



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Cláudia Sofia Castro Gomes da Silva

Processos Avançados de Oxidação Fotoquímica na Descoloração de Soluções Aquosas Fortemente Coradas



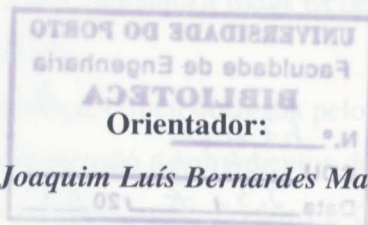
Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP

Processos Avançados de Oxidação Fotoquímica na Descoloração de Soluções Aquosas Fortemente Coradas

Cláudia Sofia Castro Gomes da Silva

Tese submetida para cumprimento parcial
dos requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente
(Ramo de Tratamento de Águas e Águas Residuais)



Prof. Doutor Joaquim Luís Bernardes Martins de Faria

LABORATÓRIO DE CATÁLISE E MATERIAIS

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

2003



UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
FEUP

Processos Avançados de Oxidação Fotoquímica na Descoloração de Soluções Aquosas Fortemente Coradas

Cláudia Sofia Castro Gomes da Silva

Tese submetida para cumprimento parcial
dos requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente
(Mestrado em Engenharia do Ambiente)

628(043)/SILC/PRO

UNIVERSIDADE DO PORTO

Faculdade de Engenharia

BIBLIOTECA M

N.º 67218

CDU 628(043)

Data 23, 7, 2003

LABORATÓRIO DE CATÁLISE E MATERIAIS

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

2003

Agradecimentos

Cito aqui alguns daqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. A todos o meu muito obrigada e que me perdoem aqueles a quem o coração não esquece mas a memória atraiçoa.

Ao Prof. Doutor Joaquim Faria agradeço a oportunidade concedida para a realização deste trabalho, o acompanhamento científico e toda a dedicação e confiança em mim depositadas. Obrigada por ter despertado em mim o interesse pela investigação e por todo o empenho e competência demonstrados no decorrer do trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, director do Laboratório de Catálise e Materiais, por ter disponibilizado a utilização dos recursos técnicos necessários à realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Manuel Fernando Pereira quero agradecer por todas as úteis sugestões prestadas ao longo do trabalho, pela cedência dos carvões activados e da amostra de um efluente real.

Ao Doutor Rui Boaventura, o meu reconhecimento pela disponibilidade sempre demonstrada.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Materiais – Helder, Filomena, Joana, Patrícia, Purnakala, Madalena, Mónica, Sandra, Samanta e todos os outros que foram passando pelo laboratório – pelo seu apoio e amizade.

Aos meus pais, Manuel e Esperança, o meu obrigada pelos seus ensinamentos, pelo seu constante incentivo e pela sua compreensão nos momentos de maior nervosismo. Sem eles nada disto teria sido possível. Aos meus avós, Perfeito e Celestina, agradeço o enorme carinho e orgulho que sempre em mim depositam. À minha irmã por me fazer ver que a vida também é feita de sonhos.

Uma invocação muito especial para o meu tio Serafim a quem Deus quis chamar a si durante o período de execução deste trabalho. A ele dedico esta tese.

Ao Nuno pelo sorriso, pela amizade, pelo amor, pela sua infinita paciência, pelo apoio nos momentos mais difíceis e pela cumplicidade nos momentos felizes.

"A ciência da natureza pressupõem sempre o Homem e não devemos esquecer que no espectáculo da vida, nunca somos apenas espectadores, mas também constantemente actores."

Niels Bohr (1885-1962) – Prémio Nobel da Física em 1922

Resumo

Os Processos Avançados de Oxidação Química, baseados na acção do radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) têm vindo a ganhar relevo no campo da mineralização de uma vasta gama de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes aquosos. Neste trabalho foi estudada a degradação de três corantes azóicos (*Solophenyl Green BLE 155%* (SG), *Erionyl Red B* (ER) e *Chromotrop 2R* (CHR)) por três processos fotoinduzidos por radiação ultravioleta: degradação fotoquímica directa e degradação fotocatalítica na presença de dióxido de titânio e de misturas deste catalisador e de carvão activado.

O processo puramente fotoquímico demonstrou uma maior eficiência na descoloração de soluções aquosas com concentrações de corante mais baixas. Para soluções mais concentradas (fortemente coradas), os processos de degradação fotocatalítica em que se utilizou um catalisador comercial de dióxido de titânio (Degussa P25) e misturas deste semiconductor com diferentes carvões activados, mostraram ser os mais eficientes. Em todos os casos atingiu-se a remoção total de cor das soluções aquosas dos corantes azóicos bem como uma redução significativa do seu teor orgânico.

As cinéticas de degradação seguiram uma lei de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante presente em solução.

Verificou-se que a presença de carvão activado provocou um aumento na fotoeficiência do catalisador de TiO_2 . Diferentes carvões activados, com químicas superficiais distintas, induzem a diferentes efeitos na constante cinética aparente de primeira ordem do processo. Esse efeito foi quantificado em termos de um efeito sinérgico (R). O mecanismo de degradação foi discutido em termos da fotosensibilização do dióxido de titânio pelo carvão activado.

O comportamento cinético dos processos de degradação fotocatalítica pode se descrito em termos de um modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado.

Foi testada a aplicabilidade dos três processos desenvolvidos na descoloração de uma amostra de um efluente real proveniente de uma unidade de tingimento têxtil, tendo-se atingido a sua completa descoloração numa escala de tempo praticável.

Abstract

Advanced Oxidation Processes, based on hydroxyl radical ($\text{HO}^\bullet$), are an important tool to achieve mineralization of a wide range of recalcitrant organic compounds present in aqueous effluents. In the present work it was studied the degradation of three azo dyes (*Solophenyl Green BLE 155%* (SG), *Erionyl Red B* (ER) e *Chromotrop 2R* (CHR)) by three photochemical processes involving UV radiation: direct photochemical degradation and photocatalytic degradation mediated by titanium dioxide and mixtures of this catalyst and activated carbon.

The pure photochemical process demonstrated to be very efficient in the decolourization of aqueous solutions with low initial concentrations of dyes. For higher concentrations (heavy coloured solutions), the photocatalytic processes, particularly the process involving the mixtures of TiO_2 and activated carbon, proved to be the most efficient. Irrespective to the process chosen the total colour removal of the solutions was always possible as well as a significant decrease of its organic content.

The kinetics for all processes could be well fitted by a pseudo-first-order kinetic model concerned to the concentration of the dye in the aqueous solution.

It was observed that the presence of activated carbon enhanced the photoefficiency of the titanium dioxide catalyst. Different activated carbons, with distinct superficial chemical properties, induced different effects in the apparent first order kinetic constant of the process. This effect was quantified in terms of a synergy factor (R). The mechanism of degradation was discussed in terms of the titanium dioxide photosensitization by the activated carbon.

The kinetic behavior of the photocatalytic processes could be described in terms of a modified Langmuir-Hinshelwood model.

It was tested the applicability of the three developed processes in the decolourization of a sample of a real effluent from a textile dyeing unit. Its total decolourization was possible in a feasible time scale.

Índice

Página

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xiii
Prefácio.....	xviii
1 Introdução.....	1
1.1 A Importância da água: a problemática ambiental.....	1
1.2 A indústria têxtil.....	2
1.2.1 A indústria têxtil na região norte de Portugal.....	3
1.3 Impacto da indústria têxtil no meio ambiente.....	5
1.3.1 Corantes utilizados na indústria têxtil.....	7
1.3.2 A problemática da cor.....	10
1.4 Processos gerais para o tratamento de efluentes têxteis.....	11
1.5 Fotocatálise heterogénea na remoção de corantes têxteis em correntes aquosas.....	16
1.5.1 Princípios da fotocatalise heterogénea.....	16
1.5.2 Catalisadores utilizados em fotocatalise heterogénea.....	19
1.6 Tecnologia fotoquímica.....	21
1.6.1 Fontes de radiação.....	22
1.6.2 Reactores fotoquímicos.....	24
1.7 Cinética dos processos de fotocatalise oxidativa.....	25
1.7.1 Concentração de catalisador.....	25
1.7.2 Concentração inicial do substrato.....	26
1.7.3 Fluxo radiante.....	27
1.7.4 Comprimento de onda da radiação incidente.....	28
1.7.5 Rendimento quântico.....	28
1.7.6 Temperatura.....	29
1.7.7 Presença de oxigénio dissolvido.....	30
1.7.8 Influência do pH do meio reaccional.....	32
1.8 Avaliação dos processos fotocatalíticos heterogéneos.....	33
1.9 Métodos de determinação analítica.....	34
1.10 Outras aplicações.....	35
1.11 Objectivos do trabalho apresentado.....	36
2 Materiais e Métodos.....	37
2.1 Corantes.....	37
2.1.1 Corante SG.....	38
2.1.2 Corante ER.....	39

2.1.3	Corante CHR	40
2.2	Sistemas catalíticos	41
2.2.1	Dióxido de titânio	41
2.2.2	Carvão activado	43
2.2.3	Catalisador bifásico	46
2.3	Ensaio experimentais	47
2.3.1	Reactor fotoquímico	47
2.3.2	Actinometria da fonte luminosa	51
2.3.3	Degradação fotoquímica directa	55
2.3.4	Degradação fotocatalítica	55
2.3.5	Determinação das isotérmicas se equilíbrio de adsorção dos corantes no TiO_2	56
2.3.6	Determinação do ponto isoeléctrico do Dióxido de Titânio Degussa P25	57
2.3.7	Recuperação e reutilização do dióxido de titânio	57
2.4	Métodos e técnicas analíticas	58
2.4.1	Reflectância difusa	58
2.4.2	Espectrofotometria de UV-Vis	59
2.4.3	Espectrofotometria de infravermelho	60
2.4.4	Determinação do teor em carbono orgânico total	61
3	Resultados e Discussão	62
3.1	Degradação fotoquímica directa	62
3.1.1	Ensaio de degradação do corante SG	64
3.1.2	Ensaio de degradação do corante ER	67
3.1.3	Ensaio de degradação do corante CHR	70
3.1.4	Efeito do oxigénio	72
3.1.5	Avaliação do processo	73
3.2	Degradação fotocatalítica na presença de TiO_2	76
3.2.1	Adsorção dos corantes azóicos em TiO_2	78
3.2.2	Determinação do ponto isoeléctrico do TiO_2	81
3.2.3	Determinação da concentração óptima de TiO_2	83
3.2.4	Influência da pressão parcial de oxigénio	85
3.2.5	Ensaio de degradação do corante SG	87
3.2.6	Ensaio de degradação do corante ER	90
3.2.7	Ensaio de degradação do corante CHR	93
3.2.8	Cinética de degradação fotocatalítica na presença de TiO_2	96
3.2.9	Recuperação e reutilização do TiO_2	101
3.2.10	Avaliação do processo	105
3.3	Degradação fotocatalítica na presença de um catalisador bifásico de TiO_2 e carvão activado	107
3.3.1	Influência das propriedades químicas superficiais do carvão activado	108
3.3.2	Determinação da concentração óptima de carvão activado	112
3.3.3	Ensaio de degradação do corante SG	113
3.3.4	Ensaio de degradação do corante ER	115
3.3.5	Ensaio de degradação do corante CHR	118

3.3.6	<i>Cinética de degradação fotocatalítica na presença do catalisador bifásico..</i>	121
3.3.7	<i>Avaliação do processo.....</i>	125
3.4	<i>Eficiência dos processos de degradação fotoinduzida.....</i>	127
3.5	<i>Águas de tingimento: uma recolha de campo</i>	132
4	<i>Conclusões</i>	136
5	<i>Referências Bibliográficas</i>	139

Índice de Figuras

	<i>Página</i>
<i>Figura 1 – Distribuição geográfica da indústria têxtil e do vestuário portuguesa.</i>	3
<i>Figura 2 – Concelhos de Braga e Porto na bacia hidrográfica do Ave.</i>	4
<i>Figura 3 – Tratamento de efluentes líquidos de acordo com a concentração de CQO.</i>	14
<i>Figura 4 – Esquema geral do processo fotocatalítico.</i>	18
<i>Figura 5 – Forma cristalina de TiO₂, (a) anatase; (b) rutilo.</i>	20
<i>Figura 6 – Degradação fotocatalítica via TiO₂ (a) e via TiO₂+Carvão activado (b).</i>	21
<i>Figura 7 – Diagrama representativo de um reactor fotoquímico de imersão</i>	24
<i>Figura 8 – Estrutura química e espectro de absorção no UV-Vis do corante SG.</i>	38
<i>Figura 9 – Estrutura química e espectro de absorção no UV-Vis do corante Erionyl Red B.</i>	39
<i>Figura 10 – Estrutura química e espectro de absorção no UV-Vis do corante Chromotrop 2R.</i>	40
<i>Figura 11 – Espectro de reflectância difusa no UV-Vis do dióxido de titânio Degussa P25 no estado sólido.</i>	42
<i>Figura 12 – Reactor fotoquímico utilizado nas experiências de degradação dos corantes em estudo</i>	48
<i>Figura 13 – Distribuição espectral relativa característica da emissão da lâmpada vapor de mercúrio de baixa pressão utilizada nas reacções de degradação dos corantes azóicos.</i>	49
<i>Figura 14 – Sistema reaccional utilizado nas reacções de degradação dos corantes estudados.</i>	51
<i>Figura 15 – Rendimentos quânticos de formação de iões Fe²⁺ a partir do ferrioxalato de potássio.</i>	52
<i>Figura 16 – Estrutura química do complexo formado entre os iões Fe²⁺ e a 1,10-fenantrolina.</i>	53
<i>Figura 17 – Espectros de absorção no UV-Vis obtidos ao longo de uma reacção de degradação fotoquímica de uma solução aquosa do corante SG (C₀=50 mg/L).</i>	64
<i>Figura 18 – Evolução da concentração de corante SG ao longo das reacções de degradação fotoquímica directa para diferentes concentrações iniciais de corante em solução).</i>	65

<i>Figura 19 – Resultados cinéticos da degradação do corante SG via radiação UV (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	66
<i>Figura 20 – Espectros de absorção no UV-Vis obtidos ao longo de uma reacção de degradação fotoquímica de uma solução aquosa do corante ER ($C_0=50$ mg/L).</i>	68
<i>Figura 21 – Resultados cinéticos da degradação do corante ER via radiação UV (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	69
<i>Figura 22 – Espectros de absorção no UV-Vis obtidos ao longo de uma reacção de degradação fotoquímica de uma solução aquosa do corante CHR ($C_0=50$ mg/L).</i>	70
<i>Figura 23 – Resultados cinéticos da degradação do corante CHR via radiação UV (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante</i>	71
<i>Figura 24 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas nas reacções de degradação fotoquímica directa dos corantes mono, di e trisazo.</i>	74
<i>Figura 25 – Isotérmicas de adsorção dos corantes azóicos em dióxido de titânio Degussa P25 à temperatura ambiente (≈ 20 °C).</i>	79
<i>Figura 26 – Determinação do pH_{pzc} do dióxido de titânio Degussa P25.</i>	81
<i>Figura 27 – Interacção entre o corante e a superfície do dióxido de titânio.</i>	82
<i>Figura 28 – Efeito da pressão parcial de oxigénio dissolvido na cinética da degradação do corante SG via UV/TiO₂.</i>	86
<i>Figura 29 – Resultados cinéticos da degradação do corante SG via UV/TiO₂ (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	87
<i>Figura 30 – Espectros de infravermelho (DRIFT) do catalisador TiO₂ ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante SG para uma solução com $C'_0=50$ mg/L.</i>	89

<i>Figura 31 – Resultados cinéticos da degradação do corante ER via UV/TiO₂ (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 32 – Espectros de infravermelho (DRIFT) do catalisador TiO₂ ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante ER para uma solução com $C'_0=50$ mg/L.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 33 – Resultados cinéticos da degradação do corante CHR via UV/TiO₂ (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 34 – Espectros de infravermelho por transformadas de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFT) do catalisador TiO₂ ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante CHR para uma solução com $C'_0=50$ mg/L.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 35 – Determinação das constantes de equilíbrio de adsorção, K_C, e das constantes cinéticas das reacções fotocatalíticas, k_C, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 36 – Determinação da constante de equilíbrio de adsorção do oxigénio no dióxido de titânio Degussa P25.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 37 – Espectros DRIFT de TiO₂ antes de ser utilizado nas reacções de fotocatalise e TiO₂ regenerado (TiO₂-corante) após as reacções de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR via UV/TiO₂.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 38 – Espectros de UV-Vis no modo de reflectância difusa obtidos para amostras de TiO₂ “puro” e TiO₂ regenerado (TiO₂-corante) após as reacções de degradação dos corantes SG, ER e CHR.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 39 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas nas reacções de degradação fotocatalítica dos corantes mono, di e trisazo na presença de TiO₂.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 40 – Espectro de absorção electrónica no modo de reflectância difusa do carvão activado CA1, do catalisador TiO₂ e da mistura TiO₂+CA1.</i>	<i>111</i>

<i>Figura 41 – Cinética da degradação fotocatalítica do corante SG via UV/TiO₂-CA (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 42 – Cinética da degradação fotocatalítica do corante ER via UV/TiO₂-CA (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 43 – Espectros de infravermelho (DRIFT) da mistura TiO₂+CA ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante ER para uma solução com $C'_0=50$ mg/L.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 44 – Cinética da degradação fotocatalítica do corante SG via UV/TiO₂-CA (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 45 – Espectros de infravermelho (DRIFT) da mistura TiO₂+CA ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante CHR para uma solução com $C'_0=50$ mg/L.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 46 – Determinação da constante de equilíbrio de adsorção, K_C, e da constante cinética da reacção, k_C, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado para o processo de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR via UV/TiO₂-CA.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 47 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas nas reacções de degradação fotocatalítica dos corantes mono, di e trisazo na presença do catalisador bifásico de TiO₂-CAI.</i>	<i>126</i>
<i>Figura 48 – Comparação das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas nos estudos cinéticos de degradação dos corantes SG, ER e CHR em soluções com concentração inicial de corante (C_0) de 50 mg/L obtidas pelos três processos de degradação estudados.</i>	<i>128</i>
<i>Figura 49 – Remoção do teor em carbono orgânico total obtido pelos três processos de degradação fotoinduzida para os corantes SG, ER e CHR.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 50 – Espectro de absorção electrónica na região do visível do efluente têxtil real antes e após contacto com luz UV para vários tempos de irradiação.</i>	<i>135</i>

