através do método B.E.T. foi realizada por adsorção-dessorção de N₂ a 77K em equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo durante a noite a 300°C.

3.3.2. Composição química - Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os fotocatalisadores foram analisados pela fluorescência de Raios-X através do equipamento RIX – 3100 Rigaku, utilizando uma fonte de Rutênio (Rh). As amostras foram preparadas pela prensagem de aproximadamente 0,2 g.

3.3.3. Identificação de fases - Difração por Raios-X (DRX)

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Com isso pode-se analisar a cristalinidade do material e identificar a presença das diferentes fases.

As análises foram realizadas em equipamento Rigaku modelo Miniflex TG, com fonte CuK α (30KV e 15 mA), no intervalo de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo. A identificação das fases foi feita com auxílio do padrão do banco de dados ICDD-PDF-2, através do método de Hanawalt.

3.3.4. Distribuição de tamanho das partículas

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada por análise no equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para a determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,05 – 550 μ m.

3.3.5. Ponto isoelétrico dos fotocatalisadores

O pH equivalente ao ponto isoelétrico (PI) dos fotocatalisadores foi o escolhido para o estudo do processo fotocatalítico, porém não foi medido. Conforme o visto no item 2.4.4.7, este valor é 9,0 para o ZnO e aproximadamente 7,0 para o P-25 Degussa. Desta forma, o desempenho do TiO₂ sintetizado e do fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂ foram estudados em pH 7,0.

3.4. Adsorção da molécula-teste na superfície dos fotocatalisadores

Para obter as curvas de adsorção da molécula-teste na superfície dos fotocatalisadores, foram preparadas soluções de corante com concentrações de 5, 10 e 20 mg/L, exceto para o ZnO, que foram preparadas inicialmente, as soluções de 10, 20 e 40 mg/L. O experimento foi realizado com as soluções corante em pH correspondente ao ponto isoelétrico (PI) de cada fotocatalisador, e o seu ajuste foi feito com o uso de soluções de HCl e NaOH, ambas 1M, e auxílio do pHmetro (MS Tecnoyon). Posteriormente, alíquotas de 25 mL dessas soluções eram adicionadas em frascos do tipo Falcon, contendo a massa de fotocatalisador necessária para obter teores de 1 ou 3 g/L.

Cada frasco contendo a solução e o fotocatalisador era mantido em ambiente escuro e sob agitação de 200 rpm em Shaker (Incubadora 430 RDB, Nova Ética), por um intervalo de tempo pré-determinado. A amostragem foi feita para os intervalos de tempo de 3, 5, 22, 23 e 24 horas, seguida de filtração com o uso de membranas microporosas de 0,22 µm (Millipore – Membrana GS em Éster de celulose, 13 mm de diâmetro). O filtrado era diluído com água destilada, microfiltrada e deionizada e procedia-se a leitura da absorbância (Spectrophotometer 6405 UV-VIS, Shimadzu).

3.5. Sistema experimental para reações em batelada

Inicialmente, o processo fotocatalítico foi estudado em um reator batelada provido de duas fontes UV-C com diferentes potências (30 e 60W) para analisar os efeitos da fotólise (quebra pela radiação UV), do teor de fotocatalisador (0,5 – 3,0 g/L),

da concentração de corante (20 - 200 mg/L), do oxigênio dissolvido no meio reacional (não aerado, suprido de ar e atmosfera inerte) e da intensidade da luz incidente (fonte de 30 ou 60W). Além dos fotocatalisadores preparados (ZnO, TiO₂ e 10% ZnO/TiO₂), foi utilizado o TiO₂ comercial, P25-Degussa, para efeitos comparativos.

As reações fotocatalíticas eram conduzidas por 24 horas em um reator contendo 250 mL de solução do corante VM, mantida sob agitação através do uso de um agitador magnético e em pH equivalente ao PI dos fotocatalisadores a serem estudados. Esta mesma solução era mantida a uma distância fixa de 12 cm da fonte UV-C, com o auxílio de um macaco.

Cada fonte UV-C era constituída por diferentes quantidades de lâmpadas com potência individual de 15W. Desta forma, a fonte UV-C de 60W continha 4 lâmpadas de 15W e a fonte de 30W, 2 lâmpadas também de 15 W. As lâmpadas da fonte de 60W eram presas a uma calha para 4 lâmpadas tubulares de 45 cm e as de 30W, a uma calha para 2 lâmpadas tubulares de 45 cm. Estas lâmpadas são de mercúrio, de baixa pressão, e de diferentes marcas (Philips e Visolight, respectivamente). De forma a garantir segurança no manuseio dessas lâmpadas, as reações fotocatalíticas eram conduzidas em uma capela coberta por um pano preto de brim. As Figuras 3.4 e 3.5 mostram o sistema experimental para o estudo do processo fotocatalítico conduzido em batelada.



Figura 3.4. Sistema experimental do processo fotocatalítico em batelada, sem a aeração do sistema e sob a fonte UV-C de 60W.

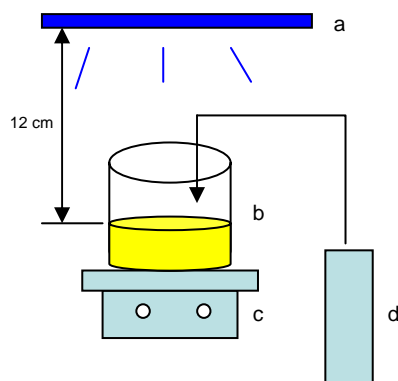


Figura 3.5. Esquema do sistema experimental para o estudo das reações fotocatalíticas.

(a) Fonte UV-C de 30/60W, (b) Reator de 250 ml, (c) placa de agitação e (d) suprimento de ar purificado.

3.5.1. Fotólise

O estudo da fotólise foi realizado com as fontes UV-C de 30 e 60W e solução de corante VM com concentrações iniciais de 20, 50, 100 e 200 mg/L, em pH 7,0 e 9,0, que são, respectivamente, os PI do TiO_2 e do ZnO . O ajuste do pH foi feito com a utilização de HCl (1M) e NaOH (1M) e com o uso do pHmetro (MS Tecnocon).

3.5.2. Estudo da influência do oxigênio dissolvido no meio reacional

De forma a analisar a importância do oxigênio dissolvido na reação fotocatalítica, o sistema reacional foi operado de três formas distintas, como descrito a seguir:

- **Sem aeração do sistema:** Neste caso, não há o suprimento de ar purificado no meio reacional, e a reação fotocatalítica ocorre exposta ao ar ambiente e com o oxigênio já dissolvido no meio, conforme o visto na Figura 3.4.
- **Meio reacional em atmosfera inerte:** De forma a garantir a ausência do oxigênio no meio reacional, nitrogênio foi borbulhado no interior do

sistema e, através de uma mangueira acoplada à borda do reator, certa vazão de nitrogênio foi injetada próxima à superfície do líquido reacional, para minimizar a transferência do oxigênio ao sistema e garantir, assim, concentração de oxigênio dissolvido próxima de zero no decorrer da reação fotocatalítica, conforme o mostrado na Figura 3.6.

- **Suprimento de ar no sistema:** Para manter o meio reacional saturado em oxigênio, ar comprimido era borbulhado no sistema na vazão de 37 mL/min.

A Figura 3.6 mostra, esquematicamente, a modificação feita no sistema do processo fotocatalítico, mostrado na Figura 3.5, para o estudo do efeito do oxigênio dissolvido em atmosfera inerte.

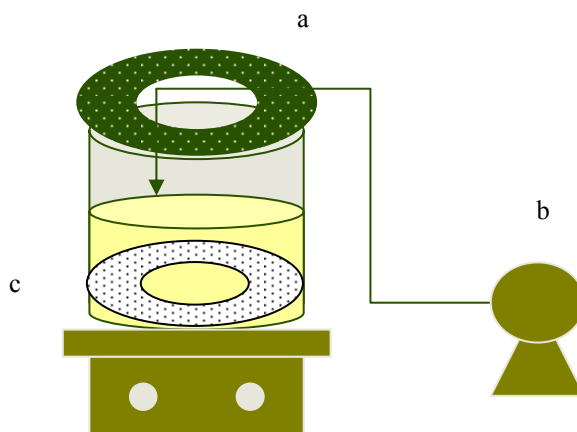


Figura 3.6. Sistema reacional conduzido com atmosfera inerte (Nitrogênio). **a)** mangueira acoplada à borda do reator **b)** cilindro de nitrogênio **c)** nitrogênio borbulhado no interior do sistema.

3.5.3. Amostragem

A amostragem dos experimentos de fotólise e fotocatalise foi feita para os intervalos de tempo de 1, 2, 3, 4, 5, 22, 23 e 24 horas, seguida de centrifugação (CT-4000, Cientec) a 3000 rpm. As amostras foram diluídas com água destilada,

microfiltrada e deionizada e utilizadas para medida da absorbância (Spectrophotometer 6405 UV-VIS)

3.6. Membranas de microfiltração (MF)

As membranas de microfiltração utilizadas no sistema acoplado para a retenção do fotocatalisador eram do tipo fibras ocas, fornecidas pela PAM Membranas. As fibras utilizam poli(éter imida) como polímero base e poli(vinil pirrolidona), como aditivo, e apresentavam elevada densidade de poros superficiais e característica hidrofílica. As características desta membrana se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Características das membranas de MF fornecidas pela PAM Membranas.

Pressão de operação	Diâmetro da fibra	Comprimento da fibra	Diâmetro de poro
(bar)	(mm)	(cm)	(micra)
0,1	1	15	0,6 – 0,8

Após a utilização das membranas no sistema fotocatalítico, estas ficavam submersas em um recipiente contendo água e azida sódica, para evitar a contaminação por microrganismos.

3.6.1. Preparação do módulo de permeação

Os módulos de permeação utilizados nos experimentos de fotocatalise foram preparados a partir de um feixe de fibras selecionado e uma união de PVC. As fibras foram coladas na conformação em U na união que fica adaptada em um niple, que se encontra conectado a um tê. O permeado é removido pela saída lateral do tê, mantida a baixa pressão (vácuo). A medida nominal de todas conexões é “1/2”. A Figura 3.7 mostra fotografias do feixe de fibras e detalhes da conexão do módulo de permeação.

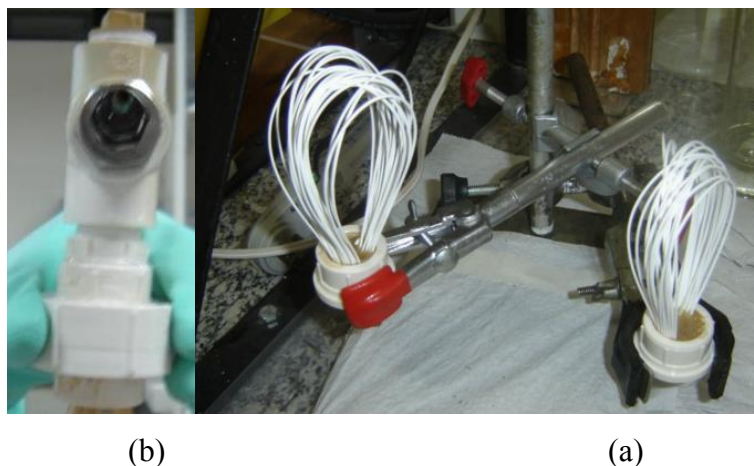


Figura 3.7. (a) Módulos de permeação com feixe de fibras ocas em U e (b).saída do permeado

No procedimento utilizado para fixar as fibras ocas na peça pertencente à união de PVC, utilizou-se resina epóxi (Adesivo Epóxi Araldite), composta de dois componentes, endurecedor e oligômero, na proporção de 1:1 em v/v. Após a mistura dos componentes, o período de cura foi de 30 minutos, a 60°C. Após este período, procedeu-se o corte da resina, expondo o lado interno das fibras, por onde escoo o permeado.

3.6.2. Caracterização das fibras ocas

A membrana de microfiltração (MF) foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após a sua utilização no processo fotocatalítico, para observação da deposição das partículas de fotocatalisador em sua superfície. Além desta caracterização, a permeabilidade hidráulica e sua capacidade de retenção também foram determinadas.

Para a análise em MEV, amostras das fibras foram escolhidas aleatoriamente e fraturadas em nitrogênio líquido, para evitar a sua deformação durante a quebra. Posteriormente, foram fixadas em um suporte metálico e metalizadas com ouro a frio (“*sputtering*”), como forma de evitar a alteração das características das amostras devido à alta voltagem do feixe de elétrons (MULDER, 1996). As fotomicrografias da seção transversal e da superfície das fibras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (JSM – 5300, JEOL).

A determinação da permeabilidade hidráulica das membranas nos módulos de permeação foi feita diretamente no sistema experimental utilizado para conduzir as reações fotocatalíticas (Figura 3.8). Dessa forma, a determinação da permeabilidade hidráulica foi feita com as membranas imersas em um reator de 1 L, alimentado por uma bomba peristáltica com água destilada, deionizada e microfiltrada. O Permeado era recolhido em erlenmeyer de 2 L através de uma bomba de vácuo.

A permeabilidade hidráulica foi determinada tanto com água pura, quanto com suspensões com diferentes teores de fotocatalisador. Os teores de fotocatalisador utilizados foram de 1, 2 e 3 g/L. A permeabilidade hidráulica foi obtida medindo o tempo necessário para o permeado ocupar 100 mL no erlenmeyer, para diferentes pressões no lado do permeado, 100, 150 e 200 mmHg. Cada medida foi repetida cinco vezes, mantendo-se constante o volume (900 mL) no reator, evitando, assim, a alteração no teor de fotocatalisador. Através da relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada, obtêm-se o valor da permeabilidade hidráulica.

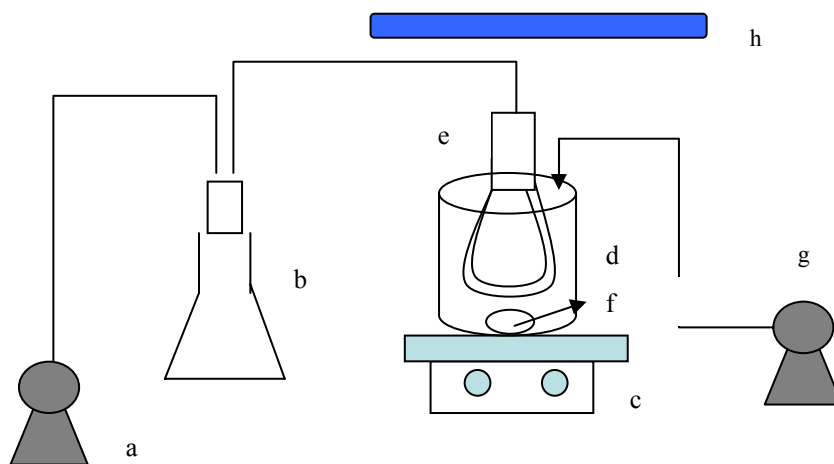


Figura 3.8. Sistema fotocatalítico associado a membranas de fibra oca.

(a) Bomba de vácuo; (b) Erlenmeyer de 2L; (c) Placa de agitação; (d) Becher de 1L; (e) Módulo de PVC contendo as membranas de fibra oca; (f) Agitador Magnético; (g) Bomba peristáltica h) fonte UV-C de 30 ou 60W.

Da mesma forma que a determinação da permeabilidade hidráulica, a capacidade de retenção da membrana também foi caracterizada diretamente no aparato utilizado

para o sistema fotocatalítico associado a membranas (Figura 3.8). Este teste foi feito com a utilização de água destilada, deionizada e microfiltrada e ZnO nos teores de 1, 2 e 3g/L.

Com a utilização do turbidímetro AP 2000 – Policontrol, previamente calibrado com os padrões de 0,02; 10,1; 100 e 901 NTU, foram medidas a turbidez da água pura, do permeado recolhido com a utilização da bomba de vácuo e do meio reacional contendo água e ZnO nos diferentes teores. A bomba peristáltica alimentava o reator contendo água e ZnO de forma a manter a concentração do meio constante.

3.7. Sistema fotocatalítico acoplado a MF

O aparato experimental para o sistema fotocatalítico associado a membranas de MF é o mesmo da Figura 3.8, sendo mantido em uma capela isolada, para proteger o usuário da radiação UV-C. Para este sistema, os experimentos foram realizados com o fotocatalisador nas melhores condições observadas no reator batelada. O tempo de operação durou cinco dias, sendo que no primeiro dia, o processo foi iniciado operando em batelada e no dia seguinte, após certa conversão, foi dada a partida à operação contínua. O pH do meio reacional e da alimentação de corante foi 9,0, que é o PI do ZnO, e além disso, a concentração do corante VM tratada foi de 20 mg/L para um volume de meio reacional de 800 mL e sem aeração, ou seja, ar não foi suprido ao sistema. Nestas condições, foram analisados o efeito da intensidade da luz com o uso das fontes de 30 e 60W e o efeito do teor de fotocatalisador (1,5; 3,0 e 4,5 g/L). De forma a manter o nível do reator aproximadamente constante, foi utilizado um controlador de nível (Digimec, RFI-1).

Nesses cinco dias de operação, aproximadamente 4 litros de corante eram tratados. Além disso, o permeado era recolhido para diferentes intervalos de tempo, e a vazão volumétrica do mesmo era calculada. Não havia controle do tempo de residência. Posteriormente, o permeado recolhido era diluído com água destilada, microfiltrada e deionizada e sua absorvância medida em espectrofotômetro. As Figuras 3.8(a) e 3.7(b) mostram o sistema fotocatalítico associado a MF em escala laboratorial.