Índice de Tabelas

	<i>Página</i>
<i>Tabela 1 – Valores admissíveis para alguns parâmetros analíticos de águas residuais provenientes do sector têxtil, excluindo o subsector dos lanifícios.....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2 – Características médias de efluentes têxteis da bacia do Ave.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 3 – Principais tipos de corantes têxteis e sua presença nos efluentes têxteis.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 4 – Principais características dos corantes estudados.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio utilizado.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 6 – Carvões activados utilizados nos ensaios de degradação fotocatalítica.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 7 – Especificações técnicas do reactor fotoquímico e lâmpada UV utilizados nos ensaios de degradação dos corantes azóicos.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 8 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_{UV}) e conversões aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) obtidas em experiências de degradação fotoquímica do corante SG para várias concentrações iniciais de corante (C_0).....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 9 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_{UV}) e conversões aos 9 minutos de reacção (χ_9) obtidas nas experiências de degradação fotoquímica do corante ER para várias concentrações iniciais de corante em solução (C_0).....</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 10 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_{UV}) e conversões aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) obtidas nas experiências de degradação fotoquímica do corante CHR para várias concentrações iniciais de corante em solução (C_0).....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 11 – Características de adsorção dos corantes SG, ER e CHR em TiO_2.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 12 – Valores médios de pH registados no início e no final das reacções de degradação fotocatalítica dos corantes azóicos na presença de TiO_2.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 13 – Lista de dosagens óptimas de dióxido de titânio Degussa P25 apresentadas na literatura.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 14 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) determinadas para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO_2 para a mesma concentração inicial de SG antes do período de adsorção escura (C'_0) para diferentes concentrações de TiO_2.....</i>	<i>84</i>

<i>Tabela 15 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) determinados para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para diferentes concentrações de SG antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 16 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 9 minutos de reacção (χ_9) determinados para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para diferentes concentrações de ER antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 17 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) determinados para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para diferentes concentrações de CHR antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 18 – Constantes cinéticas (k_c) e constantes de equilíbrio de adsorção (K_c) obtidas para os corantes azóicos, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 19 – Constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) e percentagens de remoção de carbono orgânico total em experiências fotocatalíticas utilizando TiO₂ fresco (1) e recuperado (2) para soluções de corantes com $C_0 \approx 50$ mg/L.</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 20– Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e factores sinérgicos (R) calculados para as experiências de degradação fotocatalítica utilizando misturas de TiO₂ e de diferentes tipos de carvões activados (CA) para diferentes concentrações iniciais de corante SG antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.</i>	<i>109</i>
<i>Tabela 21 – Constantes aparentes de primeira ordem (k_{ap}) determinadas para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA para a mesma concentração inicial de SG antes do período de adsorção escura (C'_0) e de TiO₂, tendo-se variado a concentração de CA1 (C_{CA}).</i>	<i>112</i>

<i>Tabela 22 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 15 minutos após o início da irradiação (χ_{15}) para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA com diferentes concentrações iniciais de corante SG antes (C'_0) e depois (C_0) do período de adsorção escura.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 23 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 9 minutos após o início da irradiação (χ_9) para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA com diferentes concentrações iniciais de corante ER antes (C'_0) e depois (C_0) do período de adsorção escura.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 24 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 9 minutos após o início da irradiação (χ_{15}) para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA com diferentes concentrações iniciais de corante CHR antes (C'_0) e depois (C_0) do período de adsorção escura.....</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 25 – Constantes cinéticas (k_C) e constantes de equilíbrio de adsorção (K_C) obtidas para os corantes azóicos, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 26 – Rendimentos quânticos iniciais (Φ_0) para as reacções de degradação dos corantes SG, ER e CHR pelos processos de degradação fotoquímica directa e fotocatalíticos na presença de TiO₂ e de TiO₂-CA.</i>	<i>131</i>
<i>Tabela 27 – Características do efluente real tratado pelos processos de degradação fotoquímica e fotocatalítica.....</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 28 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k), remoção de cor aos 15 minutos de irradiação (X_{15}) e remoção do teor em carbono orgânico total obtidos para vários sistemas de degradação fotoquímica e fotocatalítica do efluente têxtil.</i>	<i>133</i>

Abreviaturas

Abs	Absorvância
A _{SP}	Área superficial do catalisador
AOP	Processos Avançados de Oxidação
BC	Banda da Condução
BV	Banda de Valência
CA	Carvão activado
CBO5	Carência Bioquímica de Oxigénio – 5 dias
CHR	Corante <i>Chromotrop 2R</i>
CQO	Carência Química de Oxigénio
DRIFTS	Espectro de Infravermelho por Transformadas de Fourier no modo de Reflectância Difusa
E _a	Energia de activação aparente
E _r	Energia de activação real
ER	Corante <i>Erionyl Red B</i>
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
N _A	Número de Avogadro
pzc	Ponto de carga zero
SC	Semicondutor
SG	Corante <i>Solophenyl Green BLE 155%</i>
SST	Sólidos Suspensos Totais
TOC	Carbono Orgânico Total
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

Símbolos

C_0	Concentração inicial de corante em solução
C'_0	Concentração inicial de corante antes do período de adsorção
C_e	Concentração de corante em equilíbrio na fase líquida
k_{ap}	Constante cinética aparente de primeira ordem para as reacções fotocatalíticas
k_{UV}	Constante cinética de primeira ordem para as reacções de fotólise directa
K	Constante de equilíbrio de adsorção
l	Percurso óptico
p_{O_2}	Pressão parcial de oxigénio em solução
q_e	Quantidade de corante adsorvida no catalisador
q_m	Capacidade máxima de adsorção do catalisador
r	Velocidade da reacção
R	Substrato orgânico
R	Factor sinérgico
t	Tempo de reacção

Letras Gregas

χ	Conversão de corante
ε	Constante de absorção molar
Φ	Rendimento quântico
ϕ	Fluxo fotónico
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência da radiação
θ	Fracção de cobertura da superfície do catalisador
$\theta_{máx}$	Fracção máxima de cobertura da superfície do catalisador
σ_0	Área média da secção recta das moléculas de corante

Prefácio

A presente tese encontra-se dividida em cinco capítulos principais organizados da forma a seguir descrita.

No capítulo introdutório é abordada a problemática ambiental associada à forte coloração dos efluentes gerados nos processos de tingimento de produtos têxteis, são identificados e caracterizados os corantes presentes nesse tipo de águas residuais e são apresentados os principais processos de tratamento de efluentes corados, dando-se uma maior ênfase aos processos de oxidação fotocatalíticos em fase heterogênea. São ainda apresentados os principais parâmetros que interferem no mecanismo e na cinética do processo fotocatalítico. Os objectivos do presente estudo são dados a conhecer na última secção do capítulo.

O segundo capítulo refere-se à metodologia utilizada nos estudos de degradação fotoquímica e fotocatalítica de soluções contendo corantes, fazendo-se referência às características dos corantes, catalisadores e reactor fotoquímico usados, bem como aos métodos e técnicas analíticas empregues.

Os resultados obtidos e sua discussão são apresentados num terceiro capítulo em que se abordam separadamente os três processos de descoloração estudados: degradação fotoquímica directa, degradação fotocatalítica na presença de dióxido de titânio e na presença de um catalisador bifásico de dióxido de titânio e carvão activado. É demonstrada a influência de vários parâmetros operatórios na cinética dos processos de degradação fotoassistida. A eficiência dos três processos é posteriormente comparada em termos das suas cinéticas, graus de mineralização atingidos e rendimentos quânticos. É ainda apresentado um estudo da aplicação destes processos fotoassistidos a um caso real de descoloração de um efluente têxtil.

Os quarto e quinto capítulos apresentados nesta dissertação referem-se, respectivamente, à apresentação das principais conclusões resultantes deste estudo e às referências bibliográficas utilizadas na sua execução.

1 Introdução

1.1 A Importância da água: a problemática ambiental

A protecção do ambiente e a correcção de disfunções ambientais são questões fundamentais para uma melhoria efectiva da qualidade de vida e para um desenvolvimento sustentado.

A água está presente em múltiplas actividades do Homem e, como tal, é utilizada para finalidades muito diversificadas, em que assumem maior importância o abastecimento doméstico e público, os usos agrícolas e industriais e a produção de energia eléctrica.

Até um passado recente, as necessidades de água cresceram acompanhando o lento aumento populacional. A era industrial trouxe a elevação do nível de vida e o rápido crescimento da população mundial. Algumas das utilizações, para além de exigirem grandes quantidades, contaminam fortemente a água impedindo que seja restituída ao meio natural sem o tratamento adequado, sob pena de ser nociva para o ambiente.

A indústria têxtil é um exemplo de sector industrial em que se utilizam grandes quantidades de água. Nos processos têxteis a água é utilizada sobretudo como solvente. A sua relativa abundância e o seu baixo custo fazem com que não se sinta ainda a necessidade de impor um limite no seu consumo, dificultando a adopção de medidas para o tratamento que visam a sua reutilização.

A adopção de uma regulamentação ambiental no que respeita ao consumo e descarga de águas contaminadas torna o estudo de novos processos de tratamento de águas residuais fortemente coradas uma necessidade cada vez mais urgente. Por outro lado, a possibilidade de reutilização do efluente tratado nos processos industriais tem de ser obrigatoriamente explorada, uma vez que permite a minimização do consumo de água, bem como a eliminação da descarga poluente.

A problemática da remoção de cor (e paralelamente da eliminação de alguma toxicidade) tem sido abordada com sucesso recorrendo aos processos avançados de oxidação. São sobretudo utilizados como tratamento terciário, ou integrados nos processos de tratamento, a par dos processos biológicos, constituindo uma boa alternativa no que diz respeito à degradação de matéria orgânica.

1.2 A indústria têxtil

A indústria têxtil é uma das mais antigas do mundo. Os tecidos mais antigos descobertos até aos nossos dias remontam ao século 5000 a.C., tendo sido encontrados em grutas egípcias. Em Portugal a indústria têxtil é das indústrias com maior tradição na estrutura económica. O início da industrialização e o surgimento das primeiras fábricas ocorreu nos finais do século XVIII, tendo-se afirmado desde logo como o maior sector da indústria em termos de emprego e de internacionalização. Desde então, a importância da indústria têxtil foi crescendo ao longo dos tempos, chegando a representar mais de 50% das exportações nacionais, no início do século XX.

A entrada de Portugal na EFTA (*European Free Trade Association*), na década de 60, marcou a abertura definitiva desta indústria para o exterior. Portugal tornou-se um dos maiores exportadores mundiais de têxteis e de vestuário, reconhecido pela sua excelente relação preço-qualidade [1].

Posteriormente, com o crescimento do sector algodoeiro nos distritos de Braga e Porto, desenvolveu-se uma actividade comercial considerável com as colónias tanto na aquisição de matérias-primas como no escoamento dos produtos acabados. Devido às mudanças políticas e sociais ocorridas no pós 25 de Abril de 1974, o eixo ultramarino decaiu ao mesmo tempo que o mercado europeu se tornou acessível por via da adesão de Portugal à então denominada Comunidade Económica Europeia, formalizada a 1 de Janeiro de 1986.

Nas décadas de 70 e 80, a indústria têxtil e do vestuário portuguesa beneficiou consideravelmente dos custos de mão-de-obra comparativamente mais baixos, da proximidade de localização geográfica e da afinidade cultural face aos meios de produção de outras partes da Europa onde a mão-de-obra era consideravelmente cara.

O sector têxtil e do vestuário assume uma elevada importância em Portugal pois representa cerca de 26% da produção da indústria transformadora, sendo 80% do seu produto dirigido para o exterior do espaço português. No *ranking* dos exportadores da União Europeia, Portugal assume uma posição relevante, principalmente tendo em conta a dimensão da economia portuguesa. Em 1998, Portugal era, entre os países da União Europeia, o sétimo maior exportador de vestuário e o segundo maior exportador de têxteis-lar.

1.2.1 A indústria têxtil na região norte de Portugal

A pequena dimensão da maioria das empresas têxteis portuguesas e a sua forte concentração geográfica na região norte do país (Figura 1), bem como a proliferação de formas implícitas de colaboração entre os agentes económicos locais levam a que se possa considerar que em Portugal existe, efectivamente, um *distrito industrial têxtil e do vestuário*.



Figura 1 – Distribuição geográfica da indústria têxtil e do vestuário portuguesa [2].

Do ponto de vista da concentração geográfica, 70% das empresas da indústria têxtil e do vestuário e 78% do emprego ligado a este sector encontram-se localizadas na região norte do país, onde representam 28,4% do número de empresas e 38,9% do emprego da indústria transformadora [3].

O território drenado pela bacia hidrográfica do rio Ave distribui-se pela jurisdição de 14 concelhos, dos distritos de Braga e Porto (Figura 2). O tecido sócio-económico da zona a montante da bacia hidrográfica (cerca de 20% da área total), que inclui os municípios de

Póvoa do Lanhoso, Vieira do Minho e Fafe, é marcado pela forte componente agrícola, pela população dispersa e por um sector secundário quase inexistente. Em contraste, nos restantes 80% da bacia hidrográfica, a densidade populacional é superior a 500 hab/Km², ocupando o sector têxtil um papel predominante na actividade económica.



Figura 2 – Concelhos de Braga e Porto na bacia hidrográfica do Ave.

A fortíssima concentração de tinturarias e outras indústrias poluentes no vale do Ave – municípios de Santo Tirso, Vila nova de Famalicão, Guimarães e Fafe – é a principal causadora da actual ruptura em termos ambientais e de qualidade de vida.

A ausência de tratamento dos efluentes faz-se sentir na qualidade da água do rio Ave e afluentes, fundamentalmente do Selho, do Vizela, do Pele e do Pelhe, apresentando-se imprópria pelo menos durante o período de estiagem, para a generalidade dos usos (abastecimento público, rega, recreio e suporte da vida aquática).

Os resíduos sólidos acumulados inadequadamente ou sem qualquer tratamento são também focos de poluição significativos. Estas circunstâncias, associadas a um balanço disponibilidade/necessidade negativo no Verão, mesmo em termos apenas quantitativos, evidenciaram o papel crítico das medidas de gestão de recursos hídricos no processo de desenvolvimento sustentável da região.

No sentido de solucionar ou melhorar esta situação foi criada em 1985 a Comissão de Gestão Integrada da Bacia Hidrográfica do Rio Ave, constituída por representantes de sete Ministérios e de outras tantas Autarquias. Esta comissão iniciou o "Plano de Gestão dos Recursos Hídricos da Bacia do Ave", que conduziu à solução regional para a "Zona Mais Poluída", traduzida pelo Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave (SIDVA), aprovado em 1990 e que se encontra em execução, tendo como objectivos a drenagem e tratamento conjunto da quase totalidade das águas residuais industriais e dos efluentes urbanos desta zona [2, 3].

1.3 Impacto da indústria têxtil no meio ambiente

As águas residuais provenientes da indústria têxtil, nomeadamente do sector do algodão e das fibras sintéticas, apresentam normalmente as seguintes características [4]:

- caudais e cargas poluentes muito variáveis ;
- contaminação predominantemente na forma solúvel, com baixos teores de sólidos em suspensão;
- coloração, carga orgânica elevada e pH na gama alcalina;
- baixos teores de nutrientes, em particular, azoto;
- ausência ou baixos teores de produtos tóxicos (aparecem, por vezes, Cu, Cr, Hg, compostos fenólicos, sulfuretos, etc.);
- ausência de microrganismos patogénicos e, nalguns casos, praticamente estéreis.

Em termos legais, a Portaria 423/97, de 25 de Junho estabelece as normas de descarga de águas residuais especificamente aplicáveis às unidades industriais do sector têxtil, excluindo o subsector dos lanifícios. Nesta portaria são definidos os limites admissíveis para os parâmetros de acidez (pH), carência bioquímica de oxigénio – 5 dias (CBO₅), carência química de oxigénio (CQO) e visibilidade de cor, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores admissíveis para alguns parâmetros analíticos de águas residuais provenientes do sector têxtil, excluindo o subsector dos lanifícios.

Parâmetro	Valor médio
pH	5,5 – 9
CBO ₅	100 mg/L O ₂
CQO	250 mg/L O ₂
Cor	Não visível na diluição 1:40

Para os restantes parâmetros como sólidos suspensos totais (SST), azoto amoniacal e nítrico, cloretos, cianetos, metais pesados, temperatura e condutividade são aplicáveis as normas gerais de descarga reguladas posteriormente no Decreto-Lei N° 236/98, de 1 de Agosto.

O grande volume de efluente industrial é gerado essencialmente nas tinturarias e estamparias. No entanto, na tecelagem, e mais concretamente no processo de encolagem (aplicação de uma goma e de um lubrificante à teia de modo a torná-la suficientemente resistente e, assim, poder suportar as tensões e fricções a ela aplicadas durante a tecelagem), é também gerado efluente, embora em menores quantidades.

Relativamente à descarga no meio hídrico ou no solo, e para os parâmetros de pH, CQO, CBO, cor, e em certos casos detergentes os valores excedem, geralmente, os previstos na lei [5].

Na Tabela 2 são referidos os valores médios para alguns parâmetros característicos dos efluentes gerados nas indústrias têxteis da região do vale do Ave.

Tabela 2 – Características médias de efluentes têxteis da bacia do Ave [4].

Parâmetro	Valor Médio
pH	10,1
SST (mg/L)	55
CQO (mg/L)	680
CBO ₅ (mg/L)	200
N amoniacal (mg/L)	10
N nítrico (mg/L)	100
P total (mg/L)	6,7

Nos processos têxteis a água é utilizada para conduzir substâncias à fibra têxtil (acção adutora) e para remover substâncias da mesma fibra (acção colectora), funcionando igualmente como agente de ligação entre produtos químicos e o substrato têxtil (acção mediadora).

As quantidades de água utilizadas em fábricas têxteis dependem simultaneamente da sua dimensão e dos processos têxteis nelas executados. Estudos indicam que o consumo específico de água de cada empresa (relação entre volume de água consumida e produção) situa-se entre cerca de 50 e 250 m³ por tonelada de produto têxtil processado [5].

1.3.1 Corantes utilizados na indústria têxtil

Os compostos aplicados nos processos húmidos têxteis são essencialmente corantes e produtos auxiliares e químicos, correspondendo esta última designação às inúmeras substâncias que contactam com a fibra para assistir no processo industrial e para conferir propriedades específicas ao produto. De entre esses compostos destacam-se os amaciadores, detergentes, molhantes, emulsificantes, sequestrantes, agentes de branqueamento, soda cáustica, ácidos e encolantes.

Os corantes são compostos que possuem na sua constituição um ou mais grupos cromóforos, que lhes conferem a propriedade da cor, e uma estrutura química base na qual se introduzem as características necessárias para poder transportar e ligar a molécula à fibra têxtil – natural ou sintética.

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas há indícios da sua utilização pelo homem desde os primórdios das civilizações. Até metade do século XIX só existiam pigmentos de origem natural, provenientes de plantas, insectos, moluscos e minerais, cujas formas de extracção e aplicação se revelavam processos difíceis e morosos. A grande revolução na história desses compostos ocorreu quando o químico William Perkin descobriu, em 1856, o primeiro corante sintético (malva), derivado do coque. Esta descoberta foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala.

O *Colour Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) regista actualmente mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Para atender a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes de produção pouco dispendiosa, com propriedades específicas, para que se obtenha uma boa fixação aos substratos têxteis.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou pelo seu método de aplicação. Contudo, é vulgar a utilização simultânea das terminologias consideradas pelos dois sistemas de classificação. Na Tabela 3 encontram-se referidos os principais tipos de corantes têxteis e a percentagem dos mesmos que permanecem no efluente gerado no processo de tingimento.

O campo de aplicação de um corante depende das interacções físicas e químicas entre este e a própria fibra têxtil. A estabilidade dos corantes usados no tingimento de fibras têxteis é uma questão de particular importância, uma vez que não só determina a qualidade do produto final (estabilidade à luz solar e às lavagens), como também se reflecte na quantidade de corantes que irão persistir no efluente gerado.

Tabela 3 – Principais tipos de corantes têxteis e sua presença nos efluentes têxteis [6].

Denominação do Corante	Características
Básicos	Também denominados catiónicos. São essencialmente hidrocloreto ou sais de bases orgânicas, usados no tingimento de fibras acrílicas. Permanecem no efluente final cerca de 2% da quantidade utilizada.
Ácidos	Sais de sódio, geralmente de ácidos sulfônicos mas, em alguns casos, de ácidos carboxílicos. Usados no tingimento de fibras proteicas e poliamídicas. A percentagem média que persiste no efluente é de 5%.
A mordente	Corantes com afinidade natural para as fibras; fixam-se às fibras previamente mordentadas com um óxido metálico. Usados no tingimento de lã e de poliamida.
Sulfurosos	Corantes orgânicos, contendo enxofre, usados no tingimento de fibras celulósicas.
Azóicos ou naftóis	Bases diazotadas acopladas a um componente previamente adsorvido.
De cuba	Insolúveis em água, podendo ser convertidos a compostos solúveis pela acção do hidróxido de sódio e de um agente redutor como o hidrossulfito de sódio.
Dispersos	Insolúveis em água, mantidos em suspensão com o auxílio de um adjuvante. Usados sobretudo em fibras sintéticas. O grau de fixação deste tipo de corantes é de cerca de 95%.
Reactivos	Podem entrar em combinação química com a celulose. Há também corantes reactivos para fibras proteicas. São os corantes que se encontram em maior concentração nos efluentes têxteis (30%).
Directos	Sais de sódio de ácidos sulfônicos. São maioritariamente compostos azóicos. Têm substantividade directa para a celulose. Após o processo de tingimento permanece no efluente final cerca de 10% deste tipo de corantes.
Pré-metalizados	Corantes ácidos que contêm na sua estrutura um metal, normalmente crómio.

1.3.2 A problemática da cor

Os principais veículos de introdução de corantes têxteis no meio ambiente são as águas residuais geradas nas indústrias produtoras e consumidoras deste tipo de compostos químicos.

No caso da indústria têxtil existe uma grande percentagem de corantes (entre 2 e 30 %, dependendo do tipo) que não são fixados pela fibra, permanecendo deste modo na água esgotada [5]. A sua concentração é menor do que a de muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas a sua cor é visível até baixas concentrações.

A qualidade dos corantes têxteis é avaliada pela sua estabilidade química e fotolítica. Uma das consequências dessa estabilidade traduz-se na sua difícil degradação por métodos convencionais de tratamento de efluentes fortemente corados. A sua baixa biodegradabilidade em condições aeróbias conduz muitas vezes ao prevalecimento destes poluentes no efluente tratado por processos biológicos convencionais. Deste modo, os corantes podem ser facilmente transferidos para o meio aquático receptor, a menos que se opte pelo tratamento por processos físicos e/ou químicos em instalações adequadas na própria indústria geradora de efluente ou por recurso a tratamento terciário na ETAR.

Para além do evidente impacto provocado pela coloração do meio aquático resultante da presença destes poluentes, existe um indesejável problema de saúde pública. Apenas uma pequena percentagem de corantes pode apresentar toxicidade aguda, conduzindo à morte imediata. Os riscos para a saúde humana variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante, se foi ingerido ou se houve sensibilização da pele e/ou das vias respiratórias. Alguns compostos não incorporados totalmente no tecido podem provocar dermatites, sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são asma e rinite alérgica. Esses riscos, no entanto, são diminutos se comparados aos danos provocados pela sua ingestão. É importante salientar que os riscos crónicos destes compostos químicos encontram-se relacionados com as etapas da sua biotransformação (rotas do metabolismo desses corantes nos organismos). Catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogénicas e/ou mutagénicas, como aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas, radicais activos, entre outras.

Por outro lado, a forte coloração dos recursos hídricos reduz a transparência da água e impede a penetração da luz solar, provocando uma redução da actividade fotossintética e distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias da fauna aquática. Os corantes podem permanecer em ambientes aquáticos durante cerca de 50 anos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu redor.

A actuação na origem, isto é, a produção de um efluente não corado parece ser a opção mais eficaz para a resolução deste problema ambiental, sendo para isso necessário um esforço não só ao nível da produção e utilização de corantes que consigam uma completa fixação no substrato, como também no desenvolvimento de novos processos e tecnologias têxteis que o permitam.

O tratamento dos efluentes gerados nas indústrias do sector têxtil, quer ao nível das próprias instalações, quer ao nível de estações de tratamento de águas residuais revela-se, no entanto, a opção mais imediata. A possibilidade de reutilização das águas tratadas nos próprios processos industriais que as geram tem vindo a ser considerada como uma mais valia, uma vez que permite em simultâneo uma minimização do consumo de água e a eliminação da descarga poluente.

1.4 Processos gerais para o tratamento de efluentes têxteis

A remoção dos corantes das águas residuais industriais constitui uma das maiores dificuldades ambientais enfrentadas actualmente pelo sector têxtil.

O problema é agravado pelo facto de que os corantes presentes nesses efluentes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, englobando diversas substâncias com grupos funcionais distintos, com diferente reactividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc. e que, por sua vez, requerem métodos específicos para a sua identificação, quantificação e degradação.

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos são também aplicáveis às águas residuais provenientes do sector têxtil. Estes consistem num tratamento preliminar, sobretudo de natureza física com vista à remoção de sólidos grosseiros, material inerte sedimentável, óleos e gorduras. Segue-se uma fase de tratamentos biológicos e químicos

com vista à remoção da matéria orgânica, esteja ela dissolvida ou em estado coloidal. O tratamento terciário de efluentes industriais consiste na utilização de processos que permitam a remoção de constituintes tais como detergentes, sais dissolvidos e cor.

No caso do sector têxtil, o principal objectivo do tratamento terciário consiste na descoloração do efluente gerado. No banho esgotado de tingimento surgem resíduos de corantes solúveis e insolúveis. Parte destes é retida nos tratamentos anteriores, mas permanece no efluente final uma cor mais ou menos forte, que pode ultrapassar as normas legais de descarga e/ou que impeça a reutilização da água tratada para várias finalidades. Deste modo, torna-se necessária a utilização de tecnologias que permitam a remoção dessa cor. Dessas tecnologias destacam-se as seguintes: oxidação com ozono, oxidação com reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), métodos de filtração por membranas, adsorção em carvão activado, permuta iónica, coagulação/floculação, métodos electroquímicos e fotocatalise.

O tratamento de efluentes têxteis deve garantir um efluente final dentro dos padrões previstos na legislação ambiental. A escolha do processo ou da sequência de processos de tratamento mais adequados para um determinado efluente depende de vários factores tais como a natureza dos seus constituintes e respectiva concentração, caudal a tratar e objectivo do tratamento, bem como dos custos envolvidos na instalação e operação do processo de tratamento.

Os efluentes têxteis apresentam uma composição diversificada devido aos vários tipos de corantes e produtos químicos utilizados, o que torna o seu tratamento um processo complexo. Sendo a cor a característica visual mais notória nos efluentes têxteis, a sua descoloração tem sido parte integral do processo de tratamento desses efluentes. A associação e integração de varias tecnologias para o tratamento deste tipo de águas residuais revela-se sempre uma boa opção.

A escolha do processo de tratamento deverá ser efectuada de acordo com as características do efluente a tratar, dependendo por isso de parâmetros bem definidos como seja o caudal, a carência química de oxigénio, a biodegradabilidade e o objectivo do seu tratamento.

O *caudal* a tratar é um parâmetro limitante no dimensionamento do módulo de tratamento e na própria selecção do processo de remoção de cor. Os efluentes das indústrias têxteis apresentam caudais variáveis, de acordo com a sua dimensão e com os processos que utiliza.

Para caudais elevados, a remoção de cor por tecnologias de adsorção torna-se inviável, uma vez que os adsorventes utilizados como o carvão activado, adsorventes inorgânicos, resinas de permuta iónica e bioadsorventes naturais e sintéticos, saturariam em muito pouco tempo obrigando à sua regeneração, o que tornaria o processo inviável. Adicionalmente, estas técnicas não permitem a eliminação definitiva dos corantes, uma vez que se limitam a concentrá-los numa outra fase que teria de ser objecto de um posterior tratamento.

Tecnologias que envolvem a adição de grandes quantidades de reagentes como a coagulação-floculação não são também adequadas, devido a questões económicas inerentes ao consumo de grandes quantidades de produtos químicos e a uma grande quantidade de lamas geradas que necessitam de tratamento específico e/ou posterior deposição em locais adequados.

É também de referir que os caudais dos efluentes têxteis numa dada empresa não apresentam valores constantes, sendo observadas variações mesmo ao longo do dia. Deste modo torna-se necessário recorrer a uma etapa de equalização, para que os processos de tratamento subsequentes não sejam afectados por variações bruscas nos caudais a serem tratados.

A *carência química de oxigénio* (CQO) do efluente encontra-se relacionada com a carga poluente nele existente, constituindo, deste modo, um parâmetro a ter em conta na selecção dos processos de tratamento. Nos efluentes provenientes da indústria têxtil, a carência química de oxigénio deve-se aos diversos tipos de compostos químicos utilizados nas várias etapas dos processos têxteis.

Para baixas concentrações de CQO (≤ 5 g/L), os processos avançados de oxidação (AOPs – *Advanced Oxidation Processes*) revelam-se uma boa opção na remoção de cor desse tipo de águas residuais. Acima dessa concentração, o consumo de reagentes como H_2O_2 , O_3 ou TiO_2 torna-se muito elevado, aumentando os custos de operação de uma forma incomportável. Os processos alternativos de tratamento de águas residuais com grandes

concentrações de carga poluente consistem na oxidação por via húmida e a incineração. Na Figura 3 a intensidade relativa da cor assinalada em cada um dos processos de tratamento é indicativa do nível de incidência da sua aplicação na gama de CQO correspondente.

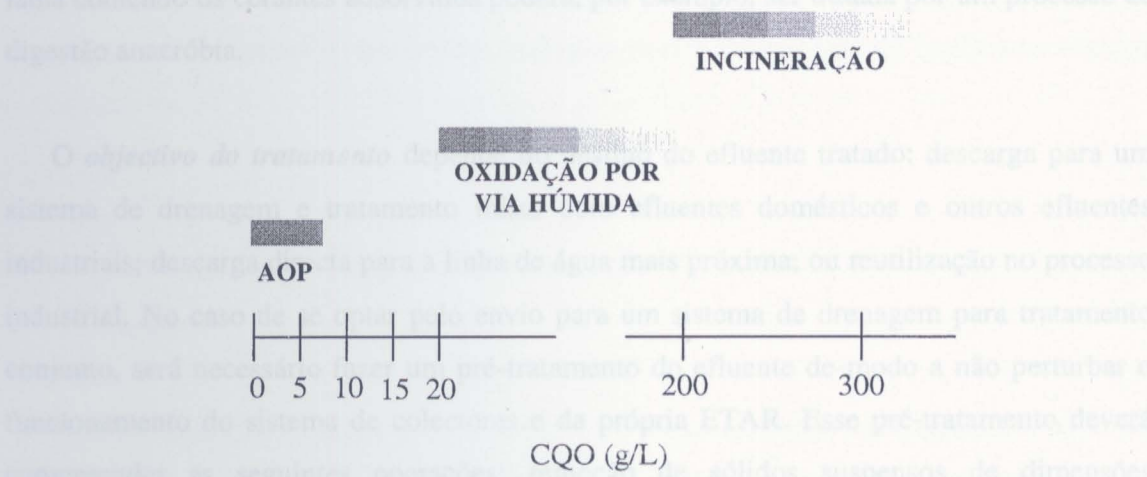


Figura 3 – Tratamento de efluentes líquidos de acordo com a concentração de CQO [7].

A *biodegradabilidade* dos compostos presentes nos efluentes condiciona igualmente a escolha dos processos de tratamento. A relativa estabilidade físico-química dos corantes têxteis e o seu baixo teor em matéria biodegradável conduzem a uma elevada resistência à sua degradação por meio de microrganismos.

O processo de tratamento por lamas activadas mostra-se ineficiente na degradação de grande parte dos corantes presentes em efluentes têxteis; a redução de cor resultante desse tipo de tratamento deve-se, sobretudo, à adsorção dos corantes na biomassa existente nos reactores biológicos.

A maioria dos corantes têxteis não é degradada por processos biológicos aeróbios convencionais, havendo no entanto estudos que revelam a sua eliminação por bactérias previamente adaptadas.

Alguns processos anaeróbios mostram uma maior eficácia na descoloração de efluentes têxteis. Contudo, e no caso dos corantes azóicos, a ocorrência de aminas aromáticas,

formadas por clivagem das ligações azo conduzem mesmo a um aumento de toxicidade do efluente [8].

A eficiência do tratamento biológico de efluentes têxteis pode ser melhorada por combinação com outros processos de tratamento. Após tratamento biológico aeróbio, a lama contendo os cerantes adsorvidos poderá, por exemplo, ser tratada por um processo de digestão anaeróbia.

O *objectivo do tratamento* depende do destino do efluente tratado: descarga para um sistema de drenagem e tratamento misto com efluentes domésticos e outros efluentes industriais; descarga directa para a linha de água mais próxima; ou reutilização no processo industrial. No caso de se optar pelo envio para um sistema de drenagem para tratamento conjunto, será necessário fazer um pré-tratamento do efluente de modo a não perturbar o funcionamento do sistema de colectores e da própria ETAR. Esse pré tratamento deverá compreender as seguintes operações: remoção de sólidos suspensos de dimensões consideráveis, equalização do caudal, manutenção do valor de pH entre valores aceitáveis (geralmente entre 6,5 e 9) e arrefecimento, se necessário.

Os *Processos Avançados de Oxidação Química* (AOPs) representam actualmente uma alternativa eficaz para o tratamento de águas residuais fortemente coradas. Estas tecnologias baseiam-se na formação de intermediários altamente reactivos que iniciam uma sequência de reacções, resultando na degradação de vários tipos de compostos orgânicos. De entre os AOPs destacam-se os processos de oxidação fotoquímica (UV/O₃, UV/H₂O₂), os processos fotocatalíticos (UV/TiO₂, Foto-Fenton) e processos de oxidação química (O₃, O₃/H₂O₂, Fenton).

Os processos avançados de oxidação química, embora através de diferentes sistemas reaccionais, são caracterizados pela produção do radical hidroxilo (HO[•]). Este radical é extremamente reactivo devido ao seu elevado poder oxidante ($E^0 = + 2,8 \text{ V}$), sendo capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos. O radical hidroxilo é também caracterizado por uma baixa selectividade, o que se torna uma vantagem na descontaminação de águas residuais.

Os processos de oxidação fotoquímica catalisados por partículas semicondutoras de dióxido de titânio têm vindo a ser aplicados em processos de tratamento de água para consumo humano e de águas residuais, revelando bons desempenhos na remoção de cor e na degradação de vários poluentes orgânicos e inorgânicos.

As potencialidades oferecidas pelos AOPs podem ainda ser exploradas através da sua integração em processos de tratamento biológico para a degradação de compostos tóxicos ou refractários.

1.5 Fotocatálise heterogénea na remoção de corantes têxteis em correntes aquosas

Num processo fotoquímico a luz é sempre um reagente, nunca um catalisador. No caso de um processo degradativo, usualmente estamos perante uma reacção de foto-oxidação devido à presença latente do oxigénio. O catalisador é normalmente um agente capaz de combinar eficientemente estes dois reagentes (luz e oxigénio) para promover a degradação de um terceiro reagente (o poluente). Este tipo de processos de oxidação faz parte dos referidos AOPs e dentro destes existem os habitualmente designados processos de fotocatalise heterogénea que devem ser entendidos sobretudo como processos de catálise heterogénea fotoassistidos. O interesse destes métodos é acrescido da possibilidade de ocorrerem à temperatura ambiente e à capacidade de permitir, em condições adequadas, a total mineralização do carbono orgânico a CO_2 .

1.5.1 Princípios da fotocatalise heterogénea

Nos processos fotocatalíticos em fase heterogénea são utilizados como catalisadores materiais semicondutores do tipo óxidos metálicos. Em geral, os sólidos que apresentam um gradiente energético inferior a 3 eV são considerados semicondutores.

Em processos fotocatalíticos envolvendo semicondutores a banda electrónica preenchida de maior energia e a banda livre de menor energia são particularmente importantes. A primeira designa-se por banda de valência (BV) e a segunda por banda de condução (BC), encontrando-se separadas por um gradiente de potencial. Quando uma partícula destes materiais é irradiada com luz de energia superior à do seu gradiente de potencial ocorre um processo de transferência electrónica da banda de valência para a banda de condução, resultando a formação de uma lacuna na banda de valência (h^+) [9]:



Em materiais condutores (metais), os pares electrão/lacuna recombina de imediato. Em semicondutores, uma parte desses electrões e lacunas fotogerados difundem-se para a superfície do catalisador, iniciando uma sequência de reacções químicas de oxidação-redução.

As consequentes reacções de oxidação resultam da transferência electrónica do solvente (H_2O) e do substrato (R) para o catalisador excitado onde reagem com as lacunas fotogeradas:



O radical hidroxilo reage com a maioria dos compostos orgânicos. Os radicais orgânicos livres ($R^{\bullet+}$) podem também reagir com o oxigénio molecular, desencadeando uma sequência de reacções de degradação oxidativa, que podem conduzir à completa mineralização do substrato [10].

A compensação electrónica do processo é atingida através da transferência de electrões da banda de condução do semiconductor para o oxigénio molecular.



Em simultâneo, e na ausência de doadores ou aceitadores de electrões, os electrões e lacunas possuem a capacidade de se recombinar, fazendo com que o processo fotocatalítico cesse.



O mecanismo geral do processo fotocatalítico heterogéneo encontra-se esquematizado na Figura 4.