(a)

(b)

Figura 3.9. Sistema fotocatalítico contendo um feixe de fibras ocas imerso no meio reacional. (a) detalhe da fonte de UV-C; (b) detalhe da saída de permeado.

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos da caracterização dos fotocatalisadores e da membrana de MF, assim como, do estudo do processo fotocatalítico conduzido em batelada e em regime permanente.

Inicialmente os fotocatalisadores foram caracterizados morfológicamente através da superfície específica (método BET), Difração por Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Distribuição de tamanho de partícula.

Posteriormente, a adsorção, a fotólise e o processo fotocatalítico conduzido em batelada foram estudados para a determinação da influência das variáveis operacionais e verificação do desempenho dos fotocatalisadores utilizados.

Finalmente, o processo fotocatalítico associado à MF foi estudado, operando em modo contínuo e permanente, utilizando o fotocatalisador de melhor desempenho do processo em batelada, através da análise de fatores como a área de incidência, a intensidade da luz e o teor de fotocatalisador. A membrana de MF foi caracterizada através do MEV, da permeabilidade hidráulica e da capacidade de retenção do fotocatalisador.

4.1. Caracterização dos fotocatalisadores

4.1.1. Morfologia

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as características morfológicas obtidas na análise de superfície específica (método BET), da fluorescência de Raios-X e de distribuição de tamanho de partícula.

O TiO_2 obtido pela hidrólise do isopropóxido de titânio apresentou área bem próxima à do comercial (P25-Degussa) (42 e 49 m^2/g , respectivamente) e ao ser

impregnado com ZnO (10%ZnO/TiO₂) observou-se uma redução de sua superfície específica para 35 m²/g.

Tabela 4.1. Propriedades texturais e composição química dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Teor de óxido* (%)	Superfície Específica (S _{BET}) (m ² /g)	Vp** (cm ³ /g)	Dp** (Å)	Ponto Isoelétrico
ZnO	99,8	14	0,05	131	9,0***
TiO ₂	99,8	42	0,16	154	7,0
TiO ₂ (P25 Degussa)	-	49	-	-	7,0***
10% ZnO/TiO ₂	9,3	35	-	-	7,0

*análise por FRX

** (V_p = Volume de poro e D_p = Diâmetro médio de poro)

***NEPPOLIAN *et al.*, (1998) e SAKTHIVEL *et al.*, (2003).

Tabela 4.2. Distribuição de tamanho de partícula dos fotocatalisadores.

Amostras	DTP (µm)		
	*D(v, 0,1)	*D(v, 0,5)	*D(v, 0,9)
ZnO	0,34	6,67	35,87
TiO₂	0,26	4,61	42,32
TiO₂ (P25, Degussa)	0,26	1,2	6,58
10% ZnO/TiO₂	0,22	4,34	55,73

* D(v, 0,1) – Diâmetro de corte para 10% das partículas, D(v, 0,5) – Diâmetro de corte para 50% das partículas e D(v, 0,9) – Diâmetro de corte para 90% das partículas.

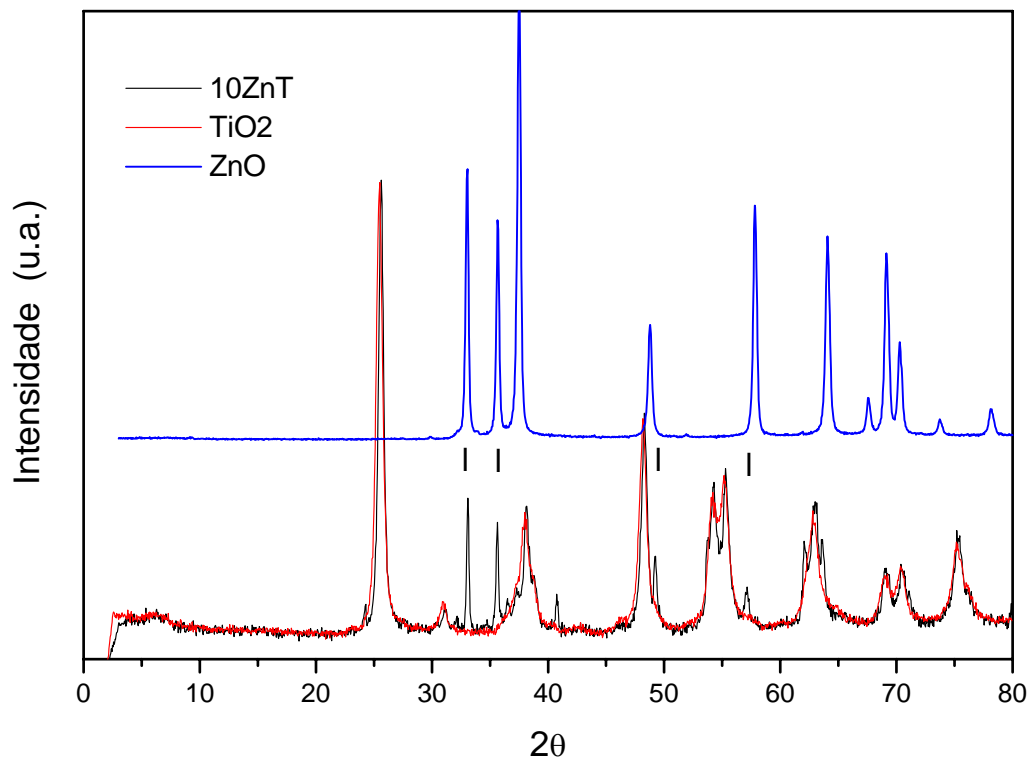
O ZnO apresenta área superficial de 14 m²/g. Estes resultados estão coerentes com os encontrados na literatura, podendo citar SAKTHIVEL *et al.*, (2003); AKYOL e BAYRAMOGLU, (2005), que usando o ZnO comercial (Merck) determinaram o valor de 5 m²/g e LI e HANEDA (2003) que prepararam o ZnO por diferentes metodologias e obtiveram superfícies específicas na faixa de 7,3 a 40,3 m²/g. Além disso, LIAO *et al.*, (2004); trabalhando com fotocatalisador 10% ZnO/TiO₂, impregnado com diferentes concentrações molares de ácido sulfúrico, obtiveram resultados na faixa de 34,6 a 40,5 m²/g.

Analisando a distribuição de tamanho de partícula dos fotocatalisadores, observa-se que o fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂ apresentou tamanho de partícula superior aos do TiO₂ e ZnO puros, para o diâmetro de corte de 90%. O fotocatalisador comercial (P25-Degussa) é o que apresenta menor diâmetro de corte na distribuição de tamanho, ou seja, é o fotocatalisador que apresenta as partículas mais finas. Essa diferença pode ser constatada para o diâmetro de corte de 90% das partículas (D(v, 0,9)), em que o seu valor é 6,58 µm contra 35,87 µm do ZnO, 42,32 µm do TiO₂ e 55,73 µm do 10% ZnO/TiO₂.

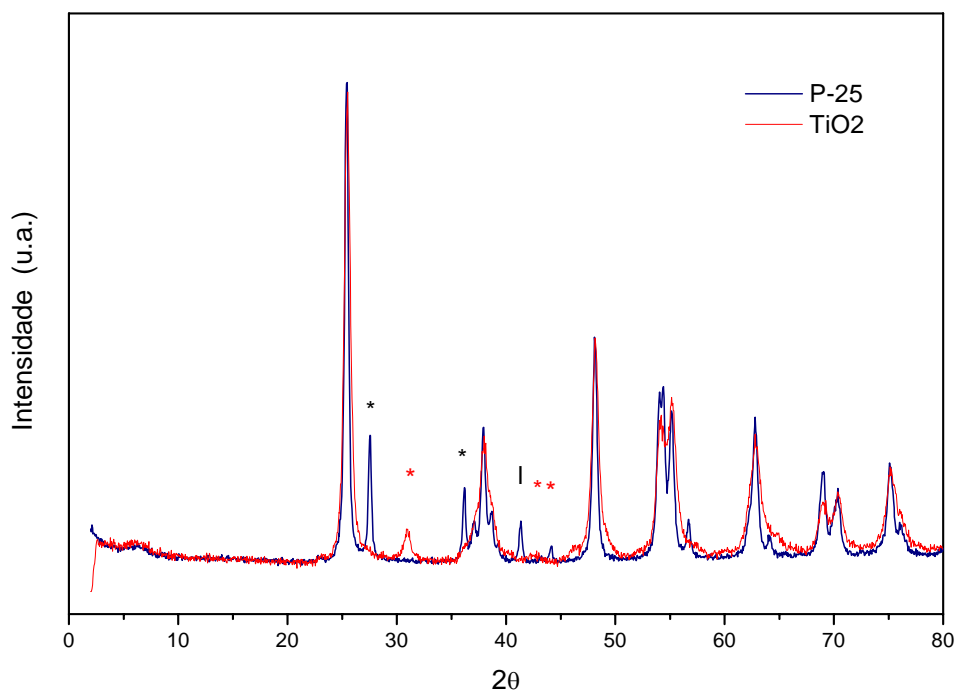
4.1.2. Identificação de Fases – Difração de Raios – X

Os difratogramas dos fotocatalisadores estudados encontram-se na Figura 4.1. A partir do difratograma presente na Figura 4.1 a), observa-se para o ZnO a presença de uma fase única com estrutura hexagonal. O fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂ apresenta os mesmos picos característicos do TiO₂ devido à sobreposição das curvas **preta e vermelha**, respectivamente. Além disso, em comparação à curva **azul**, que corresponde ao difratograma do ZnO, verifica-se a presença dos picos $2\theta = 32,96$; $35,61$; $49,19$ e $57,1$ característicos deste fotocatalisador e identificados pelo símbolo **(I)**. O pico em $2\theta = 40,67$ não corresponde ao ZnO e ao TiO₂, podendo ser, dessa forma, característico apenas do fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂.

No difratograma, presente na Figura 4.1.b, observa-se para o TiO₂ sintetizado e para o P25-Degussa, a presença das fases anatásio e rutilo. O pico de maior intensidade ($2\theta = 25,5$), é característico da fase anatásio, assim como os picos em ($2\theta = 48,15$) e ($2\theta = 55,25$). A fase rutilo foi identificada nos picos ($2\theta = 54,2$); ($2\theta = 62,8$) e ($2\theta = 69$) para ambos os fotocatalisadores. Verifica-se também a existência de fases rutilo presentes somente no P25-Degussa, representadas pelo símbolo (*), podendo citar ($2\theta = 27,5$; $41,24$ e $44,18$). Além disso, este fotocatalisador apresenta a fase anatásio em ($2\theta = 56,5$), que não está presente no TiO₂. O TiO₂ apresenta a fase rutilo identificada nos picos ($2\theta = 30,85$) e ($2\theta = 46,24$), identificadas pelo símbolo (*) que não estão presentes no P25-Degussa. Estes resultados mostram que há uma diferença entre as características morfológicas para o TiO₂ sintetizado e para o comercial (P25-Degussa).



a)



b)

Figura 4.1. Difratomogramas de Raios-X dos fotocatalisadores a) 10% ZnO/TiO₂, TiO₂ e ZnO b) TiO₂ e P25-Degussa.

4.2. Estudo da adsorção

A sorção do corante na superfície do fotocatalisador é um parâmetro importante na determinação fotocatalítica das velocidades de reação. Dessa forma, o estudo da adsorção foi realizado para um período de 24 horas.

A Tabela 4.3 mostra a quantidade adsorvida do corante VM no fotocatalisador P25-Degussa após 24 horas. A adsorção ocorreu nas concentrações iniciais de corante de 10 mg/L, com o teor de fotocatalisador de 3,0 g/L, e na de 20 mg/L, para os teores de 1 e 3g/L. O maior valor encontrado, 6,27 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, confere com o obtido por LACHHEB *et al.*, (2002), que estudando a adsorção deste corante no mesmo fotocatalisador (P25-Degussa), encontraram o valor de 6,29 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ para máxima adsorção.

Tabela 4.3. Determinação da quantidade adsorvida do corante VM no fotocatalisador P25-Degussa após 24 horas.

Concentração inicial de corante	Teor de fotocatalisador	Quantidade adsorvida	
		($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	($\mu\text{mol/m}^2$)
10	3	4,88	0,33
20	1	6,27	1,28
20	3	5,69	0,39

Nos resultados, vistos nas Figuras 4.2 a 4.5, não foi observada para os demais fotocatalisadores (ZnO, TiO₂ e 10% ZnO/TiO₂), a adsorção do corante VM, nas concentrações estudadas. A explicação para este fato pode estar relacionada às características do corante e dos fotocatalisadores, que dependem do pH. O corante VM apresenta em sua estrutura, o grupo carbonila (-COOH). Segundo COMPARELLI *et al.*, (2005), o pKa deste corante é 5,3, o que significa que para valores de pH acima deste valor, o corante está negativamente carregado. Assim, para os fotocatalisadores estudados, cujos pontos isoelétricos são 7,0 e 9,0, a camada elétrica dupla encontra-se eletricamente neutra nestes pH, possivelmente, desfavorecendo, desta forma, a adsorção do corante através de interações eletrostáticas.

UDDIN *et al.*, (2006), estudou o efeito do pH, na degradação fotocatalítica do corante aniônico Erithrosina, empregando o ZnO. Os resultados mostraram que a adsorção deste corante diminuiu com o aumento do pH, enquanto a eficiência foi máxima em pH 10. Estes autores explicaram que apesar da adsorção ter sido desfavorecida, o pH básico favoreceu à fotocatalise pelo fato do meio estar rico em hidroxila (OH^-), estimulando, assim, a formação de radicais hidroxila (OH^\bullet). SAKTHIVEL *et al.*, (2003), obtiveram resultados semelhantes ao estudar a fotocatalise do corante “Acid Brown 14”, observando baixa adsorção e máxima eficiência da reação fotocatalítica para valores elevados de pH. Segundo estes mesmos autores, estes resultados mostram que as reações da fotocatalise heterogênea não ocorrem somente na superfície do fotocatalisador, mas também, em sua vizinhança.

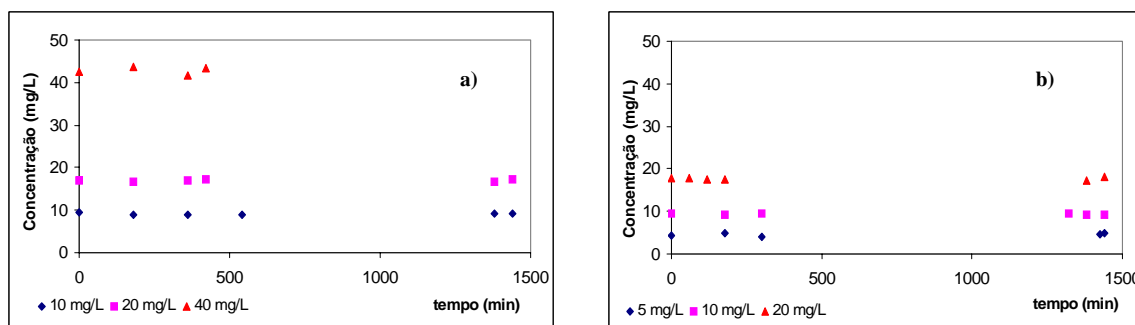


Figura 4.2. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no ZnO, em pH 9,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L.

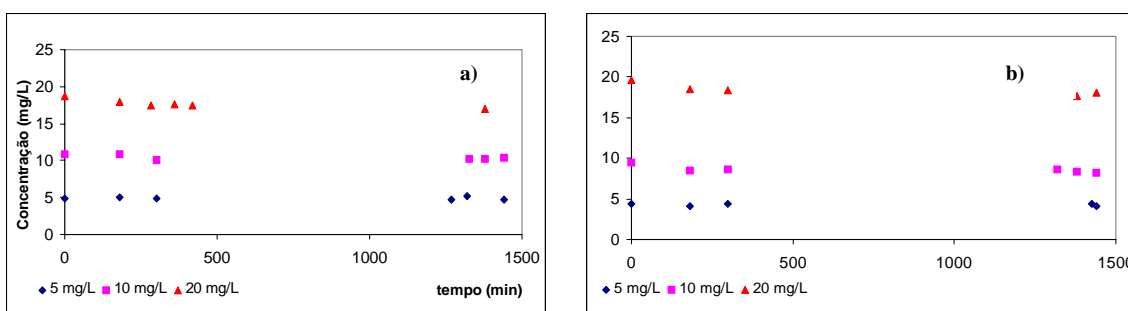


Figura 4.3. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no TiO_2 comercial (P25-Degussa), em pH 7,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L.

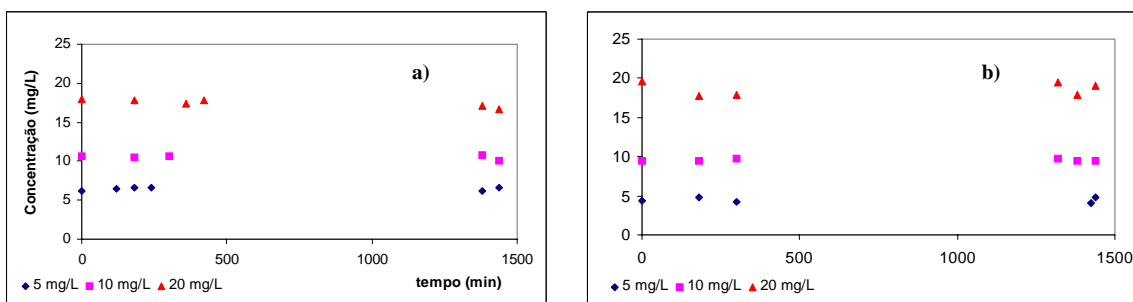


Figura 4.4. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no TiO_2 , em pH 7,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L.

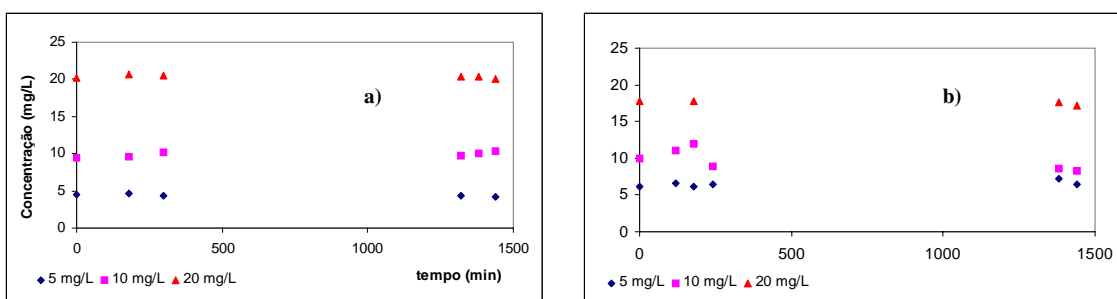


Figura 4.5. Adsorção do corante VM em diferentes concentrações no 10% ZnO/TiO_2 , em pH 7,0, variando o teor de fotocatalisador: a) 1,0 g/L e b) 3,0 g/L.

Em relação ao TiO_2 comercial (P25-Degussa), LACHHEB *et al.*, (2002) estudou a adsorção do corante VM em função do pH, na faixa de 3,0 a 9,0. Foi mostrado que a adsorção aumenta linearmente com o pH, apresentando um valor máximo em pH 9,0 de 1,5 mg/g_{cat} (5,5 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$).

4.3. Processo fotocatalítico conduzido em batelada

4.3.1. Avaliação da fotólise

O estudo da fotólise teve como objetivo a determinação da degradação do corante VM apenas pela radiação UV-C. Estes experimentos foram feitos com fonte UV-C de 30W para as concentrações de corante de 20, 50, 100 e 200 mg/L, com duração de cinco horas. O intervalo de tempo de cinco horas é aplicado nos diferentes estudos encontrados na literatura.

É possível observar nos resultados da Figura 4.6 que no intervalo de cinco horas, a fonte UV-C de 30W não é capaz de degradar o corante em pH 7,0 nas diferentes concentrações estudadas, o que mostra que o mesmo é resistente à quebra pela radiação neste intervalo de tempo. O mesmo efeito é verificado em pH 9,0.

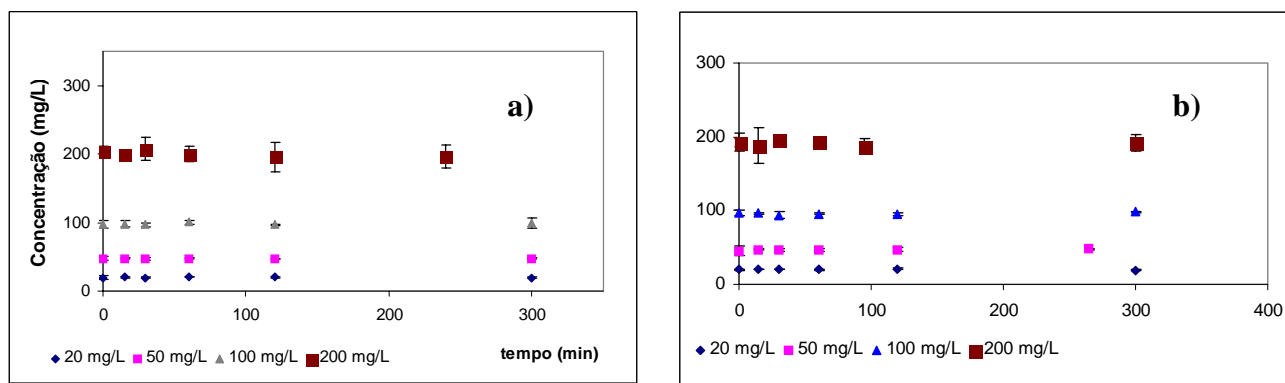


Figura 4.6. Efeito da concentração de corante no estudo da Fotólise com a fonte UV-C de 30W em 5 h. a) em pH 9,0 e b) em pH 7,0.

A fotólise foi avaliada para um tempo maior, 24 horas, na concentração inicial em torno de 20 mg/L, como mostra a Figura 4.7. Observou-se que, tanto em pH 7,0 quanto em pH 9,0, não há degradação do corante, mesmo em períodos maiores, confirmando que este é resistente à fonte de radiação de 30W.

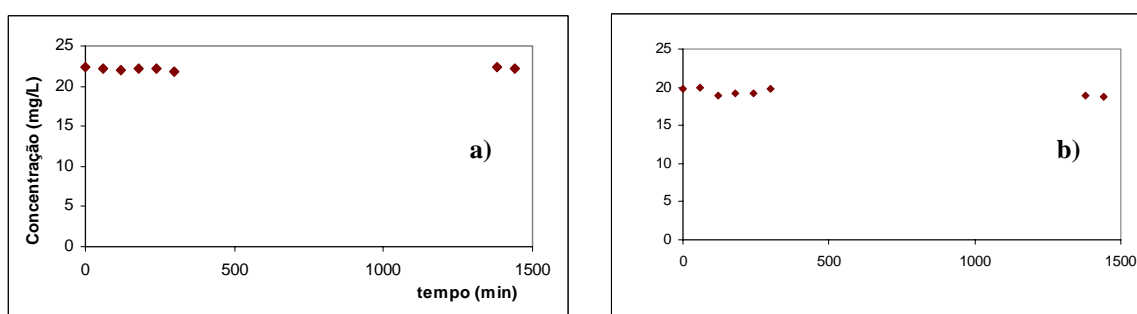


Figura 4.7. Estudo da Fotólise na fonte UV-C de 30W, em 24 horas de duração e concentração de corante 20 mg/L. a) em pH 9,0 b) em pH 7,0.

4.3.1.1. Intensidade da luz

Para determinar a influência da fonte incidente, realizou-se um experimento na concentração de 20 mg/L, com duração de 24 horas, utilizando-se uma fonte de maior

potência (60W). No resultado apresentado na Figura 4.8, nenhuma degradação foi observada nas primeiras sete horas de experimento. Com o decorrer do tempo, porém, a degradação foi iniciada, tendo uma relação aproximadamente linear com o tempo. Ao final de 24 horas, a contribuição da fotólise na degradação em pH 7,0 com o uso da fonte de UV-C de 60W foi em torno de 28%. Em pH 9,0 foi observada uma degradação de 62,4%. Este resultado mostra que para potências maiores, a contribuição da fotólise no processo fotocatalítico também aumenta, tornando-se mais significativa quanto maior for o tempo em que o poluente estiver submetido à fonte. Além disso, conforme o pH do meio, o corante pode estar mais suscetível à degradação através da fotólise.

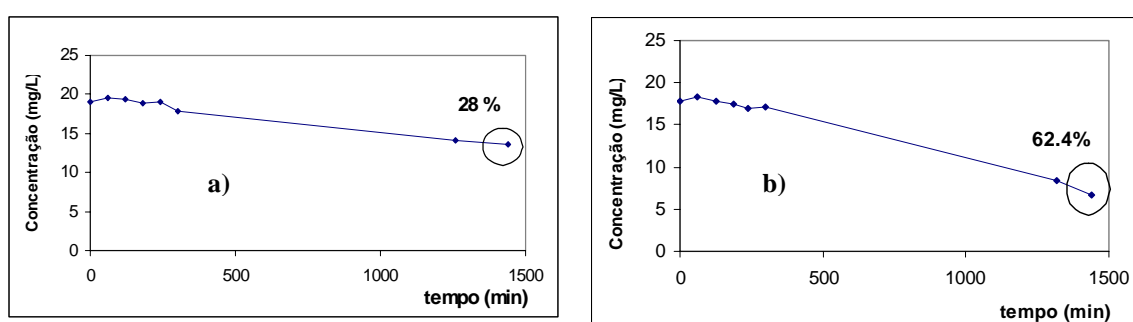


Figura 4.8. Efeito do pH no estudo da Fotólise a) em pH 7,0 e b) em pH 9,0. Condições: Fonte UV-C de 60W, concentração de corante 20 mg/L e 24 horas de duração.

4.3.2. Fotocatálise heterogênea

O processo fotocatalítico da degradação do corante VM foi avaliado através da velocidade de reação; operando-se inicialmente em modo batelada. Foram estudadas as influências da concentração de corante, do teor de fotocatalisador, da presença de oxigênio dissolvido no meio reacional e da intensidade da luz UV-C incidente. Além disso, foram avaliados os desempenhos dos diferentes fotocatalisadores utilizados e determinados os parâmetros cinéticos para posterior utilização no projeto do sistema acoplado à MF.

4.3.2.1 Concentração de corante

O fotocatalisador empregado no estudo da influência desta variável foi o ZnO (1,0 g/L), em pH 9,0 utilizando-se a fonte UV-C de 30W, sem aeração do sistema. As concentrações iniciais de corante estudadas foram 20, 50, 100 e 200 mg/L. O resultado deste estudo pode ser observado na Figura 4.9 e na Tabela 4.4.

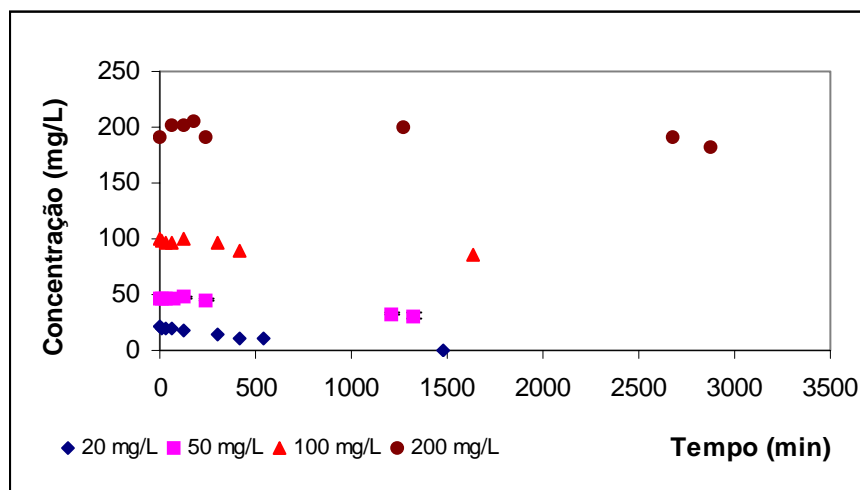


Figura 4.9. Efeito da concentração de corante com o uso do ZnO no teor de 1,0 g/L, em pH 9,0, sem aeração do sistema e com concentrações iniciais de corante de 20, 50, 100 e 200 mg/L.

A Figura 4.9 mostra que para maiores concentrações de corante no meio reacional, a velocidade de degradação do ZnO diminuiu significativamente. Este resultado mostra que para uma demanda cada vez maior de poluente para degradar, o fotocatalisador vai perdendo sua capacidade fotocatalítica. Além disso, o fato destes resultados serem aproximadamente lineares, é uma forte indicação que a reação fotocatalítica é de ordem zero.

A Tabela 4.4 mostra a porcentagem de degradação do corante VM e o tempo de reação. Em 24 horas, o corante VM na concentração inicial de 20 mg/L, foi completamente degradado. Para uma concentração inicial de corante aproximadamente 10 vezes maior (concentrações de 20 e 190 mg/L), a velocidade de degradação diminuiu de forma significativa, afetando a eficiência do processo (98 e 4,8%, respectivamente).

Além disso, o aumento do tempo de reação para 48 horas não proporcionou melhora significativa no desempenho do fotocatalisador.

Tabela 4.4. Efeito da concentração de corante no processo fotocatalítico de degradação do corante VM com o uso do ZnO.

Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Tempo de reação (h)	Degradação do corante VM (%)
20	0,3	24,6	98,4
50	31,0	22,0	34,2
100	85,3	27,2	14,6
190	190,0	24,0	0,3
190	181,5	48,0	4,8

A Figura 4.10 mostra o acompanhamento do processo pela completa descoloração do corante após 24 horas.

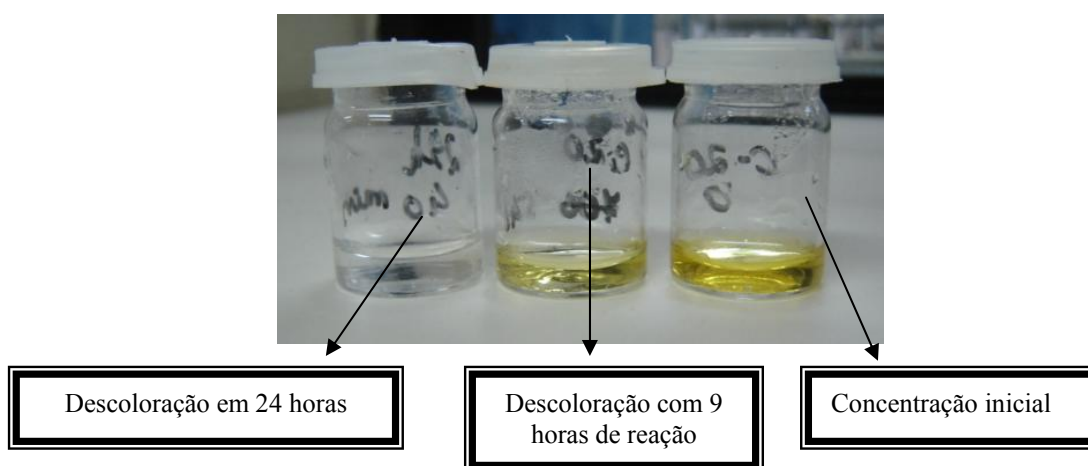


Figura 4.10. Acompanhamento do processo fotocatalítico utilizando-se o ZnO através da descoloração do corante.

Devido à elevada eficiência observada com a concentração inicial de 20 mg/L com tempo de reação em torno de 24 horas, esta foi a concentração escolhida para o estudo do processo fotocatalítico. Desta forma, nesta mesma concentração de corante,

foram avaliados o desempenho do TiO_2 sintetizado e do comercial (P25-Degussa), alterando-se apenas o pH do meio reacional para os PI respectivos. Os resultados encontram-se na Figura 4.11.

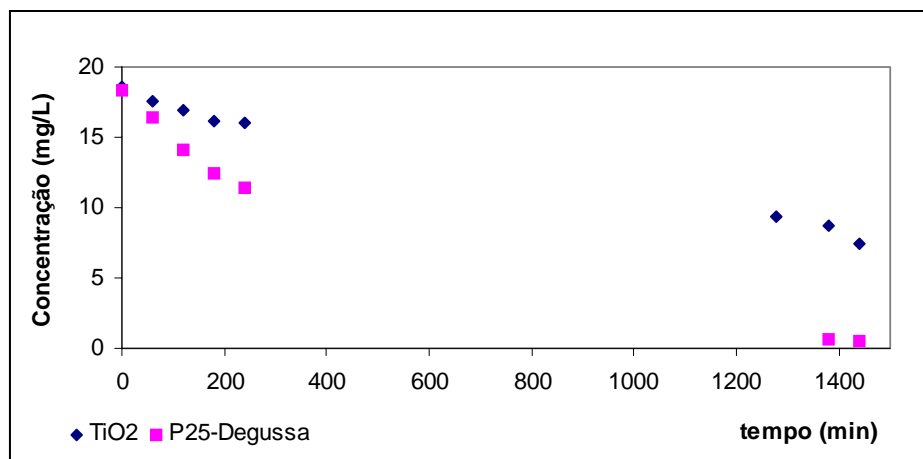


Figura 4.11. Desempenho do óxido de titânio sintetizado e do comercial, com teor de 1g/L , sem aeração do sistema e em $\text{pH}=7,0$.

Para o intervalo de tempo de 24 horas, o TiO_2 apresentou eficiência de 59,6% na degradação do corante VM, enquanto que o P25-Degussa, 97%. Com este resultado, observa-se que o P25-Degussa teve desempenho equivalente ao ZnO . Além disso, a diferença observada no desempenho do óxido de titânio sintetizado e do comercial, certamente está relacionada às características morfológicas de ambos, conforme o discutido no item 4.1.2 e o fato do P25-Degussa ter apresentado praticamente o mesmo desempenho que o ZnO , mostra que a superfície específica (49 e $14\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente) não influenciou na eficiência da reação fotocatalítica.

4.3.2.2. Ordem da reação

A determinação da ordem da reação é de grande importância para os próximos estudos, pois para determinar a velocidade de degradação do corante VM e ainda, para projetar o sistema acoplado à MF, é necessário saber qual o comportamento da reação fotocatalítica.

Para isto, a partir da curva de degradação em função do tempo, obtida para as concentrações inicial de corante de 20 mg/L, analisou-se o coeficiente de correlação obtido para as funções linear e exponencial, as quais correspondem às reações de degradação de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente. A Figura 4.12 mostra os resultados obtidos.