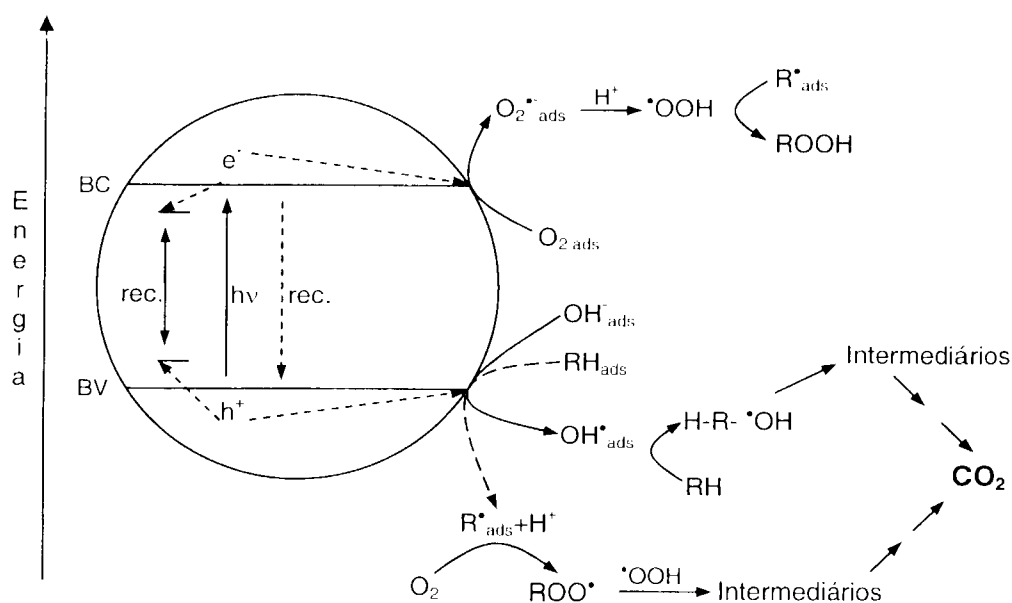


Figura 4 – Esquema geral do processo fotocatalítico.

De entre os processos fotocatalíticos heterogéneos usados no tratamento de águas contaminadas com diversos poluentes orgânicos, o processo de oxidação fotoquímica catalisada por partículas semicondutoras de dióxido de titânio (TiO_2) é o que apresenta um maior número de aplicações.

Para este catalisador, nos casos em que se utilizam fontes de radiação que emitem na região espectral do visível ($\lambda > 400$ nm), o mecanismo de activação fotocatalítica difere do que foi descrito anteriormente. Nessa gama de comprimentos de onda, o dióxido de titânio não absorve radiação, pelo que são as moléculas de corante adsorvidas à sua superfície que são activadas pela radiação incidente. Neste caso, o mecanismo de degradação fotocatalítica é descrito por:



O radical catião formado por oxidação do substrato ($R^{\bullet+}$) reage de imediato com radicais fortemente reactivos como o radical anião superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o radical hidrodioxilo ($HOO^{\bullet}$) ou o radical hidroxilo ($HO^{\bullet}$), conduzindo à sua mineralização [11].

1.5.2 Catalisadores utilizados em fotocatalise heterogénea

Vários catalisadores pertencentes à classe dos semicondutores (óxidos e sulfuretos) têm vindo a ser utilizados na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, nomeadamente TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , WO_3 , etc. Contudo, o dióxido de titânio é considerado o fotocatalisador de eleição para a degradação de poluentes orgânicos em águas residuais devido ao seu custo relativamente baixo, elevada estabilidade química e elevado poder oxidante [12].

O dióxido de titânio encontra-se disponível comercialmente sob duas formas cristalinas – anatase e rutilo. A forma rutilo apresenta uma densidade de $4,2 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a densidade da forma anatase é de $3,9 \text{ g/cm}^3$. Esta diferença deve-se às suas diferentes estruturas cristalinas (Figura 5).

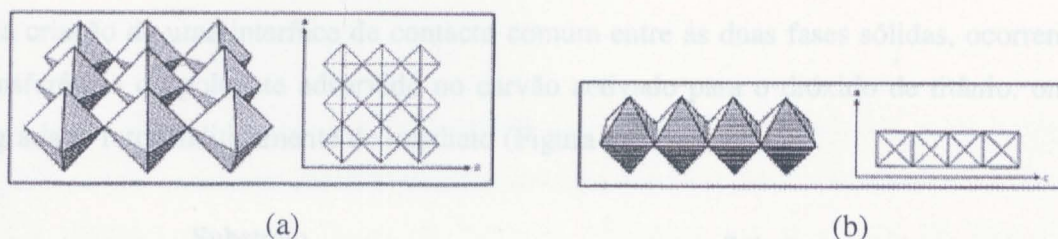


Figura 5 – Forma cristalina de TiO_2 , (a) anatase; (b) rutilo.

A forma rutilo possui uma maior capacidade de dispersão da luz, sendo também a conformação cristalina de TiO_2 mais estável. Contudo, é a forma anatase que demonstra uma maior eficiência fotocatalítica [13]. A sua formação é cineticamente favorecida por temperaturas baixas ($<600^\circ\text{C}$), que conduzem a uma maior área superficial e a uma maior densidade superficial dos sítios activos disponíveis para adsorção e reacção catalítica [9].

O dióxido de titânio pode ser utilizado em suspensão em reactores *batch* ou reactores contínuos de leito fluidizado, ou, alternativamente, pode ser imobilizado em suportes como esferas de vidro, *teflon* ou fibra de vidro [10]. De acordo com vários estudos, os processos em que se utilizam suspensões de TiO_2 têm demonstrado ser, até ao momento, os mais eficientes.

Contudo, à escala industrial, a utilização de suspensões de TiO_2 revela alguns problemas, principalmente no que diz respeito à sua separação e regeneração. Devido à reduzida dimensão das partículas do semiconductor (geralmente inferior a $0,5\ \mu\text{m}$), a separação por filtração torna-se um processo muito caro, o que inviabiliza a sua utilização. Nestes casos torna-se justificável a imobilização do catalisador nos suportes anteriormente referidos.

A eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio pode ser melhorada por: aumento da sua área superficial activa [14], adaptação das dimensões à escala nanoscópica [15-18] ou adição de materiais coadsorventes [19-24].

A adição de coadsorventes como sílica, alumina, zeólitos ou activado tem vindo a ser alvo de estudo por diversos investigadores. Porém, apenas se obtiveram resultados significativos com o uso em simultâneo de suspensões de TiO_2 e carvão activado. Aquando da utilização conjunta destes dois adsorventes é observado um efeito sinérgico provocado

pela criação de uma interface de contacto comum entre as duas fases sólidas, ocorrendo a transferência do poluente adsorvido no carvão activado para o dióxido de titânio, onde é degradado fotocataliticamente de imediato (Figura 6) [21-24].

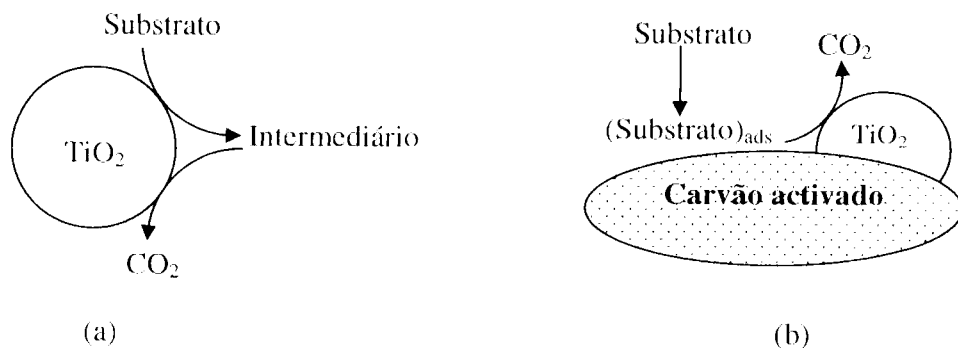


Figura 6 – Degradação fotocatalítica via TiO_2 (a) e via TiO_2 +Carvão activado (b).

O carvão activado reúne todas as características necessárias à sua utilização como co adsorvente: possui uma elevada área específica e uma boa capacidade de adsorver compostos orgânicos, para além de ser quimicamente inerte.

A utilização de materiais nanoestruturados como nanopartículas e nanotubos de TiO_2 conduz a um aumento significativo da actividade fotocatalítica do semiconductor, uma vez que a área superficial disponível para a ocorrência da reacção torna-se muito superior àquela que é conseguida através dos processos convencionais [15, 18].

1.6 Tecnologia fotoquímica

Para a obtenção de resultados significativos resultantes aplicação de processos de degradação fotoquímica e fotocatalítica de poluentes orgânicos, torna-se necessário adequar todas as condições experimentais (reactor, reagentes, condições oxidativas) ao sistema químico em estudo (corante, poluente tóxico) ou à aplicação (descarga, regeneração) com o objectivo de seleccionar o processo que melhor se adequa ao tipo de estudo ou de aplicação que vão integrar.

1.6.1 Fontes de radiação

A produção de radiação luminosa resulta da luminescência produzida pelas transições electrónicas de átomos ou moléculas excitados para o seu estado fundamental.

Os diversos tipos de fontes de radiação utilizados em processos de degradação fotoquímica distinguem-se principalmente pelos seus espectros de emissão, potência e geometria. As mais comuns são as lâmpadas de arco, lâmpadas incandescentes, lâmpadas fluorescentes e lasers.

As lâmpadas de arco contendo vapor de mercúrio constituem as fontes de radiação mais utilizadas nos processos fotoquímicos de degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa. Neste tipo de lâmpadas, os átomos de mercúrio são excitados por uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos, que por sua vez emitem radiação quando regressam ao seu estado fundamental.

A intensidade relativa das diferentes linhas de emissão depende da pressão do vapor de mercúrio no interior da lâmpada. Existem três principais tipos de lâmpadas de arco de mercúrio: de baixa, média e alta pressão.

Nas lâmpadas de arco de mercúrio de baixa pressão, a pressão de mercúrio situa-se entre 10^{-3} e cerca de 10 mm Hg. Estas lâmpadas emitem radiação predominantemente ao comprimento de onda de 253,7 nm, apresentando também uma linha de emissão a 189,9 nm. A emissão a 253,7 nm corresponde à linha de ressonância do mercúrio. A linha a 189,9 nm é também intensa, contudo, é fortemente absorvida pelo oxigénio, água ou pelo próprio material (normalmente quartzo) que envolve a lâmpada. Este tipo de lâmpadas opera a temperaturas próximas da temperatura ambiente, não necessitando de arrefecimento.

Nas lâmpadas de arco de mercúrio de média e alta pressão, as pressões de mercúrio variam desde 1 atm a aproximadamente 100 atm. A estes valores de pressão ocorre um fenómeno de autoabsorção, em que a linha de ressonância a 253,7 nm é absorvida pelos próprios átomos de mercúrio. Como resultado, a emissão a esse comprimento de onda aparece na forma de duas linhas separadas por uma zona escura estreita centrada no comprimento de onda original. Como a pressão e temperatura de operação destes tipos de fontes de radiação são mais elevadas que para o caso das lâmpadas de arco de mercúrio de

baixa pressão, os átomos de mercúrio são excitados a diferentes níveis energéticos, resultando várias linhas de emissão nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível [25].

No processo de selecção do tipo de fonte de radiação a utilizar num determinado processo de oxidação fotoquímica torna-se necessário considerar três aspectos fundamentais a seguir descritos.

Em primeiro lugar, para que a reacção fotoquímica ocorra, a radiação emitida pela lâmpada deve ser absorvida pelo material irradiado. Deste modo, a escolha da fonte de radiação revela-se dependente tanto do espectro de absorção electrónica do catalisador como do próprio substrato a degradar. Os diferentes tipos de fontes de radiação produzem linhas ou bandas de emissão em regiões espectrais distintas que vão do ultravioleta, ao visível e ao infravermelho.

A potência da lâmpada é o segundo critério importante neste processo de decisão. Esta característica determina o fluxo de fotões emitidos e, consequentemente, a velocidade de degradação do substrato. As fontes de radiação são classificadas comercialmente de acordo com a sua potência eléctrica, que não corresponde à sua potência radiante. Na realidade, uma grande parte da potência eléctrica é geralmente dissipada sob a forma de calor durante o seu funcionamento.

A configuração geométrica é o terceiro factor de decisão a ser considerado. Esta deve ser adequada à própria geometria do reaktor de que faz parte integrante [25].

A luz solar pode também ser utilizada como fonte de radiação na fotodegradação de poluentes orgânicos. Embora seja um tema amplamente estudado existem ainda poucas aplicações à escala industrial [26, 27]. Esta possibilidade torna-se uma vantagem a explorar, especialmente em países com elevado índice de exposição solar, como é o caso de Portugal. Portugal é um dos países da Europa com maior disponibilidade de radiação solar. Em termos de comparação, o número médio anual de horas de exposição solar em Portugal varia entre 2200 e 3000 e, por exemplo, na Alemanha varia entre 1200 e 1700 horas.

1.6.2 Reactores fotoquímicos

No projecto de um reactor fotoquímico há que ter em consideração aspectos fundamentais como a escolha do material que o constitui, a sua geometria e o sistema de controlo de temperatura e de segurança, quando necessário (os dispositivos de segurança normalmente só são utilizados em reactores à escala industrial).

A maioria dos reactores utilizados em estudos de degradação fotocatalítica de poluentes em solução aquosa consiste em reactores de imersão de vidro (Figura 7). Este tipo de equipamentos revela-se de fácil operação e economicamente atractivos, apresentando-se actualmente já muito difundidos mercado.

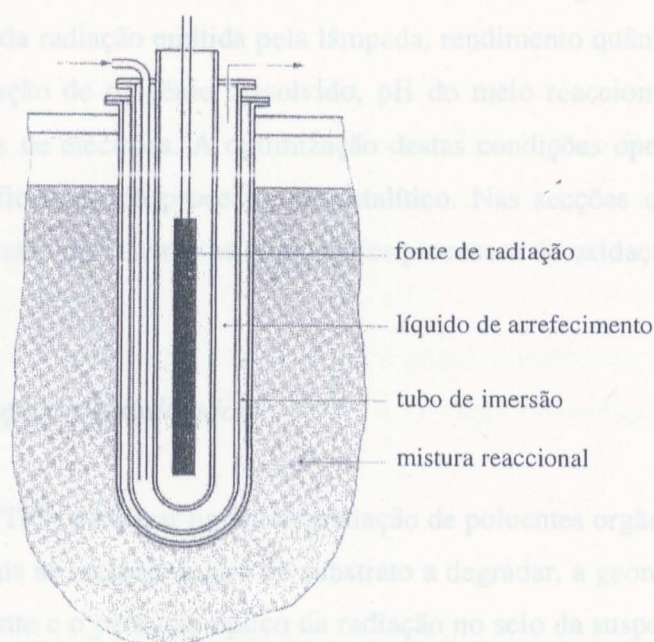


Figura 7 – Diagrama representativo de um reactor fotoquímico de imersão (adaptado da referência [25]).

Um factor a ter em conta na concepção de um fotoreactor tem a ver com o percurso entre uma camisa de quartzo que envolve a fonte de radiação e as paredes do reactor. A regra geralmente adoptada é que mais de 90% da radiação emitida deve ser absorvida pela mistura reaccional [7].

Actualmente têm vindo a ser efectuados estudos no sentido de desenvolver modelos de previsão da eficiência de degradação de corantes em reactores de diferentes geometrias e

condições de operação, utilizando a equação de projecto do reactor, combinada com a equação do perfil de distribuição da radiação no reactor e com as expressões empíricas de composição do corante [28].

1.7 Cinética dos processos de fotocatalise oxidativa

O comportamento cinético das reacções de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em solução aquosa varia de acordo com diferentes parâmetros operacionais como a concentração do catalisador, concentração inicial do substrato a degradar, fluxo radiante e comprimento de onda da radiação emitida pela lâmpada, rendimento quântico do processo, temperatura, concentração de oxigénio dissolvido, pH do meio reaccional e presença de substâncias aceitadoras de electrões. A optimização destas condições operacionais resulta na maximização da eficiência do processo fotocatalítico. Nas secções que se seguem é descrita a influência desses parâmetros na cinética dos processos de oxidação fotocatalítica.

1.7.1 Concentração de catalisador

A concentração de TiO_2 a utilizar na fotodegradação de poluentes orgânicos depende de vários factores nos quais se incluem o tipo de substrato a degradar, a geometria do reactor, o fluxo radiante incidente e o percurso óptico da radiação no seio da suspensão reaccional. Geralmente, as velocidades iniciais da reacção de degradação revelam-se proporcionais à concentração de fotocatalisador em suspensão até um determinado valor acima do qual não existe variação da velocidade inicial da reacção fotoquímica.

A relação linear inicial indica que a velocidade da reacção é proporcional à superfície de catalisador exposta, isto é, ao número total de centros activos presentes. À medida que a concentração de TiO_2 aumenta ocorre uma saturação progressiva da absorção fotónica para um determinado fluxo de radiação [29].

O valor da concentração de dióxido de titânio que maximiza a velocidade de reacção corresponde à quantidade máxima de partículas de catalisador que se encontra totalmente

exposta à radiação emitida pela lâmpada. Para concentrações superiores a esse valor, o aumento da opacidade da solução e a dispersão da radiação limitam a progressão fotónica. Por outro lado, o aumento da quantidade de partículas em suspensão eleva a probabilidade de ocorrer contacto entre as mesmas, conduzindo a uma diminuição da área superficial disponível para que ocorra a reacção. A consequente diminuição da concentração dos centros activos conduz a uma limitação da velocidade de formação de radicais hidroxilo, o que reduz a velocidade da reacção fotocatalítica [9, 30].

1.7.2 Concentração inicial do substrato

De acordo com um elevado número de estudos, a influência da concentração inicial de substrato na velocidade da reacção da degradação fotocatalítica da maioria dos compostos orgânicos é descrita por uma cinética de pseudo-primeira ordem, segundo um mecanismo de reacção à superfície do catalisador de Langmuir-Hinshelwood, o que confirma o carácter catalítico heterogéneo do sistema.

A velocidade das reacções fotocatalíticas (r) varia proporcionalmente com a fracção de cobertura da superfície do catalisador (θ), de acordo com a seguinte equação:

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1 + KC}\right) \quad (10)$$

em que k representa a constante cinética de pseudo-primeira ordem, C_0 a concentração do substrato e K a constante de equilíbrio de adsorção do substrato na superfície do catalisador. Por seu lado o valor de k refere-se a uma constante de velocidade aparente, já que depende da fonte de radiação e do campo radiante existente no interior do reactor fotoquímico [30].

Para a maioria dos processos de degradação fotocatalítica de corantes verifica-se que as velocidades iniciais de degradação variam inversamente com a concentração inicial de corante presente em solução. Este facto pode ser atribuído a um efeito de filtro interno, no caso de efluentes muito concentrados, provocado pela elevada quantidade de moléculas de

corante em solução, o que limita a progressão fotónica. Para concentrações elevadas de corante, existe uma quantidade significativa de radiação que é absorvida pelas moléculas de poluente e não pelo semiconductor, pelo que a eficiência catalítica da reacção diminui. Uma outra causa possível para este efeito deve-se à presença de compostos intermediários como aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos, resultantes da decomposição das moléculas de corante e que podem competir com estas para os centros activos das partículas de TiO_2 , inibindo deste modo a descoloração do efluente. Na presença de elevadas concentrações desses intermediários, resultantes de elevadas concentrações iniciais de corantes, esse efeito torna-se mais evidente.

Pode-se admitir que para soluções diluídas ($C < 10^{-3} \text{ M}$), o valor de KC é muito menor do que 1, sendo a reacção de primeira ordem aparente; para soluções muito concentradas ($C > 5 \times 10^{-3} \text{ M}$), o valor de KC é muito superior a 1, o que conduz a uma velocidade de reacção de ordem zero [9, 31].