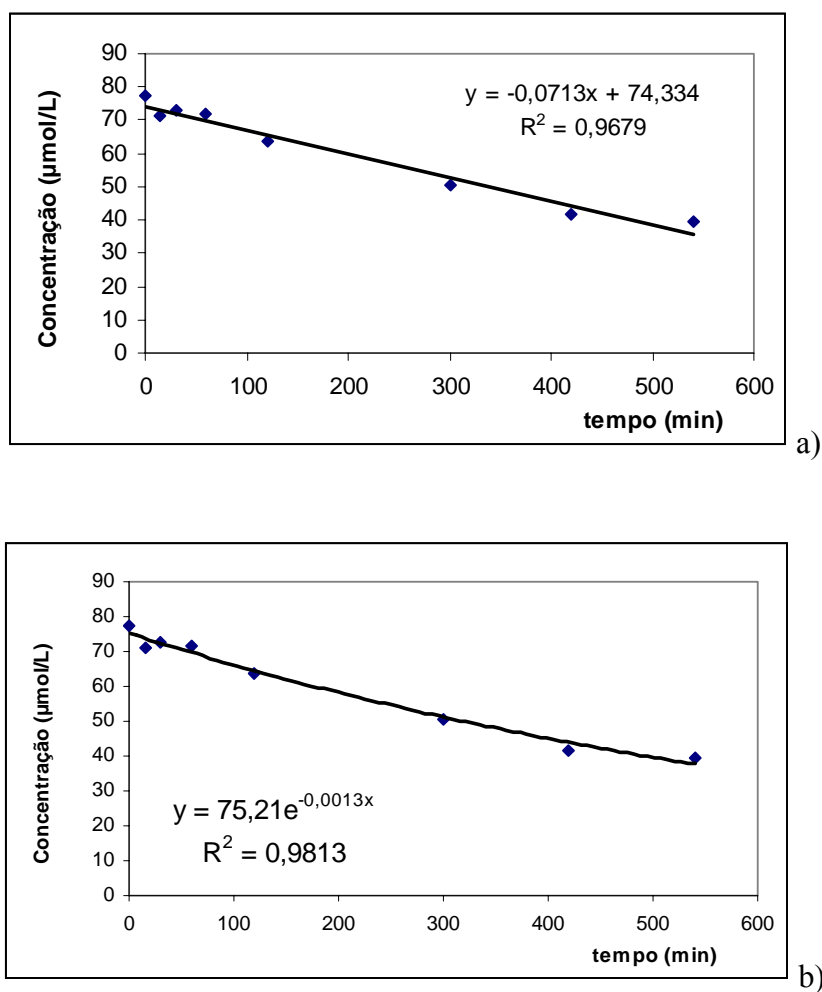


Figura 4.12. Determinação da ordem da reação. a) Ajuste linear e b) Ajuste exponencial. Condições: Fonte UV-C de 30W, sistema sem aeração, ZnO (1,0 g/L) e concentração de corante de 20 mg/L.

Pode-se concluir que a reação de degradação pode apresentar ordem de reação zero ou um, na concentração inicial de 20 mg/L, devido ao elevado coeficiente de correlação obtido. Porém, uma análise mais aprofundada da Tabela 4.4, mostra que no intervalo de tempo em torno de 24 horas, para a concentração de corante na faixa de 20

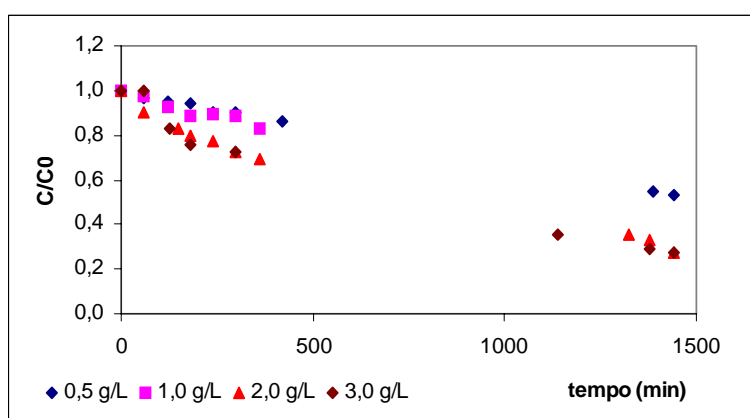
a 100 mg/L, a concentração de corante degradada encontra-se em torno de 17 mg/L. Desta forma, há a forte indicação que as reações fotocatalíticas são de pseudo ordem zero. Além disso, segundo HERMANN (1999) *apud* RIGONI *et al.*, 2005 a velocidade de degradação de soluções corante obedece a equação $r = k (KC_0 / 1 + KC_0)$, onde para soluções diluídas $KC_0 \ll 1$ a velocidade de reação é de primeira ordem e para soluções concentradas $KC_0 \gg 1$ a velocidade de reação é de ordem zero. Isto pode explicar o fato das concentrações acima de 20 mg/L terem apresentado características lineares, indicando ser de pseudo ordem zero. Ainda tem-se o fato da forte coloração (concentração de 190 mg/L) que o corante adquire conforme é concentrado, o que certamente afetou a eficiência do ZnO. Dessa forma, a velocidade de degradação do corante VM foi considerada de pseudo ordem zero para os cálculos da taxa de degradação.

4.3.2.3. Teor de fotocatalisador

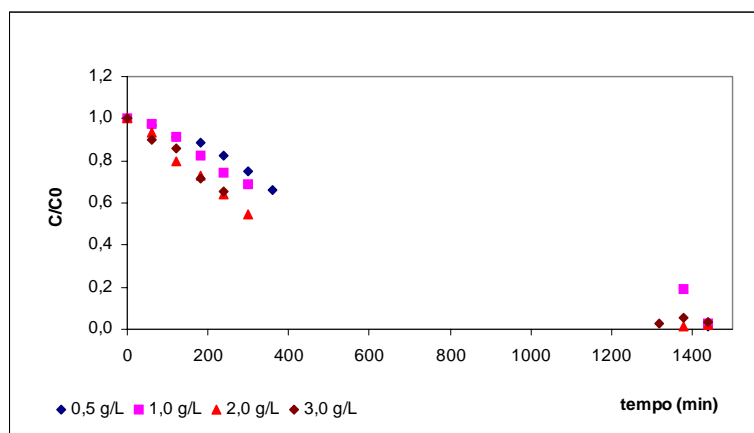
O estudo do teor de fotocatalisador foi realizado em sistema batelada, com suprimento de ar. Foram avaliados teores de 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g/L, para o ZnO, TiO₂ e o P25-Degussa. Além disso, as velocidades de degradação do corante VM foram calculadas para uma reação de pseudo ordem zero, a partir do coeficiente angular obtido com a curva de concentração em função do tempo. A Figura 4.13 mostra a curva de degradação do corante VM para TiO₂, ZnO e P25-Degussa, nos diferentes teores de fotocatalisador estudados. A Tabela 4.5 apresenta as velocidades de degradação calculadas.

Observa-se através destes resultados, que as três amostras apresentaram diferentes respostas para o efeito do teor de fotocatalisador. Através da Tabela 4.5 vê-se que a velocidade de degradação do ZnO foi máxima no teor de 2,0 g/L, do TiO₂ em 3,0 g/L e do P25-Degussa em 1,0 g/L. Isto mostra que a turbidez no meio reacional está influenciando negativamente a velocidade de reação destes fotocatalisadores. Além disso, o TiO₂ obteve velocidade de reação inferior à do ZnO e à do P25-Degussa; tendo este último apresentado o melhor desempenho, com uma velocidade de reação de 9,3 µmol/L.h.

Para o TiO_2 , analisando-se primeiramente a velocidade de reação em $\mu\text{mol/L.h}$, observa-se que o aumento de seu teor na faixa de 0,5 a 3,0 g/L, no meio reacional, praticamente triplicou a velocidade de degradação do corante VM, sendo máxima em 3,0 g/L. Isto indica que este fotocatalisador não sofreu a influência da turbidez no sistema, pois não foi atingido o teor a partir do qual existiria esse efeito, apesar de seu desempenho ter sido inferior aos demais. Já a velocidade de degradação em função da área superficial, mostra que na faixa de 0,5 a 3,0 g/L, esta velocidade é quadruplicada, indicando novamente que para este fotocatalisador, a saturação de seu teor no meio reacional não prejudicou o seu desempenho.



a)



b)

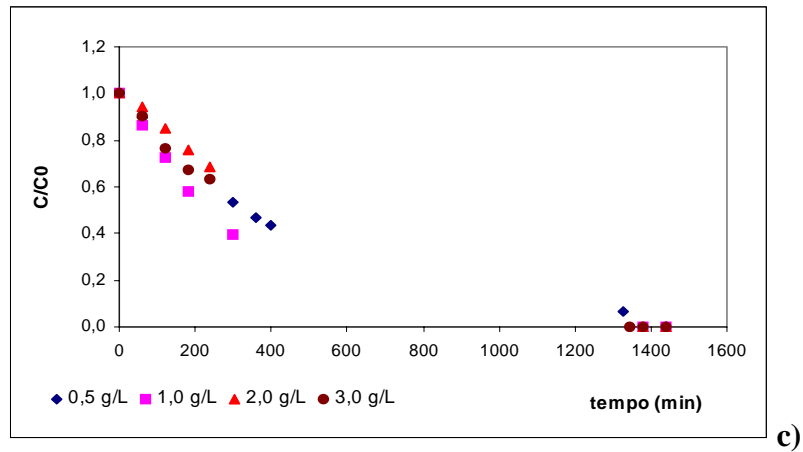


Figura 4.13. Efeito do teor de Fotocatalisador na degradação do corante VM. Condições experimentais: pH=PI, sistema aerado, fonte UV-C de 30W, concentração inicial de corante 20 mg/L. (a) TiO₂ b) ZnO c) P25-Degussa.

Tabela 4.5. Efeito do teor de fotocatalisador nas velocidades de degradação do corante VM.

Fotocatalisador	Teor (g/L)	Velocidade de degradação (K)		
		($\mu\text{mol/L.h}$)	($\mu\text{mol/gcat.h}$)	($\mu\text{mol.g/m}^2.\text{h}$)
ZnO	0,5	3,5	7,0	0,06
	1,0	5,2	5,2	0,09
	2,0	7,4	3,7	0,13
	3,0	6,1	2,0	0,11
TiO ₂	0,5	1,4	2,7	0,006
	1,0	1,9	1,9	0,012
	2,0	3,4	1,7	0,018
	3,0	4,2	1,4	0,024
P25-Degussa	0,5	5,9	11,8	0,03
	1,0	9,3	9,3	0,05
	2,0	5,5	2,8	0,03
	3,0	6,6	2,2	0,04

Em relação ao ZnO, os resultados mostram que da mesma forma que o TiO₂, o aumento de seu teor no meio reacional, também acarretou no aumento da velocidade de degradação do corante VM, sendo esta velocidade no teor de 2 g/L, maior que a de 3 g/L (7,4 e 6,1 μmol/L.h, respectivamente). Em função da área superficial, os resultados mostram que a velocidade de degradação foi praticamente duplicada, porém a saturação do meio foi atingida no teor de 2,0 g/L.

A velocidade de degradação do corante VM com o uso do P25-Degussa foi praticamente constante nos teores de 0,5, 2,0 e 3,0 g/L (5,9; 5,5 e 6,6 μmol/L.h), porém foi máxima no teor de 1,0 g/L, o que pode estar relacionado ao fato deste fotocatalisador apresentar partículas muito finas, onde para um mesmo teor, tem-se muito mais partículas de P25-Degussa do que para os demais fotocatalisadores. Já em função da área superficial, os resultados mostraram que para este fotocatalisador, não houve efeito de seu teor no meio reacional, já que as velocidades de degradação permaneceram praticamente constantes.

4.3.2.4. Oxigênio dissolvido no meio reacional

De forma a estudar a influência do oxigênio dissolvido na velocidade de degradação do corante VM, foram analisadas três diferentes condições para o sistema: atmosfera inerte, sistema sem aeração e sistema com suprimento de ar. A Figura 4.14 mostra o desempenho dos três fotocatalisadores para as diferentes condições estudadas, enquanto que a Tabela 4.6 mostra as velocidades de degradação calculadas.

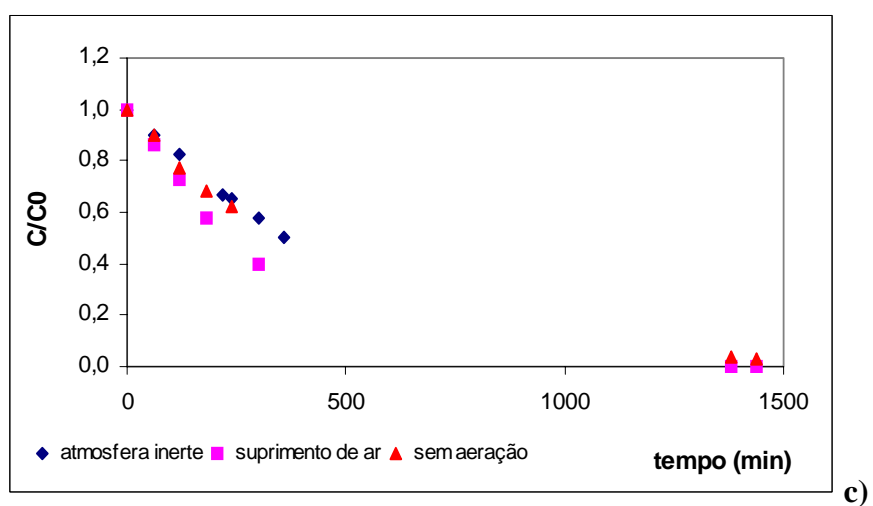
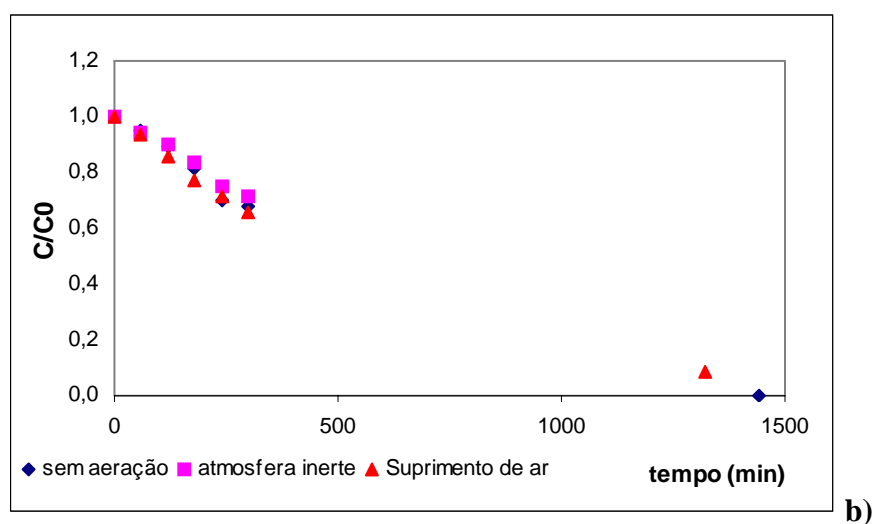
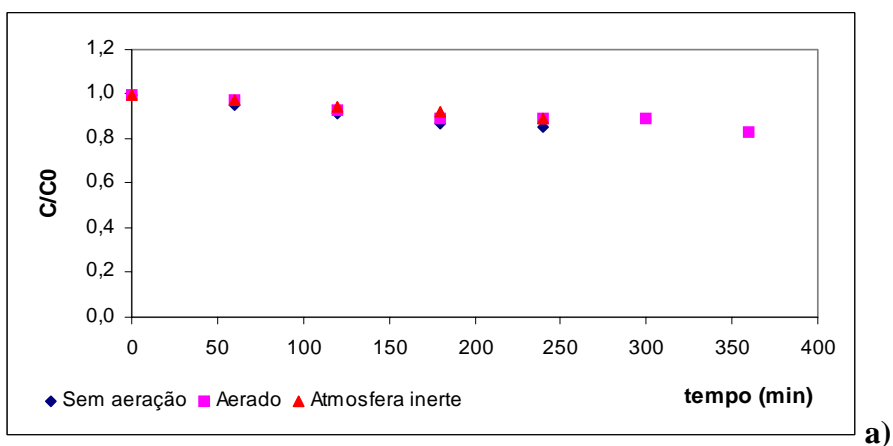


Figura 4.14. Efeito do oxigênio presente no meio reacional. Condições experimentais: pH = PI, fonte UV-C de 30W, teor de 1,0 g/L e concentração inicial de corante em torno de 20 mg/L. a) TiO₂ b) ZnO c) P25-Degussa.

Tabela 4.6. Efeito do oxigênio presente no meio reacional na velocidade de degradação do corante VM para os fotocatalisadores estudados no teor de 1,0 g/L.

Fotocatalisador	Condição de aeração do sistema	Velocidade de degradação (K)		
		($\mu\text{mol/L.h}$)	($\mu\text{mol/gcat.h}$)	($\mu\text{mol.g/m}^2.\text{h}$)
ZnO	Sem aeração	4,5	4,5	0,08
	Atmosfera inerte	4,0	4,0	0,07
	Suprimento de ar	5,2	5,2	0,09
TiO ₂	Sem aeração	2,4	2,4	0,012
	Atmosfera inerte	1,8	1,8	0,010
	Suprimento de ar	1,9	1,9	0,010
P25-Degussa	Sem aeração	6,6	6,6	0,04
	Atmosfera inerte	5,7	5,7	0,03
	Suprimento de ar	9,3	9,3	0,05

Observa-se que para o ZnO, a princípio, não há alteração significativa da velocidade de degradação do corante VM nas três diferentes condições estudadas. As curvas de degradação em função do tempo se sobrepõem, indicando, desta forma que as velocidades de degradação são bem próximas. Através dos resultados da Tabela 4.6 observa-se que a diferença entre as velocidades de degradação expressas tanto em $\mu\text{mol/L.h}$ quanto em $\mu\text{mol/gcat.h}$, para a condição de sistema com suprimento de ar e sem aeração é pequena, diferenciando mais da condição de sistema em atmosfera inerte. Isto indica que para este fotocatalisador, o oxigênio presente na solução de corante é suficiente para promover o seu bom desempenho. Porém para a velocidade de degradação em função da área superficial, este efeito não é observado.