1.7.3 Fluxo radiante

O fluxo radiante produzido por uma fonte de radiação encontra-se relacionado com a potência da lâmpada e a sua capacidade de emitir fotões. Em geral, um aumento no valor da intensidade de radiação conduz a uma melhoria na cinética do processo fotocatalítico traduzida por um aumento proporcional da velocidade de degradação do substrato. Este facto confirma a natureza foto-indutiva da etapa de activação fotónica do processo catalítico, com a participação das cargas eléctricas foto-induzidas (electrões e lacunas) no mecanismo da reacção [9].

Contudo, acima de um valor limite de potência radiante, verifica-se um abrandamento da tendência crescente da velocidade de degradação. Esse facto pode ser atribuído à recombinação dos pares electrão-lacuna gerados fonicamente a elevadas intensidades de radiação [30]. A elevadas potências de radiação a velocidade da reacção fotocatalítica torna-se independente do fluxo radiante, apresentando-se constante quando o limite de transferência de massa é atingido [9].

1.7.4 Comprimento de onda da radiação incidente

O espectro de absorção do catalisador determina a gama de comprimentos de onda activos para uma dada reacção. A intensidade da fonte de radiação aos comprimentos de onda de interesse condiciona a cinética do processo e a correspondente velocidade da reacção.

O dióxido de titânio absorve luz a comprimentos de onda inferiores a 400 nm. Para que este catalisador seja activado fonicamente é necessário que seja submetido a radiação cujo comprimento de onda esteja nessa gama. Deste modo, as partículas de catalisador apenas são activadas aquando da irradiação na região espectral do ultravioleta. A incorporação de iões metálicos na rede cristalina do TiO_2 permite expandir significativamente o espectro de absorção de radiação do semiconductor à região do visível, abrindo assim o alcance de aplicação [31]. As partículas de semiconductor podem ser dopadas com metais como Nd, Zn, Pt, Cr, Pd ou Fe. A eficiência fotocatalítica resultante dependerá da própria natureza iónica da espécie dopante e sua concentração, para além do método de preparação utilizado.

Para que se assegure a natureza catalítica heterogénea do processo, deve-se garantir que os compostos a degradar não absorvam preferencialmente a radiação destinada à activação do catalisador [9].

1.7.5 Rendimento quântico

O rendimento quântico de um processo fotoinduzido diz respeito à quantidade de energia radiante necessária para transformar uma determinada quantidade de substrato. Em termos práticos o rendimento quântico (Φ) de um processo fotofísico ou fotoquímico pode ser determinado pela razão entre o número de moléculas que reagem de acordo com esse processo e o número de fótons absorvidos pelo sistema durante o mesmo período.

O seu valor pode variar de acordo com a natureza do catalisador, as características da radiação (comprimento de onda de emissão e fluxo fotónico), as condições experimentais (concentrações, temperatura, etc.) e, especialmente, com a natureza da reacção considerada.

O conhecimento deste parâmetro revela-se fundamental, permitindo fazer uma comparação entre a actividade de diferentes catalisadores para a mesma reacção, estimar a praticabilidade relativa de diferentes reacções e calcular o rendimento energético do processo e o respectivo custo [9].

1.7.6 Temperatura

Devido à activação fotónica, os sistemas fotocatalíticos dispensam a activação térmica, operando à temperatura ambiente.

A energia de activação real (E_r) é nula, enquanto que a energia de activação aparente (E_a) é, na maioria das vezes, muito reduzida na gama de temperaturas de 20°C a 80°C. Contudo, a temperaturas muito baixas (entre -40°C e 0°C), a actividade diminui e a energia de activação aparente aumenta. O passo limitante torna-se então a dessorção do produto de reacção, e a energia de activação aparente tende para o valor do calor de adsorção do produto.

Quando a temperatura ultrapassa os 80°C e se aproxima do ponto de ebulição da água, a adsorção exotérmica do reagente é desfavorecida, tende a tornar-se a etapa limitante do processo, a actividade diminui e a energia de activação aparente torna-se negativa. Deste modo, a temperatura óptima situa-se geralmente entre 20 e 80°C.

A não necessidade de aquecimento torna-se um factor atractivo quando se opta por um processo fotocatalítico em meio aquoso, e em particular no tratamento de efluentes líquidos, uma vez que se evita o consumo de energia que seria necessário para uma activação térmica do sistema reaccional [9].

1.7.7 Presença de oxigénio dissolvido

Um dos problemas da utilização do dióxido de titânio como fotocatalisador consiste na possibilidade de ocorrência da recombinação do par electrão-lacuna formado a partir da irradiação das partículas de catalisador. Na ausência de uma espécie aceitadora dos electrões provenientes da banda de condução, a recombinação dos electrões com as lacunas formadas na banda de valência torna-se um processo extremamente eficiente, limitando, deste modo, o rendimento quântico do processo fotocatalítico.

A inibição deste processo de recombinação pode ser atingida através da adição à mistura reaccional de uma espécie aceitadora de electrões. Essa adição pode provocar alguns efeitos distintos como a produção de radicais hidroxilo e de outras espécies oxidantes, o aumento da velocidade de oxidação de compostos intermediários além de evitar a ocorrência de problemas causados pela baixa concentração de oxigénio no meio reaccional.

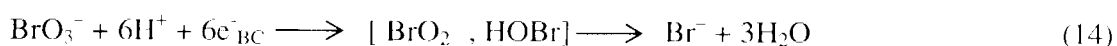
O oxigénio, na sua forma molecular ou como constituinte de outras espécies químicas, constitui o agente aceitador de electrões de eleição nos processos de fotocatalise heterogénica. O oxigénio molecular e o peróxido de hidrogénio são os agentes aceptadores de electrões normalmente usados nas reacções de oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos em meio aquoso. Estes compostos oxidantes mostram-se capazes de gerar radicais altamente reactivos como o radical anião superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e o radical hidroxilo, respectivamente, de acordo com as seguintes reacções químicas:



A adição destes oxidantes conduz a uma melhoria da eficiência do processo fotocatalítico, resultando um aumento da velocidade da reacção de degradação dos substratos orgânicos.

Em águas residuais com elevada carga poluente, em que o objectivo principal é a degradação dos compostos orgânicos, torna-se também possível a adição de iões

inorgânicos contendo oxigénio como agentes aceitadores de electrões. Os aniões bromato (BrO_3^-) e persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) podem actuar como aceitadores dos electrões da banda de condução do TiO_2 , promovendo o aumento da eficiência de degradação fotocatalítica da maioria dos compostos orgânicos [32, 33]. Estas espécies possuem a capacidade de gerar radicais reactivos, de acordo com:



e



Para reacções fotocatalíticas em fase líquida, torna-se difícil efectuar o estudo da influência da pressão de oxigénio dissolvido, dado que a reacção se dá em fase heterogénea.

Normalmente assume-se que o oxigénio adsorve no TiO_2 a partir da fase líquida, onde se encontra dissolvido segundo a lei de Henry. Se se alimentar O_2 continuamente, pode-se assumir que a sua presença à superfície do catalisador é constante, podendo o seu efeito ser integrado na constante de velocidade aparente:



$$r_A = -\frac{d[\text{R}]}{dt} = k\theta_R\theta_{\text{O}_2} = k_{\text{ap}}\theta_R \quad (18)$$

Na realidade, a constante cinética aparente é uma função do fluxo de fotões incidentes na matriz reaccional e da cobertura da superfície do catalisador pelo O_2 (θ_{O_2}).

1.7.8 *Influência do pH do meio reaccional*

As águas residuais provenientes da indústria têxtil apresentam uma variada gama de valores de pH devido à grande diversidade de produtos químicos presentes.

O pH do meio reaccional condiciona a cinética de formação dos radicais hidroxilo nos processos fotoquímicos, pelo que deve ser ajustado para valores apropriados [7]. Este parâmetro encontra-se relacionado não só com o estado de ionização dos reagentes e produtos como ácidos e aminas, mas também com o estado de ionização da superfície do catalisador [30].

O dióxido de titânio apresenta um potencial isoelétrico para um valor de pH de aproximadamente 6. Deste modo, para valores de pH inferiores, a superfície do semiconductor encontra-se carregada positivamente de acordo com o seguinte equilíbrio:



Para valores de pH superiores, a superfície das partículas de dióxido de titânio apresentam-se carregadas negativamente:



No caso de soluções aquosas contendo corantes aniónicos (como é o caso dos corantes em estudo), em meio ácido, a fotodegradação dos corantes é inibida pela elevada concentração de protões no meio reaccional, o que conduz a uma redução da eficiência de remoção do poluente. Além disso, em condições ácidas, as partículas de TiO_2 tendem a aglomerar-se o que conduz a uma redução da área superficial disponível para absorção da radiação incidente e adsorção dos poluentes [34].

Para valores elevados de pH, a grande concentração de iões HO^- neutraliza os produtos de reacção ácidos formados durante o processo fotocatalítico. Para além disso, um aumento do pH traduz-se numa redução da eficiência da fotodegradação devido ao efeito repulsivo entre as partículas de fotocatalisador e as moléculas de substrato, causado pela presença de cargas negativas à superfície do TiO_2 (no caso de corantes aniónicos) [32].

Na indústria têxtil, em particular na operação de tingimento de algodão com corantes reactivos, é utilizado hidróxido de sódio para correcção do pH, não sendo fixado totalmente no tecido [5]. A alcalinidade resultante pode levar à formação de carbonatos e bicarbonatos que possuem a capacidade de reagir com os radicais hidroxilo, diminuindo desta forma a eficiência fotocatalítica do processo uma vez que o radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ formado é muito menos reactivo do que o radical hidroxilo [7]:



1.8 Avaliação dos processos fotocatalíticos heterogéneos

O desempenho fotocatalítico de um sistema heterogéneo pode ser determinado em função dos diversos parâmetros que intervêm no processo.

O rendimento quântico ou a eficiência quântica representa o número de radicais produzidos na superfície do catalisador por cada fotão que é absorvido, ou seja, o número de moléculas degradadas por cada fotão. A obtenção deste parâmetro através de métodos experimentais revela-se um processo difícil, obrigando à utilização de métodos indirectos e, consequentemente, à introdução de erros. Um desses métodos consiste na utilização de uma molécula de prova capaz de admitir apenas um radical hidroxilo (como o metanol), depois do que a oxidação cessa completamente. Este critério tem vindo a ser extensivamente utilizado para caracterizar a actividade fotocatalítica de sistemas heterogéneos, não obstante do seu valor variar significativamente com aspectos relativos à própria configuração do reactor.

As constantes cinéticas aparentes consistem num outro meio de avaliar a eficiência de fotocatalisadores utilizados na degradação de compostos orgânicos, uma vez que a maioria das reacções seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem. Porém, e como já foi referido anteriormente, a cinética das reacções fotocatalíticas dependem de diversos factores como o fluxo radiante da lâmpada, da concentração de catalisador, entre outros, o que restringe a sua utilização como parâmetro universal. Um estudo recente debruçou-se sobre a determinação das constantes cinéticas intrínsecas para os fotocatalisadores a partir da sua

actividade aparente (constante cinética aparente) e do campo radiante no interior do reactor, através da medição dos fluxos fotónicos incidentes em diferentes zonas do reactor, permitindo deste modo eliminar o efeito da não-uniformidade do campo de radiação na determinação da actividade aparente do catalisador [35]. Esta abordagem torna-se importante uma vez que se conseguem obter informações úteis relativas às propriedades fotocatalíticas de diferentes semicondutores, permitindo efectuar um estudo comparativo.

1.9 Métodos de determinação analítica

A identificação de produtos intermediários das reacções fotocatalíticas, bem como o conhecimento das suas cinéticas de formação e de decomposição, são factores importantes para uma avaliação do grau de descoloração dos efluentes, determinação de subprodutos de degradação tóxicos formados ao longo das reacções de degradação, permitindo também estabelecer o mecanismo de degradação fotocatalítica desses compostos orgânicos.

As técnicas espectroscópicas têm vindo a ser utilizadas em inúmeros estudos de degradação fotocatalítica de poluentes, permitindo uma caracterização dos processos quer a nível de identificação de intermediários e produtos de degradação como a nível da quantificação.

A espectroscopia de UV-Vis é, sem dúvida, a técnica de eleição utilizada para o estudo cinético da degradação fotoquímica e fotocatalítica de corantes em solução aquosa. Como foi já referido, estes compostos possuem na sua constituição um grupo químico cromóforo, que lhes confere a propriedade da cor, e que permite a sua análise por esta técnica, baseando-se no decaimento da absorvância a um comprimento de onda fixo. Esta técnica pode também fornecer informação acerca da formação de produtos intermediários, através do surgimento de novas bandas de absorção.

A identificação de intermediários das reacções fotocatalíticas é normalmente efectuada com recurso a técnicas de cromatografia líquida (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) e gasosa (GC – *Gas Chromatography*), dependendo da volatilidade dos compostos a identificar, geralmente acopladas a um detector de espectrometria de massa (MS – *Mass Spectrometry*).

A espectroscopia de infravermelho permite a identificação das espécies adsorvidas à superfície do catalisador, bem como o conhecimento do modo como se adsorvem.

O infravermelho é uma técnica vocacionada para o estudo e caracterização de superfícies e das reacções que aí ocorrem. Antes do advento da espectrometria de *Fourier* a obtenção de espectros detalhados de compostos adsorvidos era algo complexa, mas durante a última década do século XX o desenvolvimento de variadas técnicas de amostragem em FTIR (*Fourier Transform Infrared*) permitiu enormes avanços neste campo. Uma das técnicas exploradas neste trabalho diz respeito às medidas de reflectância difusa (DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) que permitem analisar amostras sólidas de forma rápida e expedita. Esta técnica de amostragem não requer a preparação de pastilhas eliminando deste modo o processo moroso de preparação e prensagem, bem como permite uma análise mais rigorosa na ausência de distorções espectroscópicas derivadas de efeitos de “empacotamento” (gerados no processo de prensagem das pastilhas).

A determinação do grau de mineralização dos corantes presentes nos efluentes pode ser determinada com o auxílio à medição do teor em carbono orgânico total (TOC – *Total Organic Carbon*) e da carência química de oxigénio (CQO).

1.10 Outras aplicações

Os processos avançados de oxidação fotoquímica têm vindo a ser amplamente utilizados, não só no tratamento de efluentes como também de águas para abastecimento. Nas suas aplicações incluem-se a degradação de vários tipos de compostos orgânicos, nomeadamente pesticidas e herbicidas, corantes, compostos organoclorados, entre outros.

Vários compostos de natureza inorgânica e que apresentam características tóxicas são também passíveis de serem oxidados a compostos inofensivos ou menos tóxicos por processos avançados de oxidação fotoquímica utilizando o dióxido de titânio como fotocatalisador. Como exemplos podem ser consideradas as oxidações de nitritos a nitratos, de sulfuretos, sulfitos e tiosulfatos a sulfatos e de cianetos a isocianatos, azoto ou a nitratos.

1.11 Objectivos do trabalho apresentado

Os corantes têxteis são compostos de elevado impacto ambiental devido ao seu uso em massa, à sua baixa biodegradabilidade, à sua toxicidade e à sua reactividade latente, uma vez que possuem a capacidade de se transformar em compostos com características nocivas ao ser humano.

Os corantes azóicos constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe de corantes deve-se principalmente à relativa facilidade com que estes compostos são sintetizados. Os corantes azo compreendem cerca de metade dos corantes têxteis usados actualmente [36]. Este tipo de compostos caracterizam-se por serem refractários, resistindo à maior parte dos tratamentos convencionais, e pelo seu elevado nível de toxicidade, uma vez que possuem a capacidade de formar aminas aromáticas com características carcinogénicas e/ou mutagénicas.

O tratamento de efluentes têxteis pelos métodos convencionais como processos biológicos, físicos e químicos e suas combinações são bastante praticados, mas possuem vários inconvenientes, como por exemplo, a remoção inefficiente da cor e/ou formação de intermediários tóxicos.

Os Processos Avançados de Oxidação Química (AOPs - Advanced Oxidation Processes) são baseados principalmente na produção do radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), sendo capazes de mineralizar uma vasta gama de compostos orgânicos recalcitrantes. De entre os AOPs em fase heterogénica, a oxidação fotocatalítica via dióxido de titânio (TiO_2) demonstra ser uma alternativa promissora.

Um modo de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 consiste na adição dum co-adsorvente como o carvão activado.

No presente trabalho foi estudada a degradação dos corantes azóicos ***Solophenyl Green BLE 155%***, ***Erionyl Red B*** e ***Chromotrop 2R***, por três técnicas fotoquímicas: oxidação fotoquímica directa por radiação ultravioleta e oxidação fotocatalítica na presença de suspensões de dióxido de titânio e de um catalisador bifásico de TiO_2 e carvão activado.

2 Materiais e Métodos

2.1 Corantes

Como foi já referido, a classe dos corantes azóicos foi a escolhida para este estudo de degradação fotoquímica e fotocatalítica de soluções aquosas fortemente coradas. Consoante o número de ligações azo ($N=N$), estes corantes são classificados como *monoazo* (uma só ligação azo), *disazo* (se possuem duas), *trisazo* (quando contêm três) e *poliazo* quando contêm quatro ou mais grupos $N=N$, o que acontece em muito poucos casos. Os corantes podem também ser classificados tendo em conta o modo como são aplicados às fibras têxteis, de acordo com o *Colour Index (C.I.)*. Neste trabalho foi efectuado um estudo comparativo da degradação de três corantes azóicos sintéticos de classes químicas diferentes: *monoazo*, *disazo* e *trisazo*. Na Tabela 4 apresentam-se algumas características físico-químicas e espectroscópicas desses corantes.

Tabela 4 – Principais características dos corantes estudados.

Características	Corante		
	Solophenyl Green BLE 155% (SG)	Erionyl Red B (ER)	Chromotrop 2R (CHR)
Cor em solução aquosa	Verde	Vermelho	Vermelho
Classificação química	Trisazo	Disazo	Monoazo
Classificação quanto ao modo de aplicação	Directo	Ácido	Ácido
pH em solução aquosa	5,97	6,20	6,45
M (g/mol)	1338	478,46	468,39
$\lambda_{\max}$ (nm)	610	550	509
ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	27 563	10 000	24 147

2.1.1 Corante SG

O corante directo *Solophenyl Green BLE 155 %* (C.I. Direct Green 26, Ciba Portuguesa Lda.), designado daqui em diante por SG, é um pó verde-escuro e inodoro, apresentando na sua estrutura química três ligações N=N. O espectro de UV-Vis das soluções aquosas deste corante apresenta dois máximos de absorção: a 382 e a 610 nm (Figura 8). A sua cor resulta essencialmente da combinação destas duas absorções muito intensas complementares do amarelo e do azul, respectivamente. Este corante é utilizado na indústria têxtil no processo de tingimento de fibras celulósicas e de algodão, encontrando-se em elevadas concentrações nas águas residuais resultantes desse processo.

O corante SG pertence à classe dos corantes directos, uma vez que se fixa na fibra sem necessidade de mordente. Este tipo de corantes apresenta-se em solução com uma carga negativa conferida pela ionização dos grupos químicos aniónicos, presentes na estrutura da molécula, como é o caso do grupo sulfónico (SO_3^-). No caso do corante SG além desses grupos ainda estão se encontram presentes grupos carboxilo ($-\text{COOH}$, $\text{pK}_a \approx 4,2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$, $\text{pK}_a \approx 10,0$ ou em posição *orto* relativamente ao grupo $-\text{COOH}$, $\text{pK}_a \approx 13,4$) também potencialmente ionizáveis.

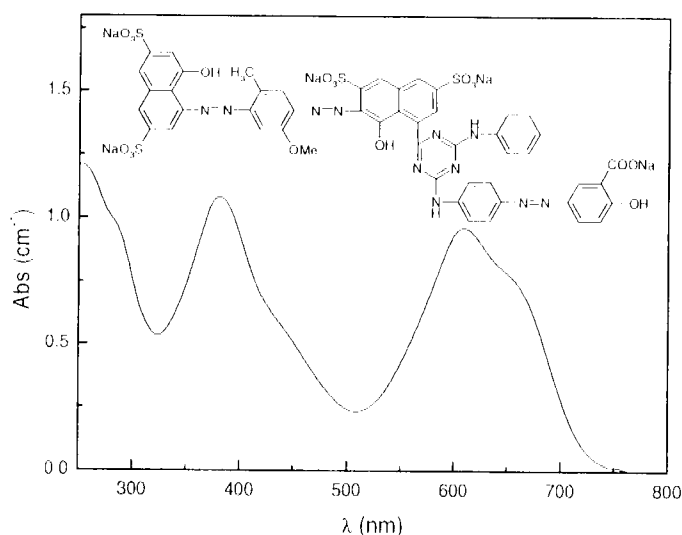


Figura 8 – Estrutura química e espectro de absorção no UV-Vis do corante SG.

2.1.2 Corante ER

O corante ácido **Erionyl Red B** (C.I. Acid Red 151, Ciba Portuguesa Lda.), designado neste estudo por ER, apresenta-se à temperatura ambiente sob a forma de um pó de tonalidade púrpura, apresentando em solução aquosa a cor vermelha. Este corante têxtil pertence à classe química dos corantes *disazo*, uma vez que apresenta na sua estrutura duas ligações N=N. O espectro de UV-Vis das soluções aquosas deste corante apresenta duas bandas de absorção máxima aos comprimentos de onda de 330 e 550 nm, respectivamente (Figura 9).

O corante ER pertence à classe dos corantes ácidos, caracterizados pelas suas propriedades aniónicas e por se ligarem a tecidos que possuem componentes com carga positiva. Desta forma, o mecanismo principal do processo de tingimento consiste na ligação iónica entre o corante e a fibra. Este tipo de corantes tem grande substantividade para lã e outras fibras proteicas.

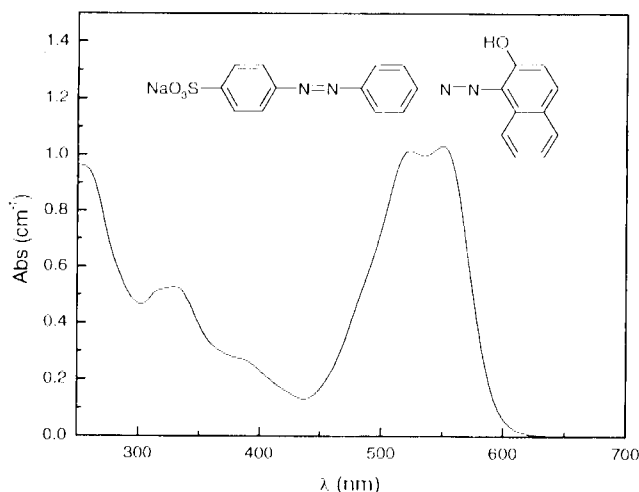


Figura 9 – Estrutura química e espectro de absorção no UV-Vis do corante Erionyl Red B.

Tal como no caso do corante SG, a carga negativa em solução é essencialmente conferida pela dissociação do único grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{Na}$) presente na molécula.

A contribuição do grupo hidroxilo é neste caso menor já que a sua ionização não é estabilizada por ressonância devida à presença do grupo azo na posição *orto*.

2.1.3 Corante CHR

O corante **Chromotrop 2R** (C.I. Acid Red 29, *Fluka*), designado por CHR, consiste à temperatura ambiente num pó acastanhado, apresentando na sua estrutura química um uma única ligação N=N. O seu espectro de absorção no UV-Vis apresenta quatro bandas de absorção: a 231 nm, 305 nm, 368 nm e 509 nm (Figura 10). A cor vermelha das soluções aquosas deve-se essencialmente à forte absorção a 509 nm.

Não sendo particularmente um corante têxtil, foi estudada a sua degradação como composto modelo devido à sua estrutura química, que muitas vezes é parte integrante de corantes têxteis com uma estrutura molecular mais complexa. Este corante ácido é utilizado principalmente como marcador biológico em estudos histológicos de tecidos animais. Como corante do grupo ácido, possui as características que foram já descritas para o caso do corante Erionyl Red B.

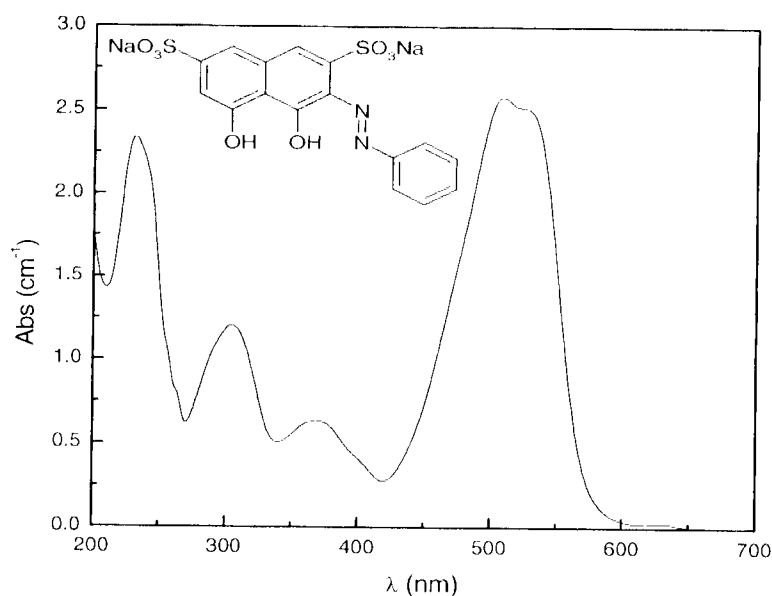


Figura 10 – Estrutura química e espectro de absorção no UV-Vis do corante Chromotrop 2R.

2.2 Sistemas catalíticos

Embora a experiência demonstre que a radiação ultravioleta é só por si capaz de promover a degradação oxidativa de águas contaminadas, observa-se que a sua eficiência está fortemente limitada a soluções pouco coradas. A eficiência do processo pode contudo ser aumentada na presença de semicondutores inorgânicos, que actuam como catalisadores de processos de degradação. Os fotocatalisadores heterogêneos do tipo semicondutor mais utilizados são o CdS, TiO₂, ZnO, ZnS, entre outros.

Nas experiências de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR utilizou-se TiO₂ como fotocatalisador. Este material foi usado pela primeira vez em fotocatalise em 1977 na degradação de cianeto e de sulfito em água [37, 38] e desde então tem vindo a aumentar o interesse na sua utilização em aplicações ambientais. A adição de um co-adsorvente como o carvão activado ao TiO₂ tem revelado resultados positivos na degradação de vários poluentes orgânicos em solução aquosa [19-21, 24, 39, 40]. Neste estudo foram testados vários tipos de carvões activados, com diferentes químicas superficiais, tendo sido estudado o seu efeito na degradação fotocatalítica dos três corantes azóicos por meio de radiação UV e de um catalisador bifásico de TiO₂ e carvão activado.

2.2.1 Dióxido de titânio

Em fotocatalise heterogênea, utilizam-se normalmente como catalisadores materiais semicondutores nos quais se destaca o dióxido de titânio devido à sua grande eficiência na degradação de vários tipos de compostos orgânicos. Este tipo de materiais possui uma estrutura sólida cristalina, apresentando uma condutividade eléctrica intermédia entre os materiais condutores e os isolantes. Quando estes materiais semicondutores se apresentam na sua forma cristalina, a banda na qual se dispõem os electrões designa-se banda de valência. Se se fornecer energia (calor ou luz) superior à energia da ligação covalente do cristal, os electrões da banda de valência são transferidos para uma banda de energia superior designada banda de condução, formando-se uma lacuna.

O dióxido de titânio é um semicondutor com um hiato entre a banda de valência e a banda de condução de aproximadamente 3,5 eV. Esta energia corresponde à energia de um fóton de comprimento de onda inferior a 400 nm, pelo que o TiO_2 no seu estado sólido apresenta uma forte absorção abaixo daquele valor (Figura 11).

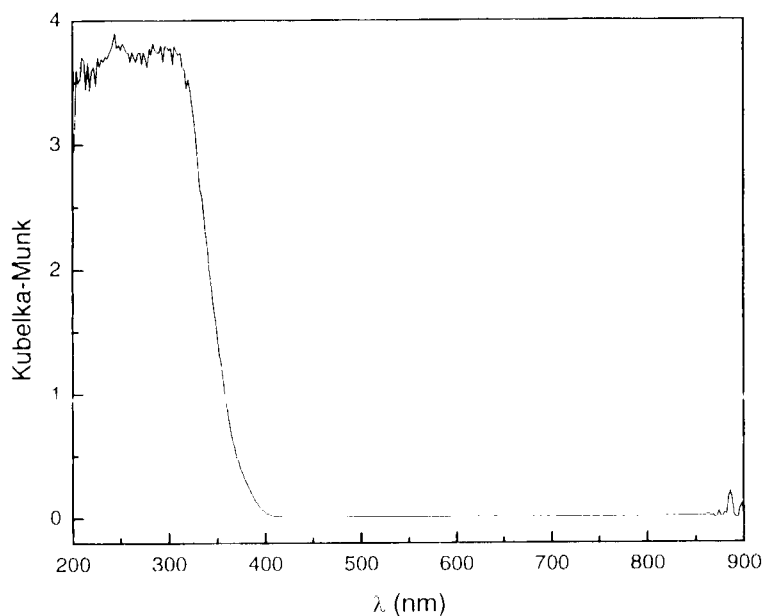


Figura 11 – Espectro de reflectância difusa no UV-Vis do dióxido de titânio Degussa P25 no estado sólido.

O dióxido de titânio tem vindo a ser extensivamente utilizado como fotocatalisador em aplicações ambientais. A sua foto-estabilidade, não-toxicidade, o seu custo reduzido e a sua insolubilidade em água sob a maioria das condições fazem deste material (especialmente na sua forma de anatase) o fotocatalisador de eleição na maioria dos processos de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos.

Nas experiências de degradação fotocatalítica dos corantes em estudo foi utilizado como catalisador o dióxido de titânio (Degussa P25) obtido da *Degussa Portuguesa*. As principais propriedades físico-químicas deste catalisador, indicadas pelo fornecedor, encontram-se listadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio utilizado.

Propriedades	TiO ₂ Degussa P25
Estado físico	Pó branco
Composição	≈80% anatase, ≈20% rutilo
Densidade (g cm ⁻³)	3.8
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	≈55
Dimensão média das partículas (nm)	30
pH em solução aquosa	3 – 4
Composição	
SiO ₂ (%)	<0,2
Al ₂ O ₃ (%)	<0,3
Fe ₂ O ₃ (%)	<0.01
TiO ₂ (%)	>97
HCl (%)	>0,3
Porosidade	Não-poroso

2.2.2 Carvão activado

Os carvões activados são materiais carbonáceos caracterizados principalmente pela sua estrutura porosa que lhes confere uma elevada área superficial, o que lhes permite adsorver eficazmente diversos tipos de substâncias. O carvão activado (CA) pode ser produzido a partir de vários tipos de matérias-primas nas quais se incluem a madeira, casca de coco, caroços de alguns frutos, carvão mineral, etc. A activação destes materiais pode ser feita por via química ou física. No processo de activação química, o agente activante, normalmente H₃PO₄, é adicionado ao material inicial antes de se proceder à sua carbonização a temperaturas elevadas (600 – 800°C). A activação física é feita a partir de um material pré-carbonizado, obtido a partir da decomposição térmica da matéria-prima a temperaturas de 600 – 800°C na presença controlada de oxigénio. A activação do carvão é realizada geralmente com vapor de água ou com CO₂ a 800 – 1100°C.

A química superficial de um carvão activado deve-se principalmente ao método de activação pelo qual foi produzido ou, numa fase posterior, ao tipo de tratamento químico

e/ou térmico administrado, conferindo-lhe vários tipos de grupos funcionais como grupos lactona, fenol, ácido carboxílico, carbonilo, éter, etc.

Nos processos de degradação fotocatalítica dos corantes azóicos por meio de radiação UV e de um catalisador misto de TiO_2 +CA foram utilizados três carvões activados comerciais da *NORIT Nederland B.V.* e vários carvões modificados obtidos a partir de um carvão comercial submetido a diferentes tratamentos oxidativos de modo a modificar a sua química superficial.

O carvão activado NORIT C GRAN (CA1), produzido por activação química com ácido fosfórico, apresenta-se originalmente sob a forma granular, possuindo uma grande capacidade de adsorção devido à sua estrutura macro/mesoporosa.

O carvão granular NORIT GAC 1240 PLUS (CA2) possui igualmente boa capacidade de adsorção e um elevado grau de pureza, sendo produzido por lavagem ácida e activação por vapor.

O carvão activado NORIT ROX 0.8 (CA3) encontra-se sob a forma de extrusados cilíndricos (0,8 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento) e é produzido, tal como no caso do carvão anterior, por lavagem ácida e activação por vapor. Este carvão foi submetido a diversos tipos de tratamentos de modo a se obterem materiais com diferentes químicas superficiais, mantendo as propriedades estruturais do carvão original. Todos os tratamentos foram efectuados sobre o carvão em forma de extrusados (não-moído).

A amostra CA4 foi preparada a partir da mistura de cerca de 1g do material original (CA3) com 25 mL de H_2O_2 10M à temperatura ambiente até degradação completa do peróxido de hidrogénio (quando já não se verifica a formação de bolhas de gás). A amostra foi então lavada com água destilada até se obter pH neutro, seca durante 24 h numa estufa a 110°C e armazenada num exsiccador até à sua utilização.

Na preparação dos carvões CA5 e CA6 foi utilizada uma montagem de extracção Soxhlet. Introduziu-se 200 mL de HNO_3 5M num balão de fundo redondo de 250 mL e aqueceu-se até à temperatura de ebulição numa manta de aquecimento. O Soxhlet (100 mL)

com cerca de 9 g de CA3 foi ligado a um balão de ebulição e ao condensador. O refluxo foi interrompido após um período de contacto de 3 horas. O carvão foi lavado com água destilada até pH neutro, seco numa estufa a 110°C durante 24 h e colocado num exsiccador para posterior utilização (CA5). Este tratamento foi repetido mantendo o refluxo por um tempo adicional de 3 h (o ácido foi mudado para evitar a degradação), resultando o carvão activado CA6.

Os carvões CA7 e CA8 foram preparados a partir de amostras do material CA5. Foram colocados 3 g do material inicial num reactor tubular de sílica, aquecidos a 700°C sob uma corrente gasosa de N₂ (50 mL/min) e mantidos a essa temperatura durante 1 hora. Após arrefecimento até à temperatura ambiente sob a mesma atmosfera, introduziu-se uma corrente de ar, tendo-se mantido estas condições durante 1 hora. Após este tratamento a amostra foi recolhida e armazenada num exsiccador (CA7). Na preparação do carvão CA8 foi repetido o procedimento descrito anteriormente com uma corrente de H₂ a 700°C em substituição da corrente de azoto.

A amostra de carvão CA9 foi obtida a partir do carvão activado CA5. O material inicial foi colocado num reactor tubular de sílica alimentado com uma corrente de N₂ (50 mL/min) e aquecido até 100°C a uma razão de 10°C/min. A temperatura final foi mantida durante 10 minutos. De seguida introduziu-se no reactor uma corrente de amónia a um caudal de 0,1 mL/min através de uma bomba peristáltica. A amostra foi então aquecida a 200 °C (10°C/min) e essa temperatura foi mantida durante 2,5 h. Após esta operação, o procedimento anteriormente descrito foi seguido na ordem inversa e procedeu-se à recolha da amostra, a qual foi lavada até pH neutro, seca numa estufa a 110°C e conservada num exsiccador (CA9).

Os métodos de preparação utilizados para todos os carvões activados utilizados nas reacções de degradação fotocatalítica dos corantes em estudo encontram-se sumariados na Tabela 6.

Todos os carvões foram moídos após os respectivos tratamentos, imediatamente antes da sua utilização nos ensaios de degradação fotocatalítica, de modo a que a dimensão média das partículas se situasse entre 0,1 e 0,2 mm.

Tabela 6 – Carvões activados utilizados nos ensaios de degradação fotocatalítica.

Amostra	Material inicial	Tratamento	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)
CA1	NORIT C GRAN	—	1400 *
CA2	NORIT GAC 1240 PLUS	—	1000 *
CA3	NORIT ROX 0.8	—	1100 *
CA4	CA3	Oxidação com H ₂ O ₂ 10M, temperatura ambiente	908 **
CA5	CA3	Oxidação com HNO ₃ 5M, temperatura de ebulição durante 3 h	893 **
CA6	CA5	Re-oxidação com HNO ₃ 5M, temperatura ambiente durante mais 3 h	833 **
CA7	CA5	Térmico em N ₂ a 700 °C durante 3 h	947 **
CA8	CA5	Térmico em H ₂ a 700 °C durante 3 h	987 **
CA9	CA5	Redução com amónia a 473 K	877 **

* Valor do fornecedor; ** Valor determinado com base em isotérmicas de adsorção em N₂ e cujo procedimento se encontra descrito na referência [41].

2.2.3 Catalisador bifásico

Os métodos mais utilizados para aumentar a fotoeficiência do dióxido de titânio consistem na deposição de metais nobres e na dopagem iónica, tal como foi já referido na parte introdutória deste trabalho. Uma terceira possibilidade consiste na adição de um co-adsorvente inorgânico como sílica, alumina, argilas ou carvão activado. Esta última

hipótese tem vindo a ser usada em estudos recentes de degradação de vários poluentes orgânicos.

A utilização conjunta de carvão activado e de TiO_2 demonstrou a sua eficiência na degradação de propizamida, diclorometano e propinaldeído (fase gasosa), em que o co-adsorvente foi utilizado como suporte para a fase fotocataliticamente activa (TiO_2) [22-24]. A possibilidade de utilização de suspensões dos dois materiais foi testada em reacções de degradação de compostos orgânicos modelo como o fenol, 4-clorofenol e 2,4 – D (2,4 – ácido diclorofenoxiacético) (herbicida), em que se observou igualmente um efeito benéfico na cinética de degradação fotocatalítica desses compostos [19-21]. A utilização das misturas dos materiais sólidos permite detectar o efeito sinérgico provocado pela adição de carvão activado a suspensões aquosas de TiO_2 , possibilitando a preservação do estado superficial de cada um dos constituintes.