Já o TiO₂, obteve praticamente o mesmo desempenho nas três condições estudadas, devido à proximidade das velocidades de degradação calculadas, indicando, desta forma, não ser sensível ao efeito do oxigênio dissolvido no meio reacional. Para o P25-Degussa, observou-se justamente o oposto em relação à velocidade de degradação expressa em $\mu\text{mol/L.h}$, pois a ausência do oxigênio no meio reacional afetou significativamente a velocidade de degradação do corante VM. Em função da área superficial, esse efeito não foi observado. Porém, mesmo sofrendo forte influência deste

parâmetro, o P25-Degussa foi o que apresentou as maiores velocidades de degradação nas três condições estudadas, sendo praticamente o dobro da obtida pelo ZnO e mais que quatro vezes maior que a do TiO₂ na condição de sistema com suprimento de ar e para a velocidade de degradação expressa em função do volume do meio reacional. Este resultado mostra que as características morfológicas deste fotocatalisador pode ser a explicação para o seu bom desempenho. Desta forma, conclui-se que as características morfológicas dos fotocatalisadores influenciaram na velocidade de degradação do corante VM, alterando o mecanismo de reação fotocatalítica, em que para o ZnO e para o TiO₂, apenas os radicais hidroxila liberados no meio aquoso foram os responsáveis pela degradação deste corante, justamente por não sofrerem a influência do oxigênio dissolvido no meio reacional, enquanto que para o P25-Degussa, houve a contribuição dos íons radicais superóxido, pelo fato de seu desempenho depender muito deste parâmetro operacional.

4.3.2.5. Desempenho do fotocatalisador suportado

O fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂ foi sintetizado para melhorar o desempenho do TiO₂ sintetizado, pois conforme visto nos itens 4.3.2.1, 4.3.2.3 e 4.3.2.4, este fotocatalisador foi o que apresentou pior desempenho. A Figura 4.15 e a Tabela 4.7 contém os resultados da fotocatalise heterogênea com o uso deste fotocatalisador e a comparação de seu desempenho com o ZnO e o TiO₂.

As curvas de degradação em função do tempo do corante VM mostrado na Figura 4.15 para os fotocatalisadores e nas mesmas condições experimentais, mostram que a impregnação do ZnO no TiO₂ não alterou o desempenho do TiO₂, pois estas curvas se sobrepõem e as velocidades de degradação são praticamente as mesmas. Isto indica que não foi obtido o sinergismo esperado ao impregnar o ZnO no TiO₂.

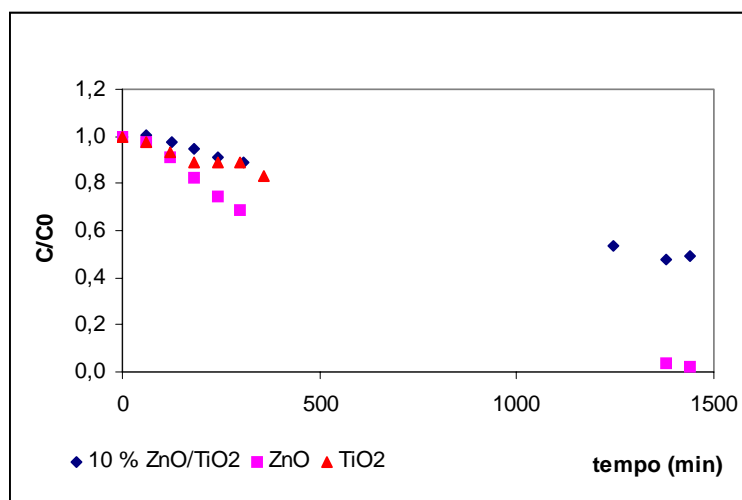


Figura 4.15. Curvas de degradação fotocatalítica do corante VM para as amostras de 10%ZnO/TiO₂, ZnO e TiO₂. Condições experimentais: Sistema aerado, fonte UV-C de 30W, pH = PI , teor de fotocatalisador de 1,0 g/L e concentração inicial de corante de 20 mg/L.

Tabela 4.7. Velocidade de degradação (K) do corante VM para os fotocatalisadores ZnO, TiO₂ e 10% ZnO/TiO₂, nas condições de aeração, teor de 1,0 g/L, 20 mg/L de concentração de VM e uso da fonte UV-C de 30W.

Fotocatalisador	Velocidade de degradação (K)		
	($\mu\text{mol/L.h}$)	($\mu\text{mol/gcat.h}$)	($\mu\text{mol.g/m}^2.\text{h}$)
ZnO	5,2	5,2	0,090
TiO₂	1,9	1,9	0,010
10% ZnO/TiO₂	1,7	1,7	0,012

4.3.2.6. Intensidade da luz

A influência da intensidade da luz foi estudada com o uso da fonte de UV-C de 60W para todos os fotocatalisadores e os resultados obtidos deste estudo encontram-se nas Figuras 4.16 e 4.17, enquanto que as velocidades de degradação calculadas, na Tabela 4.8.

Conforme o esperado, ao aumentar a intensidade da radiação da luz no sistema, a velocidade de degradação do corante VM também foi elevada. Assim como na fonte UV-C de 30W, a curva de degradação do corante manteve a característica linear.

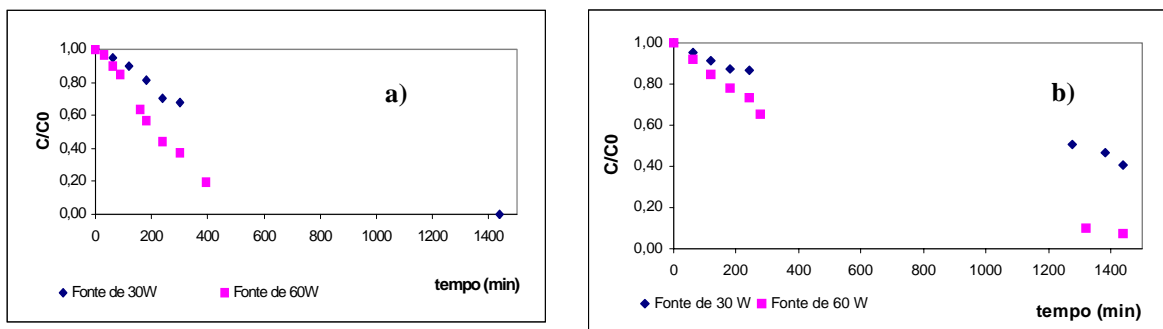


Figura 4.16. Efeito da Intensidade da luz para a) ZnO e b) TiO₂. Condições experimentais: pH = PI, teor de 1,0 g/L e sistema sem aeração.

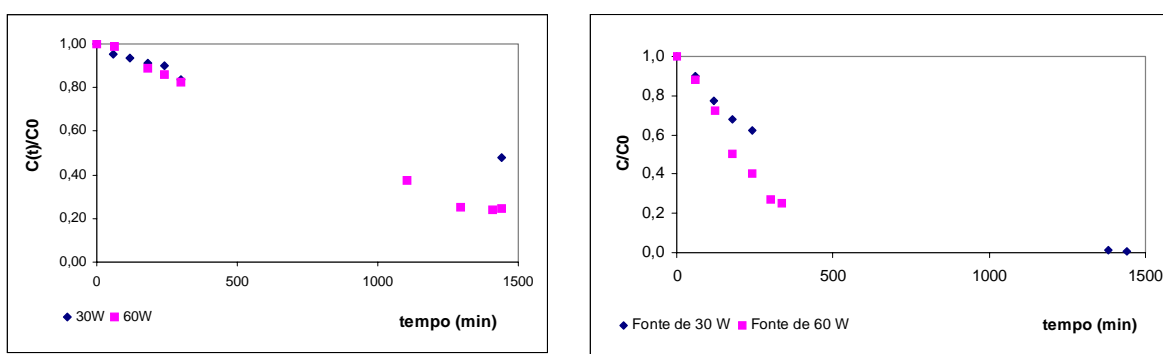


Figura 4.17. Efeito da Intensidade da luz para a) 10% ZnO/TiO₂ e b) P25-Degussa. Condições experimentais: pH = PI, teor de 1,0 g/L e sistema sem aeração.

Tabela 4.8. Influência da intensidade da luz no desempenho dos fotocatalisadores. Condições: sistema sem aeração, teor de fotocatalisador de 1,0 g/L, pH =PI e concentração inicial do corante VM de 20 mg/L.

Fotocatalisador	K _{30w} (μmol/L.h)	K _{60w} (μmol/L.h)
ZnO	4,5	9,0
TiO ₂	2,4	5,0
TiO ₂ P25-Degussa	6,6	10,2
10% ZnO/TiO ₂	2,1	2,0

A velocidade de degradação do corante VM foi praticamente duplicada para os fotocatalisadores, exceto para o suportado, que se manteve constante. Porém, analisando-se o gráfico da Figura 4.17 a, observa-se que ao final do processo, a eficiência de degradação do corante VM foi maior com o uso da fonte UV-C de 60W do que com o uso da fonte UV-C de 30W. Isto pode ser uma indicação que este fotocatalisador, nos instantes iniciais da reação fotocatalítica é insensível à influência da intensidade da luz, porém, ao decorrer do tempo, responde à nova condição exposta. Tal fato pode ser explicado pelo elevado de tamanho de partícula e sua capacidade de formar aglomerados.

Conforme o observado, a elevada intensidade da luz no sistema faz com que os fotocatalisadores liberem mais agentes oxidantes no meio reacional provocando uma maior rapidez na degradação do corante. Com o uso da fonte de maior potência, o ZnO obteve uma velocidade de degradação mais próxima do P25-Degussa (9,0 e 10,2 $\mu\text{mol/L.h}$, respectivamente) enquanto que a do TiO_2 , foi mais que o dobro do fotocatalisador suportado.

4.3.3. Considerações parciais

Com a finalização dos estudos do processo fotocatalítico operando em batelada, os resultados serão discutidos neste item de forma a promover melhor entendimento da próxima etapa que se trata do estudo do processo fotocatalítico acoplado a membranas de MF.

Conforme foi visto, a adsorção do corante VM na superfície dos fotocatalisadores ocorre apenas no TiO_2 comercial (P25-Degussa) e este é resistente à fotólise tanto em pH 7,0 quanto em pH 9,0 no decorrer de 24 horas sob a fonte UV-C de 30W. Isto mostra que as reações fotocatalíticas para o ZnO, TiO_2 e 10% ZnO/ TiO_2 ocorreram apenas com o corante em solução no meio aquoso, não adsorvidos na superfície destes fotocatalisadores e sem a contribuição da luz oriunda da fonte UV-C de 30W, ou seja, apenas os agentes oxidantes oriundos dos fotocatalisadores foram capazes de degradar o corante com a utilização desta fonte. Este resultado pode ser visto nas Figuras 4.18 e 4.19.

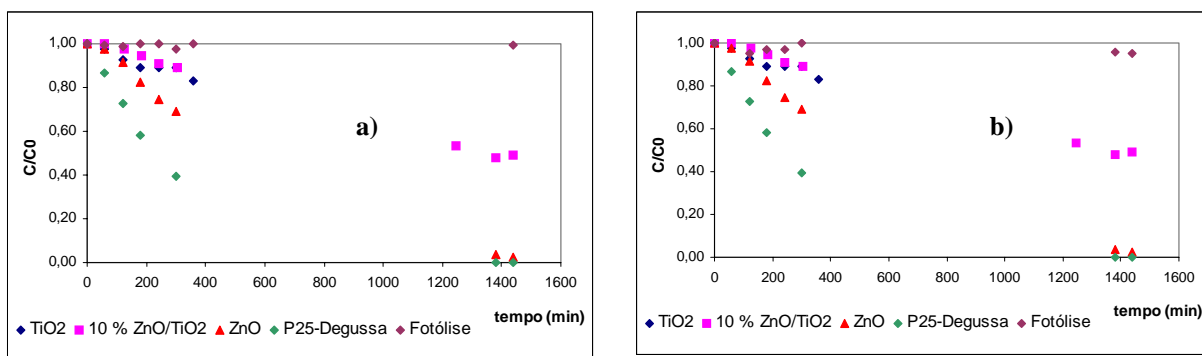


Figura 4.18. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores em pH = PI, sistema sem aeração, teor de 1 g/L de fotocatalisador, fonte UV-C de 30W e concentração inicial de corante de 20 mg/L. Fotólise a) em pH 7,0 e b) em pH 9,0.

Em relação à fonte UV-C de 60W, foi visto que nas primeiras sete horas de reação, praticamente não houve contribuição desta radiação na degradação do corante VM, porém, conforme o tempo e o pH do meio, esta contribuição foi se tornando cada vez mais significativa. Observando-se a Figura 4.19, vê-se que apesar da contribuição da fotólise na degradação do corante nestas condições, nos instantes iniciais, a atuação dos fotocatalisadores foi muito mais significativa. Estes resultados comprovam que a fotocatalise heterogênea é a responsável pela degradação do corante VM.

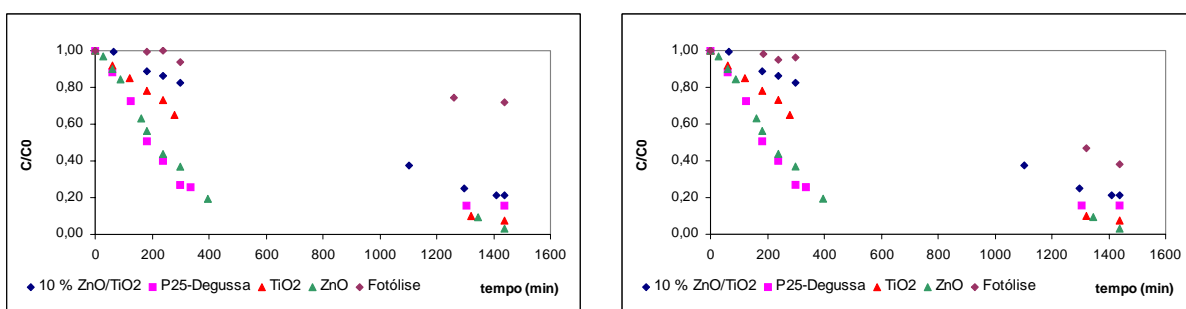


Figura 4.19. Comparação de desempenho dos fotocatalisadores em pH = PI, sistema sem aeração, teor de 1 g/L de fotocatalisador, fonte UV-C de 60W e concentração inicial de corante em torno de 20 mg/L. Fotólise a) em pH 7,0 e b) em pH 9,0.

As quatro amostras de fotocatalisadores utilizadas apresentaram desempenho diferenciados e dentre os preparados, o ZnO teve destaque por possuir maior velocidade de degradação apesar de apresentar menor área superficial, além de sofrer pouca influência do oxigênio presente no meio reacional. O ótimo desempenho do P25-Degussa, conforme discutido anteriormente, pode estar relacionado às suas características morfológicas e possivelmente, pela sua capacidade de adsorver o corante VM, havendo, desta forma, a contribuição dos agentes oxidantes que se encontram adsorvidos na superfície deste fotocatalisador e também por apresentar partículas muito finas. O TiO₂ sintetizado obteve o pior desempenho dentre os fotocatalisadores estudados e ao ser impregnado com cerca de 9,3 % de ZnO, não ocorreu a melhora de seu desempenho. Isto pode estar relacionado ao fato deste fotocatalisador não apresentar a capacidade de adsorver o corante VM, apresentar características morfológicas distintas do P25-Degussa e tamanhos de partícula bastante elevados, indicando a formação de aglomerados.

4.4 Processo fotocatalítico associado à MF

4.4.1. Seleção e caracterização da membrana de MF

No estudo dos fotocatalisadores para a degradação do corante VM, observou-se que, dentre os fotocatalisadores preparados, o ZnO apresentou o melhor desempenho, sendo selecionado para investigar o sistema acoplado com o processo de permeação com membranas. A distribuição de tamanho de partículas do ZnO, conforme apresentado na Tabela 4.2, mostra que 50% das partículas possuem diâmetro superior a 6,67 µm, recomendando o uso de membranas de microfiltração para sua retenção.

A concepção adotada para o sistema acoplado consiste da imersão das membranas diretamente no reator contendo o fotocatalisador, removendo o permeado (meio reacional com o corante degradado) por sucção. Desta forma, a geometria mais adequada para obter um sistema compacto, com baixo volume reacional, é a de fibras ocas. As membranas selecionadas (Tabela 3.2) têm diâmetro de poros na faixa de 0,6 a 0,8 µm, possibilitando a retenção praticamente completa das partículas de fotocatalisador.

4.4.1.1. Caracterização morfológica

As membranas de MF foram caracterizadas por MEV antes e após a utilização no sistema acoplado, com o objetivo de observar e caracterizar a formação de incrustações relacionadas ao fotocatalisador. As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as fotomicrografias da seção transversal e da superfície de fibras ocas, antes e após o uso no sistema acoplado, respectivamente.