Existe ainda a possibilidade de deposição de TiO_2 que pode ocorrer de diversas formas (deposição electroforética, impregnação de um precursor, etc.) em diferentes suportes (aço inoxidável, vidro, quartzo), o que pode conduzir a algumas modificações na sua estrutura que podem ser prejudiciais à actividade fotocatalítica. Essas mudanças devem-se sobretudo à possibilidade de contaminação com iões que penetram na sua estrutura no final do tratamento térmico necessário à estabilização do material.

No estudo de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR via UV/ TiO_2 -CA foram utilizadas misturas de dióxido de titânio e carvão activado em pó, cuja proporção foi optimizada com vista a maximizar a eficiência do processo fotocatalítico.

2.3 Ensaios experimentais

2.3.1 Reactor fotoquímico

As experiências de degradação dos corantes em estudo foram realizadas num reactor fotoquímico de imersão de vidro de 1 L de capacidade, carregado com 800 mL de solução/suspensão. O reactor encontra-se equipado com uma lâmpada de UV, localizada axialmente e suspensa por um tubo de imersão de quartzo (Figura 12).

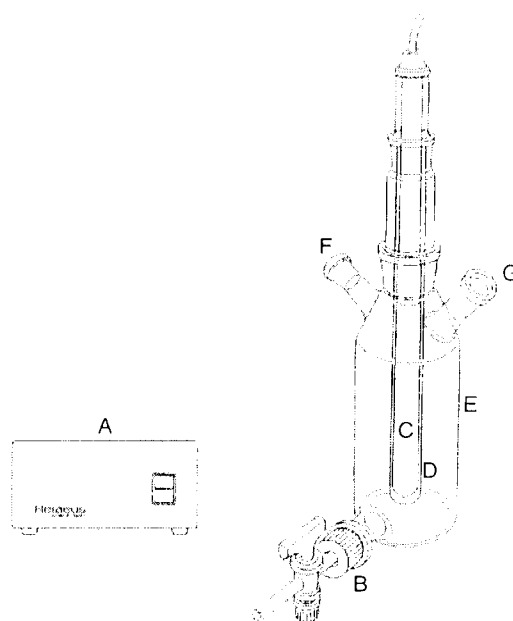


Figura 12 – Reactor fotoquímico utilizado nas experiências de degradação dos corantes em estudo: A – fonte de alimentação; B - válvula de amostragem; C – lâmpada de vapor de mercúrio; D – tubo de imersão de quartzo; E – reactor de vidro; F – abertura para recolha de amostras; G – abertura para alimentação de gases (figura adaptada do catálogo fornecido pelo fabricante).

A válvula representada na Figura 11B não foi utilizada para recolha de amostras, tendo sido removida e substituída por um septo vedante. A amostragem foi efectuada pela abertura lateral do reactor representada na Figura 11F através de um tubo de borracha acoplado a uma seringa de vidro.

A fonte de radiação consiste numa lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão *Heraeus* TNN 15/32 com uma linha de emissão a 253,7 nm (3W de fluxo radiante) com um comprimento de arco de 17 cm (Figura 13) [25].

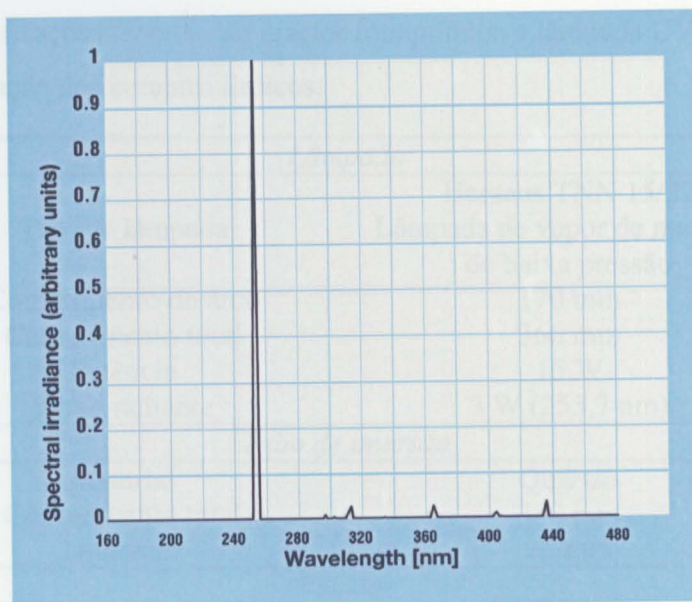


Figura 13 – Distribuição espectral relativa característica da emissão da lâmpada vapor de mercúrio de baixa pressão utilizada nas reacções de degradação dos corantes azóicos (informação fornecida pelo fabricante).

A disposição axial da lâmpada em relação ao reactor fotoquímico e a sua suspensão por meio do tubo de quartzo permitem que toda a radiação emitida seja transferida para o seio da solução, originando uma elevada eficiência de irradiação. A radiação não absorvida pelos componentes das soluções/suspensões aquosas é absorvida pelas paredes de vidro do reactor, protegendo deste modo o operador dos efeitos nocivos provocados por um contacto directo com radiação UV de elevada energia.

Na Tabela 7 são apresentadas algumas características técnicas do sistema fotoquímico utilizado nas experiências de degradação dos corantes SG, ER e CHR.

Tabela 7 – Especificações técnicas do reactor fotoquímico e lâmpada UV utilizados nos ensaios de degradação dos corantes azóicos.

<i>Lâmpada</i>	
Tipo de lâmpada	Heraeus TNN 15/32 Lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão
Comprimento do arco	170 mm
Comprimento total	366 mm
Potência	15 W
Fluxo radiante	3 W (253,7 nm)
<i>Tubo de imersão</i>	
Material	Quartzo
Comprimento total	380 mm
Diâmetro	25 mm
<i>Reactor</i>	
Material	Vidro
Diâmetro	90 mm
Volume	Aprox. 800 mL
<i>Balastro da lâmpada</i>	
Dimensões (L×W×H)	180×180×75 mm
Peso	1,7 kg

Durante a irradiação das soluções/suspensões foram mantidas em agitação contínua por meio de um dispositivo magnético. A intensidade da agitação foi tal que se garantiu a homogeneidade da mistura, não se observando a acumulação de filmes nas paredes do reactor. Os ensaios de degradação oxidativa foram efectuados, na sua maioria, em condições de arejamento natural, existindo, contudo, a possibilidade de fornecer ao sistema uma corrente contínua de oxigénio a diferentes pressões parciais através de um sistema de fornecimento de gases acoplado ao reactor.

O sistema de alimentação de gases consiste num tubo de vidro inserido numa das aberturas laterais do vaso do reactor (Figura 11G) na extremidade do qual se situa uma placa porosa que permite o borbulhamento da corrente gasosa na solução/suspensão reaccional. O caudal e composição da corrente gasosa foram regulados com recurso a um conjunto de dois rotâmetros previamente calibrados para cada um dos gases utilizados (oxigénio e hélio).

Na Figura 14 é mostrada uma fotografia do sistema reaccional utilizado nos ensaios de degradação fotoquímica e fotocatalítica dos corantes azóicos estudados.

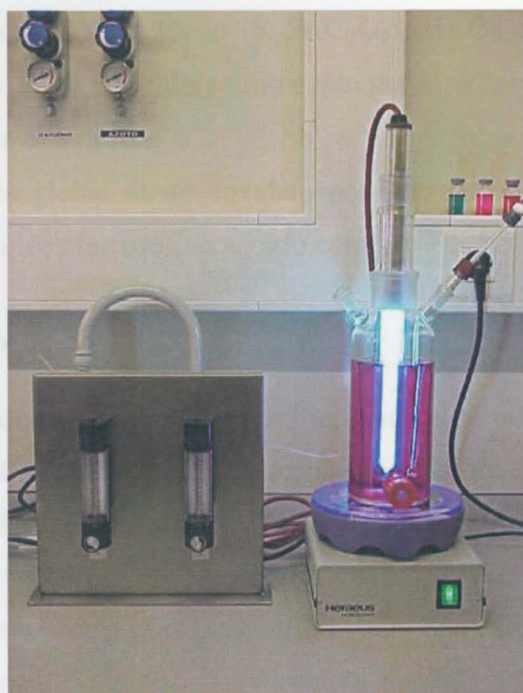


Figura 14 – Sistema reaccional utilizado nas reacções de degradação dos corantes estudados.

2.3.2 Actinometria da fonte luminosa

O conhecimento do rendimento quântico é fundamental para a avaliação da eficiência de um processo fotoquímico. Em termos cinéticos, o rendimento quântico inicial de um processo fotoinduzido (Φ_0) pode ser definido como a razão entre a velocidade inicial da reacção (r_0 – em moléculas ou moles por segundo) e o fluxo fotónico eficiente (ϕ , em Einstein por segundo – um Einstein corresponde a uma mole de fotões) [9], de acordo com:

$$\Phi_0 = \frac{r_0}{\phi} \quad (23)$$

A actinometria permite determinar o fluxo fotónico incidente para um sistema fotoquímico com uma geometria específica e com um domínio espectral bem definido.

A actinometria química é o método mais utilizado e baseia-se no comportamento de uma substância de referência (actinómetro) para o qual é conhecido o rendimento quântico.

A actinometria de ferrioxalato de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) constitui o método mais utilizado na determinação do fluxo fotónico fornecido por uma fonte de irradiação a emitir na região espectral do ultravioleta.

A reacção fotoquímica global do ferrioxalato por intermédio de luz UV consiste na redução dos iões férricos a iões ferrosos de acordo com:



O espectro dinâmico desta reacção é conhecido, tendo sido determinado com precisão por determinação do rendimento quântico de formação dos iões ferrosos por um método actinométrico absoluto a diferentes comprimentos de onda (Figura 15) [25].

Para uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão a emitir radiação monocromática a 253,7 nm, como é o caso da utilizada nos estudos de degradação dos corantes azóicos, o rendimento quântico de formação de Fe^{2+} a partir de ferrioxalato de potássio é de 1,25 [25].

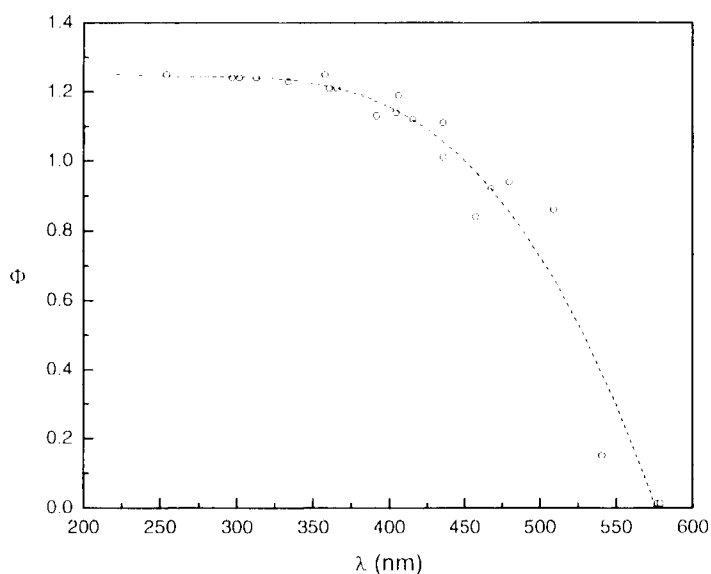


Figura 15 – Rendimentos quânticos de formação de iões Fe^{2+} a partir do ferrioxalato de potássio (adaptado da referência [25]).

A quantidade de íons ferrosos formados durante um determinado período de irradiação é determinada espectroscopicamente por medição da absorvância do complexo formado entre esses íons e a 1,10 - fenantrolina (Figura 16) ao comprimento de onda de 510 nm.

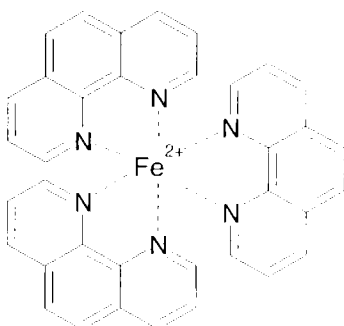


Figura 16 – Estrutura química do complexo formado entre os íons Fe^{2+} e a 1,10 - fenantrolina.

Este método analítico é muito sensível, uma vez que o coeficiente de absorção molar do complexo a 510 nm é de $11\,100\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

Foram preparados 50 mL de uma solução de ferrioxalato de potássio com uma concentração de $6 \times 10^{-3}\text{ M}$. Quando colocada numa cuvete de 1 cm esta solução absorve mais de 99% da radiação emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio. Num balão volumétrico de 50 mL dissolveu-se a massa apropriada de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (*Strem Chemicals*) em 40 mL de água destilada. Adicionou-se 5 mL de uma solução aquosa de H_2SO_4 1N (*Merck*) e perfez-se os 50 mL com água.

Foram colocados exactamente 3 mL (V_1) da solução anterior em duas células de quartzo de 1 cm de percurso óptico. Numa das cuvetes foi colocada uma barra de agitação magnética e procedeu-se à sua irradiação durante um período de 5 minutos. A outra célula de quartzo contendo a solução de ferrioxalato de potássio foi mantida ao abrigo da luz. A lâmpada foi ligada cerca de 15 minutos antes de se iniciar a irradiação da solução actinométrica para garantir um fluxo fotónico estável. Separadamente, colocaram-se em dois balões volumétricos de 25 mL (V_3), 2 mL de uma solução de 1,10 – fenantrolina (1 g/L) e 1 mL de uma solução tampão constituída por acetato de sódio (0,6 N) e ácido sulfúrico (0,36 N).

Após o período de irradiação foram retiradas duas alíquotas de 1 mL (V_2) de cada uma das cuvetes, as quais foram adicionadas aos balões contendo o agente complexante. À mistura resultante foi adicionada água destilada até se perfazer o volume V_3 .

Para assegurar a complexação completa, as soluções foram deixadas em repouso, resguardadas da luz, durante um período de uma hora, no final do qual foi medida a absorvância das amostras ao comprimento de onda de 510 nm.

O número de iões Fe^{2+} formados durante a irradiação da solução de ferrioxalato de potássio é dada por:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{N_A V_1 V_3 \Delta A_{510}}{10^3 V_2 l \epsilon_{510}} \quad (25)$$

em que N_A corresponde ao número de Avogadro, l é o percurso óptico (em cm), ΔA_{510} corresponde à diferença entre os valores de absorvância das soluções de ferrioxalato irradiada e não-irradiada ao comprimento de onda de 510 nm, ϵ_{510} é o coeficiente de absorção molar a 510 nm do complexo formado e V_1 , V_2 e V_3 correspondem aos volumes referidos no procedimento experimental expressos em cm^3 .

Através das leituras das absorvâncias a 510 nm e para um percurso óptico de 1 cm determinou-se o número de iões Fe^{2+} formados durante a irradiação da solução de ferrioxalato, que foi de $1,41 \times 10^{19}$. Deste modo tornou-se possível a determinação do fluxo fotónico emitido pela lâmpada de vapor de mercúrio a 253,7 nm através da expressão:

$$\Phi_0 = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Ac},\lambda} t} \quad (26)$$

em que $\Phi_{\text{Ac},\lambda}$ corresponde ao rendimento quântico de formação do ião Fe^{2+} ao comprimento de onda de 253,7 nm e t é o tempo de irradiação. Para o número de iões Fe^{2+} determinados anteriormente, para um valor conhecido de $\Phi_{\text{Ac},\lambda}$ de 1,25 e para um tempo de irradiação de 5 minutos, obteve-se um fluxo fotónico de $3,77 \times 10^{16}$ fotões/s. Integrando este resultado para as condições reais de operação, isto é, para um volume de solução reaccional de 800 mL e para um percurso óptico aproximado de 3 cm (correspondente à distância radial entre o tubo de imersão de quartzo e as paredes do reactor), obteve-se um valor para o fluxo

fotónico de cerca de $3,35 \times 10^{18}$ fotões/s. Este valor deve ser observado com alguma reserva, apesar de estar de acordo com o indicado pelo fornecedor e do tempo de utilização da lâmpada ser ainda reduzido face ao seu tempo de vida útil.

2.3.3 Degradação fotoquímica directa

As soluções aquosas dos corantes foram preparadas por dissolução de diferentes quantidades do corante sólido em água destilada de acordo com a concentração pretendida. A gama de concentrações iniciais das soluções aquosas dos corantes azóicos utilizadas nos estudos de degradação fotoquímica situou-se entre 5 e 50 mg/L. As soluções foram preparadas instantes antes de cada ensaio de degradação fotoquímica directa para garantir a inexistência de decomposição dos corantes por contacto com a luz ambiente.

Em todos os ensaios alimentou-se o reactor fotoquímico com um volume de 800 mL de solução aquosa de corante, iniciou-se a agitação magnética e por fim ligou-se a fonte de radiação e iniciou-se a contagem do tempo de reacção.

As amostras recolhidas a tempos controlados foram analisadas de imediato por espectrofotometria de UV-Vis. Para os ensaios correspondentes a uma concentração inicial de corante de 50 mg/L determinou-se a evolução da concentração em carbono orgânico total (TOC) ao longo do tempo de irradiação.

2.3.4 Degradação fotocatalítica

Nas experiências de degradação fotocatalítica dos corantes em estudo foram utilizadas suspensões de TiO_2 de concentração 1 g/L (valor obtido após optimização da dosagem de fotocatalisador). Antes de se iniciar a irradiação, as suspensões foram agitadas durante 30 min para que as partículas de TiO_2 adsorvessem os compostos orgânicos. Foram utilizadas concentrações iniciais de corante tais que permitissem obter concentrações entre 5 e 50 mg/L após o período de adsorção. Após esse período, e no instante imediatamente

antes de se ligar a fonte de radiação, foi recolhida uma amostra para determinar a concentração de corante em solução (não adsorvido). Foram recolhidas amostras a tempos de reacção controlados, as quais foram de imediato centrifugadas para separação dos sólidos em suspensão. As soluções sobrenadantes foram analisadas por espectrofotometria de UV-Vis, como se encontra descrito na secção 2.4.2.

Nos ensaios envolvendo catalisadores bifásicos ($\text{TiO}_2 + \text{CA}$), os carvões activados foram preparados como foi descrito anteriormente e moídos antes de serem utilizados, tendo sido adicionados às suspensões de TiO_2 . A razão mássica entre os dois componentes do catalisador bifásico foi optimizada, tendo-se mantido a concentração de TiO_2 em 1 g/L e variando a concentração de carvão activado em suspensão. As concentrações de carvão activado e de dióxido de titânio utilizadas foram de 0,2 g/L e 1 g/L, respectivamente. O procedimento experimental seguido foi semelhante ao adoptado no caso dos ensaios fotocatalíticos utilizando suspensões somente de TiO_2 . Em alguns casos a fase sólida recolhida ao longo das reacções de degradação dos corantes, constituída por catalisador e materiais adsorvidos, foi seca numa estufa a 110 °C e analisada por espectrofotometria de infravermelho.

Para os ensaios de degradação fotocatalítica de suspensões dos corantes azóicos com a uma concentração inicial de corante (C_0) de 50 mg/L foi determinado o TOC ao longo do tempo de reacção.