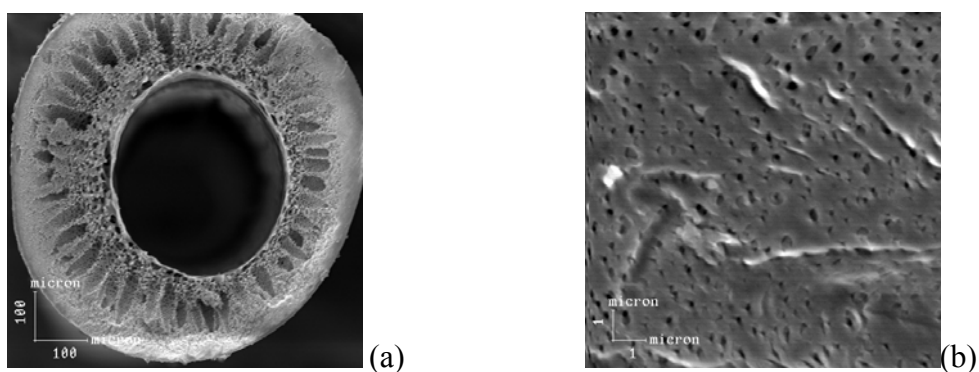


Figura 4.20. Fotomicrografia da seção transversal (a) e da superfície (b) da fibra oca antes de sua utilização no sistema acoplado.

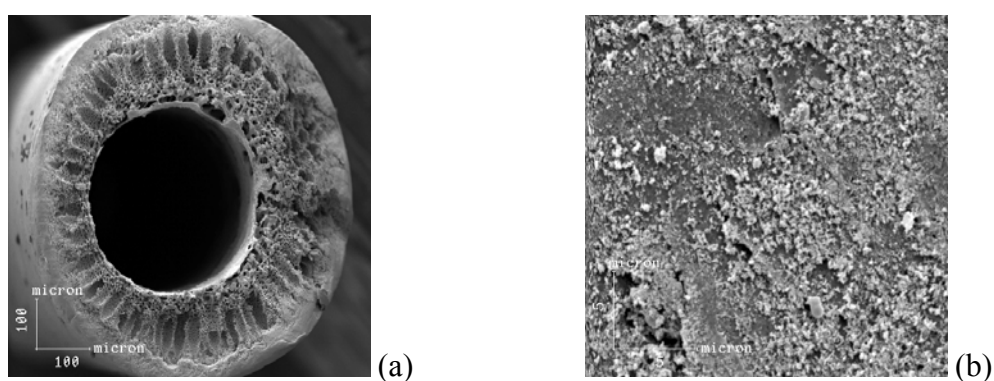


Figura 4.21. Fotomicrografia da seção transversal (a) e da superfície (b) da fibra oca após sua utilização no sistema acoplado.

Como pode ser observado na Figura 4.20, a fibra oca selecionada possui macrovazios em sua seção transversal e poros que diminuem de tamanho em direção a superfície externa, a qual apresenta poros bem distribuídos e com tamanho inferior a 0,5 μm . Na Figura 4.21, relativa às fibras após utilização no sistema acoplado, observa-se que não há presença de material particulado no interior da fibra, mas nota-se claramente a presença intensa de partículas depositadas sobre a superfície externa da fibra.

4.4.1.2. Propriedades de transporte da membrana de MF

Conforme descrito no Capítulo 3, a permeabilidade hidráulica e a eficiência para retenção das partículas da membrana foram determinadas no próprio sistema fotocatalítico, com água pura e suspensões com diferentes teores do fotocatalisador ZnO (1, 2 e 3 g/L), medindo-se as vazões volumétricas em diferentes pressões de operação. Os resultados são apresentados na Figura 4.22 e na Tabela 4.9.

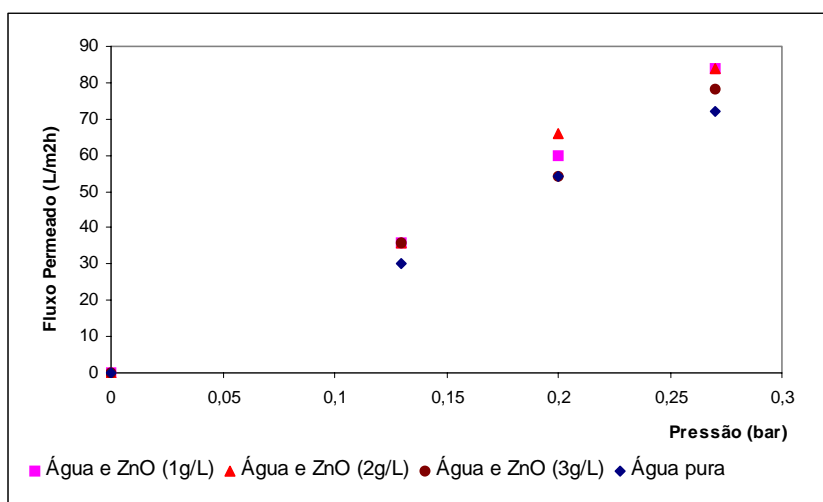


Figura 4.22. Variação do fluxo permeado em função da diferença de pressão através da membrana e do teor de catalisador (ZnO).

A análise dos resultados apresentados na Figura 4.22 e na Tabela 4.10 indica que a membrana de MF é capaz de reter completamente o ZnO presente no meio reacional, assim como o aumento do teor de ZnO no meio reacional, praticamente não alterou o desempenho da membrana, a qual apresentou uma permeabilidade hidráulica média de 290 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Este resultado é bastante vantajoso para o processo fotocatalítico, pois

implica que o fluxo de permeado, praticamente, não deve variar durante o processo, bem como a retenção completa de sólidos torna desnecessárias etapas posteriores de tratamento.

Tabela 4.9. Permeabilidade hidráulica e retenção das partículas de ZnO apresentada pela membrana nas diferentes condições estudadas.

Condição	Turbidez do Permeado (NTU)	Turbidez do Meio Reacional (NTU)	Rejeição ao ZnO (%)	Permeabilidade (L/m ² .h)
Água pura	0,02	0,02	-	263
Água e ZnO (1,0 g/L)	0,17	786	99	303
Água e ZnO (2,0 g/L)	0,13	796	99	312
Água e ZnO (3,0 g/L)	0,18	803	99	281

4.4.2. Sistema fotocatalítico acoplado a membranas de MF

4.4.2.1. Dimensionamento do sistema acoplado

Como mencionado, a concepção adotada para o sistema fotocatalítico acoplado ao processo de MF foi a utilização de um reator do tipo tanque agitado (CSTR), contendo as membranas na forma de fibra ocas imersas no meio reacional. Os parâmetros cinéticos foram obtidos em experimentos utilizando ZnO, em reator batelada, e foram utilizados para o dimensionamento da unidade contínua para operar em regime permanente. A condição escolhida (2 g/L, com suprimento de ar) foi a que proporcionou a maior velocidade de degradação, servindo para dimensionar o sistema na condição mais crítica, ou seja, para velocidades de degradação elevadas.

As reações fotocatalíticas foram consideradas de pseudo ordem zero e as equações para o dimensionamento do CSTR foram as seguintes:

$$V = (F_{A0} - F_A) / (-r_A) \quad (1)$$

$$V = (F_{A0} \cdot X) / (-r_A) \quad (2)$$

$$\tau = V / v_0 \quad (3)$$

$$\text{Se } v_0 = v, \quad (4)$$

$$\tau = (C_{A0} - C_A)/(-r_A) \quad (5)$$

$$-r_A = K \quad (6)$$

$$\tau = (C_{A0} \cdot X)/K \quad (7)$$

onde, V é o volume do reator, F_{A0} é a vazão molar de corante na alimentação do reator, F_A é a vazão molar de corante na saída do reator, $-r_A$ é a taxa de reação, X é a conversão, v_0 é a vazão volumétrica da alimentação no reator, v é a vazão volumétrica de saída do reator, τ é o tempo de residência, C_{A0} é a concentração de corante na alimentação do reator, C_A é a concentração de corante na saída do reator e K é a velocidade de degradação.

Considerando a vazão volumétrica na faixa de 1 a 15 mL/min, o tempo de residência varia de 1 a 10 horas. A partir das vazões volumétricas do permeado, a área total de membranas e o número de fibras necessários para a separação foram calculados.

$$A = v/(L \cdot p) \quad (8)$$

$$N^\circ \text{ de fibras} = A/(\pi \cdot D \cdot \text{Compr}) \quad (9)$$

Onde, A é a área da membrana, v é a vazão volumétrica, L é a permeabilidade da membrana, p é a diferença de pressão através da membrana, D é o diâmetro da fibra e Compr é o comprimento da fibra.

A Tabela 4.10 apresenta, para uma faixa de conversões e vazão volumétrica de alimentação, a área de membrana necessária e o tempo de residência resultante.

Tabela 4.10. Variação no tempo de residência e na área de membrana necessária em função da conversão (degradação) do corante VM.

Tempo residência (min)	Conversão	Vazão volumétrica (mL/min)	Área membrana (cm²)	Número de fibras
64,9	0,1	15,42	308,4	65

324,3	0,5	3,08	61,7	13
583,8	0,9	1,71	34,3	7

4.4.2.2. Condições operacionais do sistema acoplado

A partir da avaliação das propriedades de transporte da membrana de MF e da variação do tempo de residência com a conversão (degradação) do corante VM, para os testes fotocatalíticos com remoção contínua do meio reacional por microfiltração, projetou-se um reator com volume útil de 800 mL, tendo em seu interior imerso o módulo de MF contendo 20 fibras (cerca de 100 cm²). Neste reator a ação do controlador de nível promove uma flutuação no volume reacional de 50 a 60 mL. As condições operacionais do processo e as variáveis investigadas são descritas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Variáveis investigadas e condições operacionais do reator fotocatalítico contínuo.

Tempo de operação	5 dias
pH do meio reacional	9,0
Concentração de corante na alimentação	20 mg/L
Volume de meio reacional	800 mL
Condição de aeração do reator	Sem aeração
Teor do fotocatalisador (g/L)	1,5; 3,0 e 4,5
Intensidade da luz incidente (W)	30 e 60

A operação do sistema acoplado sem aeração foi escolhida pelo fato da velocidade de degradação obtida para o ZnO apresentar pequena variação com o suprimento de ar, conforme foi visto no item 4.3.2.4.

Devido à presença da membrana e do controlador de nível, como mostrado na Figura 4.23, houve redução da área incidência e tornou-se necessário estudar também esta influência sobre o desempenho da reação fotocatalítica. Este estudo foi realizado com o reator fotocatalítico operando em modo batelada, durante um período de 24 horas, contendo ou não o módulo de MF e o controlador de nível. O sistema fotocatalítico foi operado sem aeração, com 3,0 g/L de ZnO e nas potências de 30 e 60 W para incidência de UV-C.

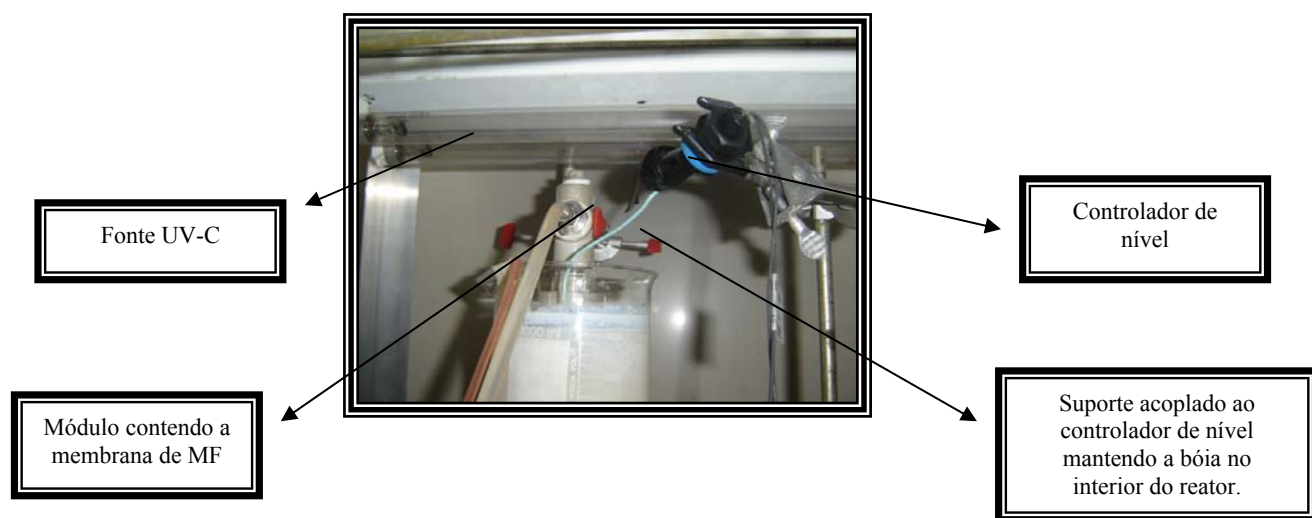


Figura 4.23. Detalhe do reator fotocatalítico mostrando a redução na área de incidência da radiação luminosa devido à presença do módulo de MF e do controlador de nível.

4.4.2.3. Influência da área de incidência de UV-C.

Os resultados obtidos para o sistema fotocatalítico com e sem presença do módulo de MF e do controlador de nível, são apresentados na Figura 4.24 e na Tabela 4.12, respectivamente, em termos da redução na concentração do corante VM com o tempo de reação e da velocidade de reação resultante.

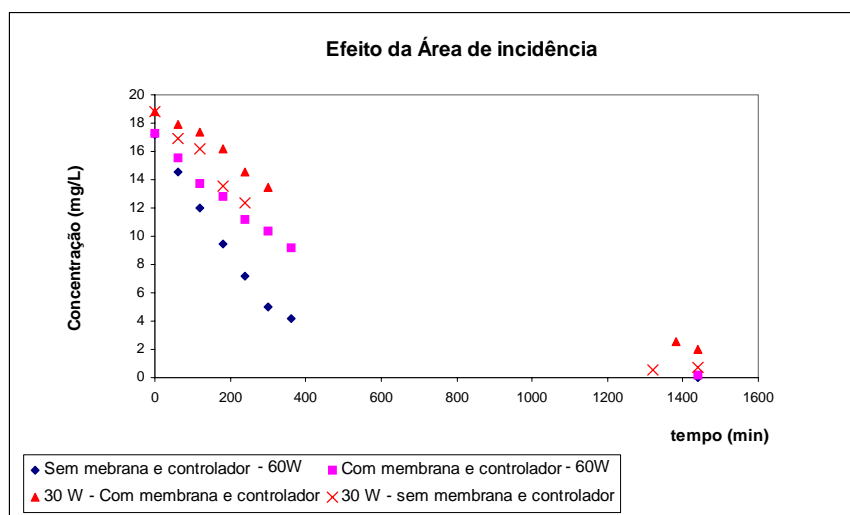


Figura 4.24. Variação na concentração do corante VM com o tempo de operação com e sem a presença do módulo de MF e do controlador de nível, em diferentes potências de UV-C. Sistema sem aeração, Teor de ZnO = 3 g/L.

Tabela 4.12. Velocidades de degradação obtidas em diferentes condições de incidência da luz.

Condição	Velocidade de degradação (K)			Degradação (%)
	($\mu\text{mol/L}\cdot\text{h}$)	($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)	($\mu\text{mol}\cdot\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	
30W				
Sem membrana e sem controlador	6,1	2,0	0,4	96,3
Com membrana e com controlador	4,0	1,3	0,2	89,4
60W				
Sem membrana e sem controlador	8,3	2,8	0,5	100,0
Com membrana e com controlador	1,3	1,6	0,3	98,0

Conforme já era previsto, pode-se observar que a inclusão do módulo de MF e do controlador de nível no reator fotocatalítico interferiu na velocidade de degradação do corante VM. Entretanto, em todas as situações, como pode ser observado na Tabela 4.12, no final do período de operação (24 horas), obteve-se uma eficiência para a degradação do corante. A maior velocidade de degradação foi observada com o reator fotocatalítico operando com a fonte UV-C de 60W sem a presença da membrana e do controlador de nível, conforme o esperado, porém, com a inserção destes dois aparatos, observou-se uma queda de cerca de 40% no seu valor. No caso da fonte de UV-C de 30W, a queda observada na velocidade de reação também foi em torno de 40%.

Ainda em relação ao desempenho do reator fotocatalítico operando com a fonte UV-C de 30W, é interessante notar que a velocidade de degradação ($6,1 \mu\text{mol/L.h}$) foi exatamente igual à obtida com o reator fotocatalítico com volume reacional de 250 mL, em que o processo fotocatalítico foi realizado com suprimento de ar e no teor de $3,0 \text{ g/L}$ (ver Tabela 4.5). Este resultado demonstra que o escalonamento não interferiu no desempenho do sistema, podendo-se atribuir a redução observada na velocidade de degradação, principalmente à introdução da membrana e do controlador de nível.

Apesar do desempenho do processo fotocatalítico ter sido afetado negativamente pela inclusão da membrana e do controlador de nível, é importante notar que mesmo assim, a eficiência da degradação do corante foi elevada. Além disso, em reatores com maior dimensão, o efeito devido à presença do módulo de MF ou ao controlador de nível serão muito atenuados.

4.4.2.4. Determinação da velocidade de degradação

A determinação das constantes cinéticas da reação de fotocatalise, em particular, a velocidade de reação, em uma dada condição de operação, foi realizada após o sistema atingir o regime estabelecido. A Figura 4.25 mostra o desempenho do processo fotocatalítico acoplado à MF na degradação de 20 mg/L ($74,07 \mu\text{mol/L}$) do corante VM, utilizando $3,0 \text{ g/L}$ de ZnO e fonte de UV-C de 30W.

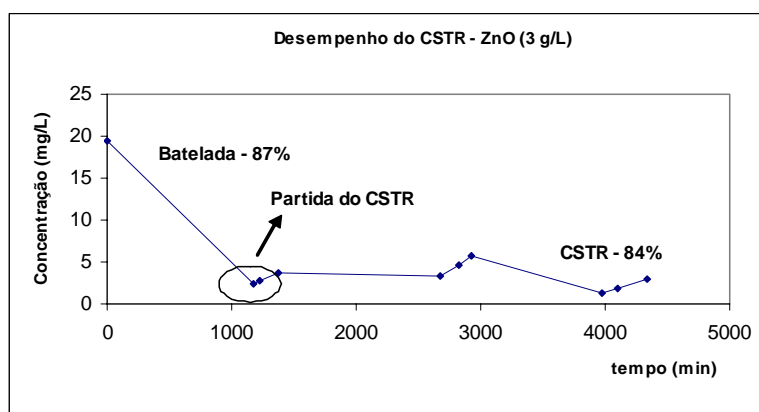


Figura 4.25. Variação da concentração do corante VM com o tempo de operação do reator fotocatalítico acoplado ao processo de MF. Sem aeração, concentração inicial de corante = 20 mg/L ($71,92 \mu\text{mol/L}$), pH 9,0, teor de ZnO = $3,0 \text{ g/L}$, fonte de UV-C = 30W.

Na partida do processo, o reator fotocatalítico foi operado em modo batelada e, após atingir a conversão desejada, iniciou-se a remoção contínua do permeado com adição simultânea da solução de alimentação. Esta condição era mantida até a obtenção do estado estacionário e por um período que totalizasse quatro dias de operação. Na Figura 4.25, a concentração média de corante ao ser atingido o estado estacionário foi de 3,35 mg/L, correspondendo a uma conversão em torno de 84%.

A velocidade de degradação foi calculada na condição de regime estabelecido, considerando a reação de pseudo ordem zero e a partir do balanço de massa no sistema, conforme apresentado a seguir:

$$C_{A0}.v_0 - C_A.v - K.V = 0 \quad (10)$$

onde, C_{A0} é a concentração de corante na entrada do reator ($\mu\text{mol/L}$), v_0 é a vazão volumétrica na entrada do reator (L/h), C_A é a concentração média de corante após atingir o estado estacionário ($\mu\text{mol/L}$), K é a velocidade de degradação ($\mu\text{mol/L.h}$) e V é o volume de meio reacional (L).

Nas condições de estado estacionário apresentadas na Figura 4.25, a concentração média do meio reacional era de 12,44 $\mu\text{mol/L}$, as vazões de alimentação e de permeado estabilizadas em 87 mL/h, correspondendo a uma velocidade de degradação de 6,48 $\mu\text{mol/L.h}$

4.4.3. Influência das variáveis de processo

4.4.3.1. Teor de fotocatalisador (ZnO)

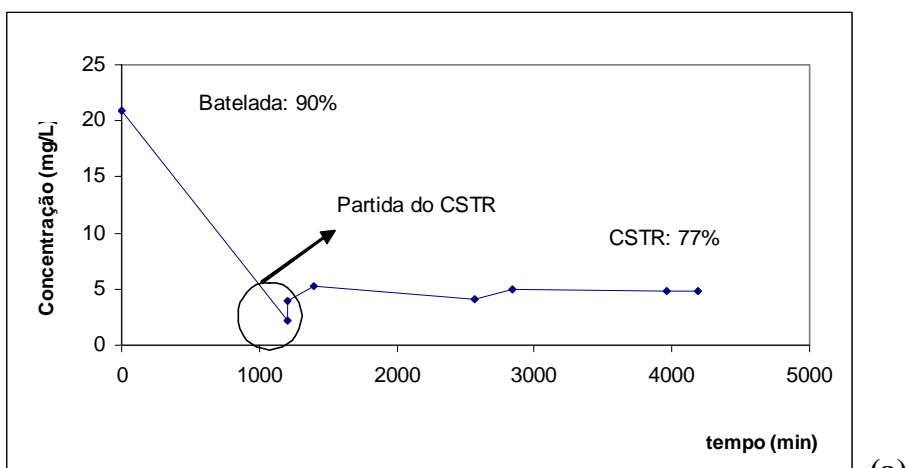
A influência do teor do fotocatalisador sobre o desempenho do sistema acoplado foi investigado para os teores de 1,5, 3,0 e 4,5 g/L, mantendo a potência de UV-C em 30W e concentração de alimentação em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$) do corante VM. Os gráficos da Figura 4.26 apresentam, para cada teor de fotocatalisador, a variação da concentração do corante com o tempo de operação, enquanto a Tabela 4.13

apresenta a comparação da velocidade de degradação e de outras variáveis operacionais em função do teor de fotocatalisador. A Figura 4.27 mostra a comparação das conversões observadas no regime estabelecido.

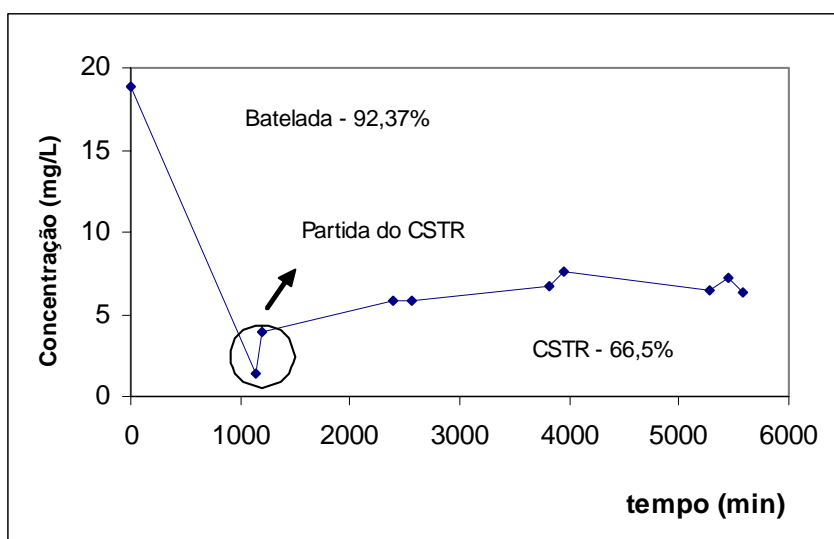
Como pode ser observado na Figura 4.26, para todos os teores de ZnO, foi possível atingir a condição de regime estacionário. Entretanto, pequenas variações na vazão de permeado dificultaram obter o mesmo nível de conversão em todos experimentos, fato associado ao pequeno volume do reator e ao tempo de residência relativamente longo, levando a valores muito baixos para as vazões de alimentação e permeado.

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 mostram uma variação considerável na faixa do tempo de residência para o teor de ZnO de 1,5 g/L. Neste caso, a operação foi conduzida com valores elevados (28,4 horas) para o tempo de residência, tendo como consequência uma conversão elevada (92%). Este fato dificulta a comparação direta com a operação utilizando outros teores de fotocatalisador, mas é possível observar que um aumento no teor de ZnO de 3,0 para 4,5 g/L, em condições de operação similares, aumenta a degradação do corante VM e os valores para a velocidade de degradação.

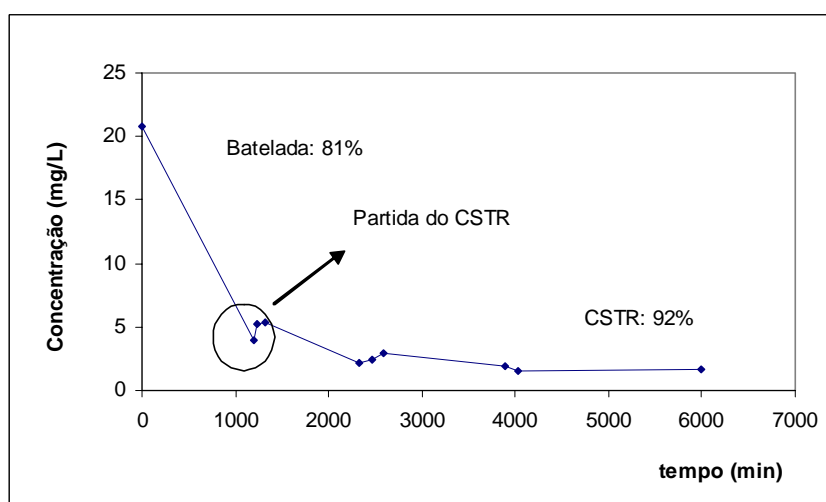
As velocidades de degradação médias, determinadas na condição de estado estacionário e calculada pelo balanço de massa no sistema, para os teores de 1,5, 3,0 e 4,5 g/L foram, respectivamente, 4,35, 2,87, 3,59 $\mu\text{mol/L.h}$, correspondendo a concentrações de corante VM no permeado de 2,10, 6,56, 4,83 mg/L. Estes valores são próximos dos valores obtidos nos testes em batelada, comprovando a hipótese de pseudo ordem zero para a reação.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.26. Variação da concentração do corante VM em função do tempo operacional, em diferentes condições de operação e teores de ZnO. (a) 4,5 g/L; (b) 3,0 g/L; (c) 1,5 g/L. Concentração inicial do corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$), pH = 9,0, Fonte UV-C = 30W, sem aeração.

Tabela 4.13. Efeito do teor de ZnO sobre a velocidade de degradação e eficiência de degradação do corante VM. Concentração inicial do corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$); pH = 9,0; Fonte UV-C = 30W; sistema sem aeração.

Teor de fotocatalisador	Eficiência	Concentração média de VM no estado estacionário	Tempo de residência	Velocidade de degradação do corante VM
(g/L)	(%)	(mg/L)	(h)	($\mu\text{mol/L.h}$)
1,5	92,0	2,10	7,5 a 28,4	2,5 a 7,8
3,0	66,5	6,56	12,5 a 18,5	2,6 a 3,8
4,5	77,0	4,83	13,5 a 18,5	3,2 a 4,6

A Figura 4.27 apresenta a comparação entre as conversões observadas no período em que o sistema reacional operou na condição de estado estacionário, com os diferentes teores de fotocatalisador e em função do tempo de residência no sistema.

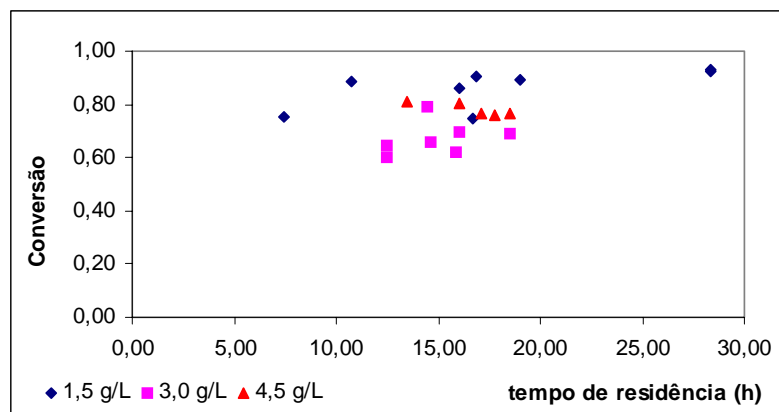


Figura 4.27. Conversão do corante VM na condição de estado estacionário em função do tempo de residência e do teor de ZnO. Potência da fonte de luz incidente = 30W.

Dessa forma, pode ser observado que, em toda faixa de tempo de residência investigada, a conversão foi superior no sistema com teor de ZnO de 1,5 g/L. Este resultado indica que em teores mais elevados, as partículas em suspensão podem estar dificultando a penetração da radiação incidente nas camadas mais profundas do meio reacional.

Para atingir elevadas conversões, o tempo de residência do processo foi bastante elevado, tendo o seu máximo em torno de 28 horas, porém, como este estudo foi feito com a utilização de uma fonte de UV-C de baixa potência (30W), este resultado era esperado.

4.4.3.2. Intensidade da luz UV-C

Para avaliar o efeito da intensidade da luz incidente, foram realizados experimentos com dois teores distintos de fotocatalisador. A Figura 4.28 mostra o desempenho do processo fotocatalítico operando com a fonte UV-C de 60W.

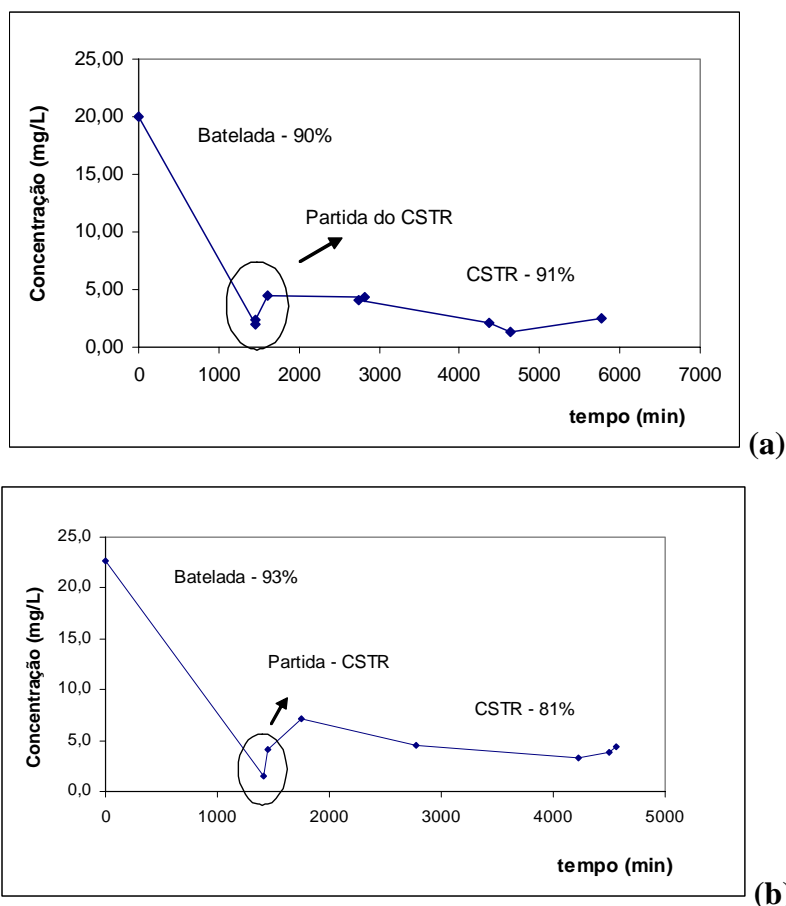


Figura 4.28. Variação da concentração do corante VM em função do tempo operacional, em diferentes condições de operação e teores de ZnO. (a) 4,5 g/L; (b) 1,5 g/L. Concentração inicial de corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$), pH = 9,0, Fonte UV-C = 60W, sem aeração.

A Tabela 4.14 apresenta a comparação da velocidade de degradação e de outras variáveis operacionais em função do teor de fotocatalisador.

Tabela 4.14. Efeito do teor de ZnO sobre a velocidade de degradação e eficiência de degradação do corante VM. Concentração inicial de corante VM em torno de 20 mg/L (74,07 $\mu\text{mol/L}$); pH = 9,0; Fonte UV-C = 60W; sistema sem aeração.

Concentração de fotocatalisador	Eficiência	Concentração média de VM no estado estacionário	Tempo de residência	Velocidade de degradação do VM
(g/L)	(%)	(mg/L)	(h)	($\mu\text{mol/L.h}$)
1,5	81,0	4,02	7,4 a 23,4	1,7 a 6,7
4,5	91,0	2,50	8,6 a 41,7	1,4 a 6,7

As velocidades de degradação médias, determinadas na condição de estado estacionário e calculadas pelo balanço de massa do sistema, para os teores de 1,5 e 4,5 g/L foram, respectivamente, 3,4 e 2,4 $\mu\text{mol/L.h}$, correspondendo a concentrações de corante VM no permeado de 4,02 e 2,50 mg/L.

Ao comparar o desempenho do processo nestas condições de estudo, com as condições similares, porém com o uso da fonte UV-C de 30W, com o teor de ZnO igual a 4,5 g/L, observa-se que a eficiência do processo na degradação do corante VM aumentou de 77 para 91%, porém, pela grande variação do tempo de residência, a melhora do desempenho do processo também pode estar associada a este efeito.

A Figura 4.29 mostra a conversão em função do tempo de residência, para os dois teores utilizados e operando o sistema com a fonte UV-C de 60W. Nesta comparação é possível verificar, na mesma faixa de tempo de residência, que a conversão para o teor de ZnO de 4,5 g/L foi ligeiramente maior. Desta forma, apesar da maior incidência de radiação, a conversão não aumentou proporcionalmente ao teor do fotocatalisador, indicando que a turbidez do meio exerce forte influência.

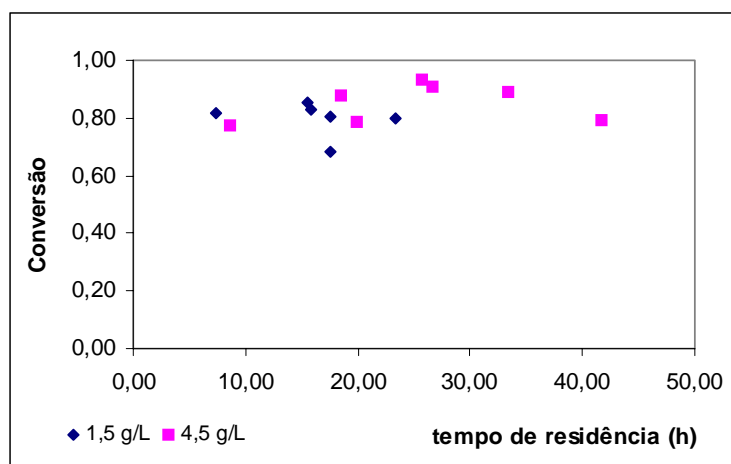


Figura 4.29. Conversão do corante VM na condição de estado estacionário em função do tempo de residência e do teor de ZnO. Potência da fonte de luz incidente = 60W.

4.4.3.3. Radiação UV-C no módulo de MF

A incidência de radiação UV-C também ocorre sobre os demais componentes do sistema, em especial sobre o módulo de MF, o qual é confeccionado a partir de material polimérico que pode ser afetado pela radiação. Ao final dos experimentos o módulo foi retirado, observando-se que este apresentava uma coloração mais escura, porém isento de danos mecânicos ou fragilização por degradação do material polimérico. A Figura 4.30 mostra o módulo de MF após a utilização no processo fotocatalítico.



Figura 4.30. Fotografia do módulo de MF após 1 mês de operação.

CAPÍTULO 5 - Conclusões e Sugestões

A adsorção do corante VM na superfície dos fotocatalisadores foi observada apenas no TiO₂ comercial (P25-Degussa). A capacidade deste fotocatalisador adsorver o corante VM, em sua superfície, pode explicar as elevadas velocidades de degradação obtidas com o seu uso. O corante VM é resistente à radiação oriunda da fonte UV-C de 30W, tanto em pH 7,0, quanto em pH 9,0. Já submetido a uma fonte de maior potência (60W), a sua degradação foi observada no intervalo de tempo de 24 horas, mostrando a contribuição desta radiação, que foi mais significativa em pH 9,0. Este resultado mostrou que quanto maior a intensidade da luz incidente, o efeito da fotólise torna-se mais evidente.

No estudo do processo fotocatalítico conduzido em reator batelada, verificou-se que quanto maior a concentração de corante no meio reacional, mais difícil se torna a sua degradação. Este resultado é coerente com o observado na literatura por TARIQ *et al.* (2006), mostrando que quanto maior a demanda de poluente no meio reacional, a capacidade fotocatalítica dos óxidos é bastante prejudicada, o que pode estar relacionado à intensa coloração adquirida pelo corante conforme é concentrado.

A ordem da reação para a cinética de degradação do corante VM é difícil de ser definida para concentrações acima de 20 mg/L, porém em torno deste valor, pode estar situada entre ordem zero e um. Além disso, segundo HERMANN (1999) *apud* RIGONI *et al.*, 2005, soluções corantes diluídas apresentam reações de primeira ordem e concentradas, de ordem zero.

Em relação ao estudo da influência do teor de fotocatalisador, o ZnO obteve máxima velocidade de degradação no teor de 2,0 g/L, enquanto que o TiO₂ em 3,0 g/L e o P25-Degussa em 1,0 g/L. Estes resultados mostraram que cada fotocatalisador respondeu diferentemente ao efeito de turbidez no sistema, o que está relacionado às características morfológicas de cada um deles. Este resultado está de acordo com o encontrado por TOOR *et al.* (2004) indicando que a turbidez do meio reacional prejudicou a penetração da luz no sistema e, conseqüentemente, influenciou negativamente o desempenho dos fotocatalisadores. A velocidade de degradação do

TiO₂ aumentou com o aumento de seu teor no meio reacional, sendo máxima em 3,0 g/L, indicando assim, que para este fotocatalisador, o teor de saturação não foi atingido na faixa estudada de 0,5 a 3,0 g/L.

O desempenho do TiO₂ não foi alterado pela ausência do oxigênio no meio reacional, enquanto que o ZnO mostrou que o oxigênio presente na solução corante foi suficiente para o seu bom desempenho. O P25-Degussa foi o fotocatalisador mais sensível a este parâmetro, porém foi o que apresentou as maiores velocidades de degradação. Isto mostra que a diferença das características morfológicas destes fotocatalisadores interferem no mecanismo da reação fotocatalítica, podendo haver ou não a contribuição do íon radical superóxido.

O fotocatalisador suportado 10% ZnO/TiO₂ apresentou desempenho semelhante ao TiO₂, demonstrando que o teor de ZnO em torno de 9,3% não alterou o seu desempenho, ou seja, o sinergismo esperado não foi alcançado.

O P25-Degussa pode ter apresentado melhor desempenho que o TiO₂ sintetizado por apresentar maior quantidade de fases rutilo, por ter sido capaz de adsorver o corante VM e ainda por apresentar menor tamanho de partícula, ou seja, partículas bem finas, onde para um mesmo teor, têm-se mais partículas de P25-Degussa do que do TiO₂ sintetizado. Além disso, o fato de ter sofrido a influência do oxigênio dissolvido no meio reacional, é um forte indicativo de que este fotocatalisador obteve a contribuição do íon radical superóxido. Já o TiO₂ sintetizado não sofreu influência desta variável, não obtendo desta forma o auxílio deste agente oxidante na degradação do corante e além disso, por não ter adsorvido o mesmo, não teve a contribuição dos agentes oxidantes adsorvidos na superfície dos fotocatalisadores.

Conforme o previsto, o aumento da intensidade da luz no meio reacional, aumentou o desempenho do ZnO, TiO₂ e P25-Degussa, exceto para o 10% ZnO/TiO₂ nos instantes iniciais do processo, o que pode estar relacionado ao elevado tamanho de partícula e à capacidade de formar aglomerados deste fotocatalisador.

O ZnO foi o fotocatalisador escolhido para o estudo do processo fotocatalítico acoplado a membranas de MF por apresentar melhor desempenho dentre os fotocatalisadores sintetizados.

A membrana de MF foi selecionada para atuar no processo fotocatalítico por apresentar diâmetro de poro (0,6 a 0,8 μm) inferior ao diâmetro de corte de 50% das partículas de ZnO (6,67 μm). Os resultados mostraram que esta membrana é capaz de reter praticamente 100% do fotocatalisador no meio reacional e ainda, de manter o fluxo de permeado praticamente constante para os diferentes teores estudados, sendo dessa forma, vantajosa para o processo fotocatalítico.

O processo fotocatalítico acoplado a MF, com o uso do ZnO, atingiu o regime estabelecido e obteve elevadas conversões na degradação do corante VM. Conforme o previsto, o tempo de residência para alcançar elevada eficiência foi alto, devido à utilização de fontes UV-C de baixa potência (30 e 60W). Comparando o desempenho do sistema em condições similares, apenas diferenciando o teor de fotocatalisador, observou-se que a conversão foi elevada no teor de fotocatalisador de 1,5 g/L, indicando que a turbidez do sistema pode estar prejudicando o desempenho do processo. Além disso, este fato é confirmado, com o uso da fonte UV-C de 60W e com teor de fotocatalisador de 4,5 g/L, em que a conversão foi ligeiramente maior que o teor de 1,5 g/L.

Com vistas à continuidade deste trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

- ✓ Estudo do mecanismo reacional fotocatalítico e utilização de outra técnica analítica de forma a determinar se o poluente foi totalmente degradado a CO_2 e H_2O .
- ✓ Estudar quimicamente o corante utilizado, de forma a compreender melhor o seu comportamento em diferentes pH e no decorrer das reações fotocatalíticas.
- ✓ Devido ao elevado tempo de residência observado com a utilização das fontes UV-C de 30 e 60W, é interessante o estudo de diferentes

configurações do processo fotocatalítico acoplado a MF com o objetivo de atingir elevadas conversões em menor tempo de residência.

- ✓ Quantificar a luz incidente em diferentes pontos do reator fotocatalítico, determinar a perda de potência da lâmpada com o tempo e analisar se as partículas de fotocatalisador apresentam atividade fotocatalítica homogênea no interior do reator.

- ✓ Estudar a viabilidade econômica do processo.

CAPÍTULO 6 – Referências Bibliográficas

AKYOL, A., BAYRAMOGLU, M., 2005. “Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst” *Journal of Hazardous Materials B* v. 124 n.1-3 pp. 241-246.

AKYOL, A., YATMAZ, H.C, BAYRAMOGLU, M., 2004. “Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions”. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 54 n.1 pp. 19-24.

AUGUGLIARO, V., LÓPEZ-MUÑOZ, M.J., PALMISANO, L. *et al.* 1993. “Influence of pH on the degradation kinetics of nitrophenol isomers in a heterogeneous photocatalytic system”. *Applied Catalysis A: General*, v. 101, n.1, pp. 7-13.

BAHNEMANN, D., 2004. “Photocatalytic water treatment: solar energy applications”. *Solar Energy* v.77 n.5 pp.445-459.

BIDEAU, M., CLAUDEL, B., DUBIEN, C., *et al.*, 1995. “On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters”. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* v. 91 n.2 pp.137-144.

CARPIO, E., ZÚÑIGA, P., PONCE, S., *et al.*, 2005 “Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.228 n.1-2 pp. 293-298.

CHAKRABARTI, S., DUTTA, B. K., 2004. “Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst”. *Journal of Hazardous Materials B* v.112 n.3 pp. 269-278.

CHOI, W., 2006. “Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications”. *Catalysis Surveys from Asia* v. 10 n.1 pp. 16-28.

COMPARELLI, R., FANIZZA, E., CURRI, M.L., *et al.*, 2005. “UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates” *Applied Catalysis B: Environmental* v.60 n.1-2 pp.1-11.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A.R., 2004 “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v. 162 n.1-2 pp. 317-322.

DAVIS, A.P., HUANG, C.P., 1989. “Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process”. *Water Sci. Technol.*, v.21 pp. 455-464.

DEZOTTI, M., 2005. Técnicas de Controle ambiental em efluentes líquidos processos oxidativos avançados – parte 1. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DIJKEN, A.V., JANSSEN, A.H., SMITSMANS, M.H.P., *et al.*, 1998. “Size-selective photoetching of nanocrystalline semiconductor particles”. *Chem. Mater.* v.10 pp.3513-3522.

FU, J.F., JI, M., WANG, Z. *et al.*, 2006. “A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst”. *Journal of Hazardous Materials B* v.131 n.1-3 pp.238-242.

GALINDO, C., JACQUES, P., KALT, A., 2001. “Photooxidation of the phenylazonaphthol A020 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations”. *Chemosphere* v.45 pp.997-1005.

GAUTHIER R. D., 1998. “A. Prospects for a supported photocatalyst in the detoxification of drinking water”. *Water. Qual. Int.* Nov/Dec. 27.

HABERT, A., BORGES C., NOBREGA R., 2003, Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HINDA, L., ERIC, P., AMMAR, H., *et al.*, 2002. “Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red,

Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania”. *Applied Catalysis B: Environmental* v.39 pp. 75-90.

HOFFMAN, M.R., MARTIN, S.T, CHOI W. *et al.*, 1995., “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis” *Chem. Rev.*, v.95 pp. 69-96.

<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>

HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z., 1993. “Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment”. *Waste Manage.*, v.13, pp.361-377.

KAGAYA, S.; SHIMIZU, K., ARAF, R.; *et al.*, 1999. “Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminium chloride”. *Wat. Res.*, v.33, n.7, p. 1753-1755.

LACHHEB, H., PUZENAT, E., HOUAS A., *et al.*, 2002. “Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV- irradiated titania”. *Applied Catalysis B: Environmental* v.39 pp.75-90.

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., 2001., “Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes”, *J. Biotechnol.* v.89 pp.175-184.

LEPORE, G.PPERSAUD, L., LANGFORD, C.H., 1996., “Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel”, *J. Photochem. A: Chem.* v.98 n.1-2 pp.103-111.

LI, D., HANEDA, H., 2003. “Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis”. *Chemosphere* v.51 n.2 pp. 129-137.

LIAO, S., DONGGEN, H., YU, D., *et al.*, 2004. “Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄⁻² / ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.168 n.1-2 pp.7-13.

LIM, S. T., KIM, T. W., HUR, S. G., *et al.*, 2006 “Effects of p- and d- block metal co-substitution on the electronic structure and physicochemical properties of InMO₄ (M= Nb and Ta) semiconductors”. *Chemical Physics Letters* XXX XXX – XXX.

LODDO, V., MARCI, G., PALMISANO, L., 1998. “Preparation and characterization of Al₂O₃ supported TiO₂ catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium”. *Mater. Chem. Phys.* v.53 n.3 pp 217-224.

MACHADO, A. E., MIRANDA, J.A., FREITA, R. F., *et al.*, 2003. “Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.155 n.1-3 pp.231-241.

MAHMOODI, N. M., ARAMI, M., LIMAEI, N.Y., *et al.*, 2005. “Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst”. *Chemical Engineering Journal* v.112 n.1-3 pp. 191-196.

MILLS, A., DAVIES, R.H., WORSLEY, D., 1993. “Water purification by semiconductor photocatalysis”. *Chem. Soc. Rev.* pp. 417-425.

MOLINARI, R, BORGES, M., DRIOLI, E., *et al.*, 2001. “Photocatalytic membrane processes for degradation of various types of organic pollutants in water”, *Ann. Chim. (Rome)* v.91 n.3-4 pp.197.

MOLINARI, R., MUNGARI, M., DRIOLI, E., *et al.*, 2000, “Study on photocatalytic membrane reactor for water purification”. *Catal. Today* v.55 pp.71.

MOLINARI, R., PALMISANO, L., DRIOLI, E., *et al.*, 2002. “Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification”. *Journal of Membrane Science* v.206 n.1-2 pp.399-415.

MOLINARI, R.; PIRILLO, F., LODDO, V., *et al.*, 2006. “Heterogenous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor”. *Catalysis Today* v.118 pp.205-213.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands, Kluwer. Academic Publishers, 1996.

NEPPOLIAN, B., CHOI, H.C, SAKTHIVEL, S., *et al.*, 2002. “Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes”. *Journal of Hazardous Materials B* v.89 pp.303-317.

OKAMOTO, K., YAMOTO, Y. TANAKA, H., *et al.*, 1985. “Heterogenous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder”. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v.58, pp. 2015-2022.

OZAWA, T.I, WASAI M., TADA, H., *et al.*, 2005. “Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity”. *Journal of Colloid and Interface Science* v.281 n.2 pp. 510-513.

RICHARD, C., BOSQUET, F., PILICHOWSKI, J.F., 1997 “Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.108 n.1 pp. 45-49.

RIGONI, R. E., MARCO, C. D., EGUES, S. *et al.*, 2005 e Marco Di Luccio “Decomposição Fotocatalítica do corante alimentício amarelo crepúsculo na presença de TiO₂”. In: *13º Congresso Brasileiro de Catálise 3º Congresso de Catálise do Mercosul*, pp.893-897, Paraná, Sept.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., *et al.*, 2001. “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresour. Technol.* v.77 pp. 247-255.

SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M.V., 2003, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂". *Solar Energy Materials & Solar Cells* n.77 pp. 65-82.

SCLAFANI, A., PALMISANO, L., DAVI, E., 1991., "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersion: the influence of Fe⁺², Fe⁺³ e Ag⁺ on the reaction rate". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v.56 pp.133.

SELVAM, K., MURUGANANDHAM, M., MUTHUVEL, I., *et al.* 2006."The influence of inorganic oxidants and metals ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol". *Chemical Engineering Journal* xxx xxx-xxx.

SOIOZHENKO, E.G., SOBOLEVA, N.M., GONCHARUK, V.V., 1995, "Decolorization of azodye solutions by Fenton's oxidation", *Water. Res.* v.25 pp.2206.

SOPAJAREE, K, QASIM, S.A., BASAK, S. *et al.*, 1999. "An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogenous photocatalysis. Part I: Experiments and modeling of a batch-recirculated photoreactor". *Journal of Applied Electrochemistry* v.29 pp.533-539.

SURI, R.P., LIU, J.H., CRITTENDEN, D.W *et al.*, 1993. "Heterogenous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water". *Water Environ. Res.* v.65 n.5 pp. 665-673.

TARIQ, M. A., FAISAL, M., SAQUIB, M., *et al.*, 2006. "Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor". *Dyes and Pigments* xx pp.1-8.

TEIXEIRA, C.P.E JARDIM, W.F., 2004. "Caderno Temático volume 03 – Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos" Universidade Estadual de Campinas;Unicamp, Instituto de Química;Laboratório de Química Ambiental.

TOOR, A. P., VERMA, A., JOTSHI, C.K, *et al.*, 2006. "Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor". *Dyes and Pigments* v.68 pp.53-60.

UDDIN, M.M., HASNAT, M.A., SAMED, A.J.F, *et al.*, 2006. “Influence of TiO₂ and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behaviour of Erythrosine”. *Dyes and Pigments* xx 1-6.

WAN, T.Y., 1992. “Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v.69 pp.241.

WANG, K.H., HSEIN, Y.H., CHOU, M.Y, *et al.*, 1998. “Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2- nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution”, *Appl. Catal. B: Environ.* v.21.

WEIMIN, XI e GEISSEN, SVEN-UWE, 2001 “Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration”. *Wat. Res.* v.35 n.5 pp.1256-1262.

WEST, R.C., ASTLE, M.J, BEYER, W.H. 1985. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, edited by CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.

www.agronline.com.br

www.nilechemicals.com

www.planetaorganico.com.br

www.socioambiental.org

YAMAGUCHI, Y., YAMAZAKI, M. YOSHIHARA, S., *et al.* 1998. “Photocatalytic ZnO film prepared by anodizing”. *J. Electroanal. Chem.* v.442 pp.1-3.

YIN, S., HASEGAWA, H., MAEDA, D., *et al.*, 2004 “Synthesis of visible-light-active nanosize rutile titânia photocatalyst by low temperature dissolution-precipitation process”. *Journal of photochemistry and Phtobiology A: Chemistry* v.163 pp.1-8.

ZIMMERMAN, L.R., THURMAN, E.M., BASTIAN, K.C., 2000. "Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable membrane devices. *The Science of the Total Environment*" v.248 pp.169-179.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F., 1998. "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂". *Química Nova*, v.21 n.3 pp.319-325.