2.3.5 Determinação das isotérmicas se equilíbrio de adsorção dos corantes no TiO_2

Foram preparadas soluções aquosas dos corantes com concentrações de 1,0 mg/L, 2,5 mg/L, 7,5 mg/L, 10,0 mg/L e 25,0 mg/L, para as quais foram medidas as absorvâncias ao comprimento de onda adequado. Colocaram-se 100 mL de solução de cada concentração em erlenmeyers de 250 mL aos quais se adicionou 15,0 mg de TiO_2 . As suspensões resultantes foram mantidas ao abrigo da luz e agitadas num agitador mecânico horizontal em condições de pH natural e à temperatura ambiente durante 24 horas de modo a que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção. No final do período de adsorção as suspensões foram centrifugadas e foi medida a absorvância por espectrofotometria de UV-Vis. A quantidade

de corante adsorvido foi determinada com base na diferença entre a concentração inicial de corante nas soluções aquosas e a concentração de equilíbrio determinada no final do período de contacto entre o catalisador e o corante. As isotérmicas de equilíbrio foram obtidas por representação gráfica da quantidade de corante adsorvido em função da concentração de corante presente em solução no final do período de adsorção (em equilíbrio com a fase adsorvida).

2.3.6 Determinação do ponto isoeléctrico do Dióxido de Titânio Degussa P25

O ponto de carga zero do dióxido de titânio utilizado como fotocatalisador nos estudos de degradação fotocatalítica, isto é, o valor de pH para o qual a carga superficial do material é nula, foi determinado por recurso a uma titulação mássica [42]. Foram preparadas três soluções de NaNO_3 (0,01 M) com pH de 3, 6 e 11, respectivamente, ajustados com soluções de HNO_3 (0,1 M) e NaOH (0,1 M). Para cada pH inicial, foram colocados 50 mL de solução em sete matrizes aos quais foram adicionadas diferentes quantidades de dióxido de titânio de modo a que fosse variada a fracção mássica de catalisador (0%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5% e 10% em peso). O pH de equilíbrio foi registado após agitação das suspensões num agitador mecânico horizontal durante 24 horas à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$). Os valores de pH final obtidos para cada amostra foram representados graficamente em função da fracção mássica de catalisador presente nas suspensões. O ponto de carga zero foi determinado pelo valor assintótico de pH para o qual tendem as curvas obtidas para cada valor de pH inicial.

2.3.7 Recuperação e reutilização do dióxido de titânio

Após as reacções de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR em suspensões de dióxido de titânio, o fotocatalisador foi recuperado através da filtração das suspensões obtidas no final de cada reacção. No final de cada ensaio a amostra de TiO_2

obtida foi lavada com água destilada, filtrada de novo e seca numa estufa a 110 °C durante 24 horas. Após esse período, reuniram-se as amostras de catalisador obtidas em cada ensaio de degradação de cada corante (não se misturaram amostras obtidas de reacções de degradação de diferentes corantes), as quais foram moídas e lavadas com uma solução aquosa de etanol com o objectivo de se remover parte dos corantes ou produtos de reacção que ainda se encontrassem adsorvidos no material. No final desta operação, as amostras de TiO_2 resultantes foram de novo secas numa estufa a 110 °C durante 24 h, moídas e por fim utilizadas em reacções de degradação fotocatalítica dos respectivos corantes.

2.4 Métodos e técnicas analíticas

2.4.1 Reflectância difusa

A técnica de reflectância difusa tem vindo a ser muito utilizada para a caracterização de materiais sólidos, tendo como principal vantagem uma preparação simples das amostras (em alguns casos não é necessária qualquer preparação). Este tipo de análise torna-se possível para sólidos que exibem reflectância difusa, isto é, que possuem a capacidade de dispersar a radiação incidente em todas as direcções. A radiação quantificada corresponde à que penetra na amostra e interage com esta, reflectindo-se e difundindo-se em todas as direcções.

Esta técnica analítica pode ser utilizada para determinações em nas várias regiões espectrais, do infravermelho ao ultravioleta-visível. Quando aplicada à espectrofotometria de infravermelho a técnica toma a designação *DRIFT* (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*).

O espectro de reflectância difusa é obtido através da razão entre a luz dispersa por uma amostra de espessura reduzida e por um material de referência que não absorve qualquer radiação. Em espectrofotometria de UV-Vis é normalmente utilizado sulfato de bário como material de referência, enquanto que na região do infravermelho, o brometo de potássio é o

material de eleição. Os resultados obtidos são afectados pela dimensão das partículas a analisar, pelo seu empacotamento e pela diluição da amostra, quando necessário.

A determinação do espectro de reflectância difusa de um sólido é efectuada com base na teoria de Kubelka-Munk. A amostra e a referência são irradiadas por um feixe que penetra até uma determinada profundidade, a partir da qual não existe alteração do sinal gerado. Quando essa espessura é atingida diz-se que a medição foi feita à profundidade infinita. O sinal registado refere-se à razão entre a reflectância difusa da amostra em relação à referência utilizada e é dada por R_{∞} . A quantificação do sinal é feita em termos da função de Kubelka-Munk de acordo com:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (27)$$

em que k corresponde ao coeficiente de absorção e s ao coeficiente de dispersão da radiação.

A teoria de Kubelka-Munk pressupõe uma relação linear entre a função de Kubelka-Munk e a concentração de sólido (para concentrações diluídas), o que permite proceder a uma análise quantitativa.

2.4.2 Espectrofotometria de UV-Vis

Os espectros de UV-Vis das amostras líquidas recolhidas ao longo das reacções de degradação fotoquímica e fotocatalítica dos corantes estudados foram obtidos num espectrofotómetro de UV-Vis JASCO V-560, equipado com um duplo monocromador e um sistema óptico de feixe duplo. Foram obtidos os espectros completos (200 nm – 900 nm) de cada amostra e foram registados os valores de absorvância ao comprimento de onda seleccionado. Efectuaram-se três leituras para cada amostra, tendo-se considerado o valor médio como o valor real da absorvância.

Os espectros de UV-Vis no modo de reflectância difusa dos materiais sólidos (em forma de pó) foram obtidos no mesmo espectrofotómetro equipado com um acessório constituído por uma esfera de integração (JASCO ISV-469). Os materiais sólidos não foram diluídos em qualquer matriz para evitar uma diminuição da absorvância. Esta técnica tem vindo a ser muito utilizada em estudos de vários materiais sólidos, nomeadamente óxidos metálicos [43-45], como é o caso do TiO_2 , permitindo determinar a alteração das suas propriedades na região espectral do UV-Vis devido à presença de materiais adsorvidos. Os espectros de reflectância foram obtidos utilizando o sulfato de bário como material de referência tendo sido convertidos para unidades equivalentes de Kubelka-Munk através do *software* de tratamento de dados fornecido com o equipamento.

2.4.3 Espectrofotometria de infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformadas de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra*) das amostras sólidas foram obtidos num espectrofotómetro de infravermelho Nicolet 510P, equipado com um divisor de feixe para a zona do infravermelho-médio e um DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate Detector*) com janelas de KBr equipadas com um colector especial de feixe (COLLECTOR da Spectra Tech), fixado numa placa para obtenção de condições experimentais consistentes. O equipamento usado foi continuamente purgado com ar seco, que passava por um filtro (Balston FT-IR Purge Gas Generator) para remoção parcial de CO_2 e humidade. As amostras moídas foram colocadas num porta-amostras adequado, tendo-se obtido os espectros à temperatura ambiente. Foram efectuados 256 varrimentos para cada espectro com uma resolução de 4 cm^{-1} . Os interferogramas foram convertidos pelo *software* do equipamento para unidades de absorção equivalentes na escala de Kubelka-Munk.

2.4.4 Determinação do teor em carbono orgânico total

A determinação do grau de mineralização atingido através das reacções de degradação fotoquímica e fotocatalítica dos corantes em estudo foi seguida através da medição da concentração em carbono orgânico total (TOC – *Total Organic Carbon*) ao longo das reacções num aparelho *Shimadzu* TOC-5000 (Total Organic Carbon Analyzer). Neste tipo de determinação, a amostra é injectada numa fornalha onde a água é evaporada e a amostra é cataliticamente queimada a dióxido de carbono a uma temperatura de 700 °C num leito de platina. Após essa etapa, o CO₂ é transportado por uma corrente de oxigénio até a um analisador de infravermelho que determina a concentração de dióxido de carbono presente, que se encontra correlacionada com a concentração total de carbono existente na amostra. Numa segunda fase, a amostra é injectada no aparelho, onde é oxidada com ácido fosfórico, permitindo a conversão dos carbonatos e bicarbonatos em CO₂, que é posteriormente quantificado por infravermelho. Esta última quantificação corresponde à concentração de carbono inorgânico presente na amostra. A concentração em carbono orgânico total é obtida através da diferença entre a concentração de carbono total e a concentração de carbono inorgânico.

Nas determinações de TOC foram recolhidas amostras de 10 mL da solução reaccional ao longo das reacções de degradação, as quais foram centrifugadas (quando necessário) e injectadas no analisador.

3 Resultados e Discussão

3.1 Degradação fotoquímica directa

A degradação dos corantes azóicos SG, ER e CHR por fotólise directa foi estudada na presença exclusiva de radiação ultravioleta de forma a ser possível obter informação importante sobre o processo fotoquímico de descoloração das soluções aquosas contendo os corantes em estudo. Foram realizados vários ensaios experimentais de degradação fotoquímica directa em que o parâmetro alterado foi a concentração inicial de corante, tendo em vista a determinação da cinética das reacções de degradação dos corantes. As concentrações iniciais das soluções aquosas dos corantes foram variadas entre 5 e 50 mg/L.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em condições de fluxo radiante constante e sob agitação magnética permanente das soluções reaccionais. A perda de cor das soluções aquosas foi determinada por espectrofotometria de UV-Vis através do decaimento da absorvância a um comprimento de onda fixo.

A radiação ultravioleta constitui por si só um agente oxidante poderoso, com um potencial de oxidação que normalmente é suficiente para interagir com a estrutura electrónica da matéria (um fotão emitido a 253,7 nm possui uma energia de cerca de 4,89 eV).

A degradação de poluentes orgânicos por fotólise directa é normalmente iniciada a partir de um estado electronicamente excitado (Eq. (28)) a partir do qual a molécula pode sofrer uma cisão homolítica das ligações, desencadeando um conjunto de reacções até à formação dos produtos finais de degradação. Essas reacções em cadeia ocorrem com participação, ou não, de oxigénio molecular (Eq. (29)). Na presença de oxigénio pode ter lugar um processo de transferência electrónica para a molécula de O₂ (Eq. (30)).





O radical anião superóxido ($O_2^{\bullet-}$) formado é capaz de degradar compostos moleculares de estrutura aromática a produtos de baixo peso molecular.

Embora a emissão de uma lâmpada de Hg a 253,7 nm não se revele muito eficiente na remoção de compostos orgânicos de estrutura simples em água, compostos aromáticos substituídos, com uma estrutura mais complexa e com um espectro de absorção de radiação mais favorável, conseguem ser degradados de uma forma mais eficiente [10].

Os resultados obtidos experimentalmente revelam que as cinéticas de degradação fotoquímica directa dos corantes SG, ER e CHR seguem, com boa aproximação, um modelo homogêneo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante. Considerando que a radiação UV é o único agente responsável pela descoloração da solução e que a etapa limitante do processo é a cisão da molécula do composto inicial, a equação cinética que descreve o processo é:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{UV} C \quad (31)$$

em que k_{UV} corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem e C à concentração de corante em cada momento para $t > 0$.

A integração da equação (31), considerando que para o instante inicial ($t=0$), $C=C_0$, conduz à expressão:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{UV} \cdot t \quad (32)$$

A representação gráfica do primeiro termo da equação anterior em ordem ao tempo de reacção, conduz a uma função linear cujo declive corresponde a k_{UV} .

3.1.1 Ensaios de degradação do corante SG

A perda de cor das soluções aquosas do corante trisazo SG pode ser confirmada pela observação do espectro de absorção electrónica no UV-Vis obtido para vários tempos de irradiação e no qual se observa o abatimento das bandas correspondentes aos grupos cromóforos. No final do período de irradiação verificou-se o desaparecimento da banda de absorção característica a 610 nm, na zona espectral do visível, correspondente à coloração verde das soluções aquosas deste corante.

No final dos ensaios de degradação fotoquímica a remoção de cor foi de praticamente 100%, verificando-se apenas uma absorção residual na zona do ultravioleta, como se pode confirmar por observação do espectro apresentado na Figura 17.

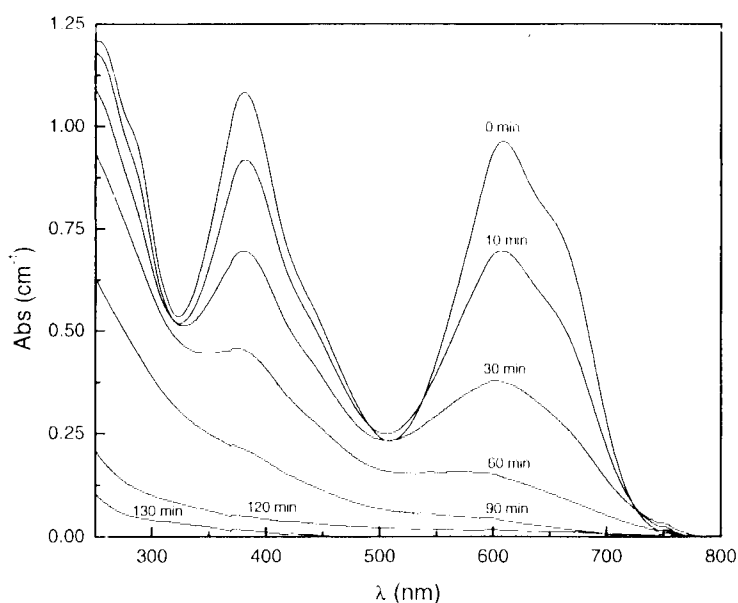


Figura 17 – Espectros de absorção no UV-Vis obtidos ao longo de uma reacção de degradação fotoquímica de uma solução aquosa do corante SG ($C_0=50$ mg/L).

A evolução das concentrações de corante ao longo do período de irradiação foi seguida a partir do abatimento do valor da absorvância nas amostras recolhidas a tempos de irradiação controlados, ao comprimento de onda de 610 nm (Figura 18).

Para todos os ensaios experimentais com diferentes concentrações iniciais de SG obtiveram-se curvas de degradação fotoquímica que se ajustam bem a uma curva mono-exponencial, o que sugere que o comportamento cinético das reacções segue com boa aproximação um modelo de pseudo-primeira ordem.

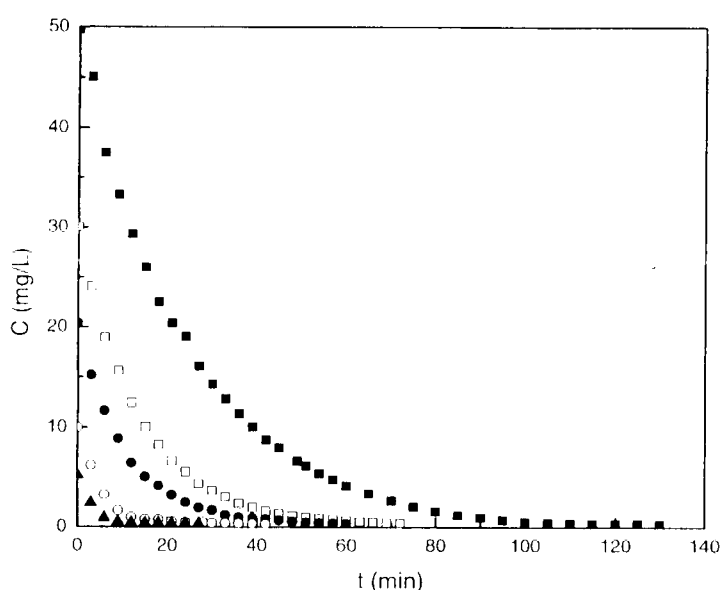


Figura 18 – Evolução da concentração de corante SG ao longo das reacções de degradação fotoquímica directa para diferentes concentrações iniciais de corante em solução (▲ $C_0=5$ mg/L; ○ $C_0=10$ mg/L; ● $C_0=20$ mg/L; □ $C_0=30$ mg/L; ■ $C_0=50$ mg/L).

A determinação das constantes cinéticas de degradação fotoquímica directa dos corantes azóicos foi efectuada através da representação gráfica do primeiro termo da equação (32) em função do tempo de irradiação (t) das soluções aquosas contendo diferentes concentrações iniciais de corante (Figura 19).

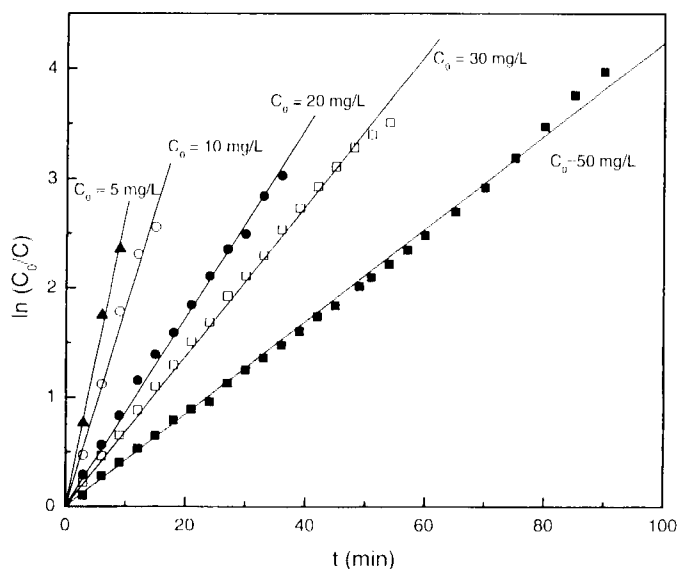


Figura 19 – Resultados cinéticos da degradação do corante SG via radiação UV (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante ($\blacktriangle$ $C_0=5$ mg/L; $\circ$ $C_0=10$ mg/L; $\bullet$ $C_0=20$ mg/L; $\square$ $C_0=30$ mg/L; $\blacksquare$ $C_0=50$ mg/L).

Os pontos representados para cada experiência com diferentes concentrações iniciais de corante foram ajustados a linhas rectas cujos declives correspondem a k_{UV} (Tabela 8).

Tabela 8 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_{UV}) e conversões aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) obtidas em experiências de degradação fotoquímica do corante SG para várias concentrações iniciais de corante (C_0).

C_0 (mg/L)	k_{UV} (min^{-1})	χ_{15} (%)
50	0,0424	47,8
30	0,0678	65,6
20	0,0864	75,2
10	0,182	92,2
5,0	0,270	92,8

Os resultados experimentais obtidos para os vários ensaios de degradação fotoquímica do corante SG mostram uma variação nos valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, k_{UV} (Tabela 8). Foi observado que um aumento de dez vezes na concentração inicial do corante SG conduz a uma diminuição de cerca de seis vezes na constante cinética do processo. É também de referir que para um tempo de irradiação reduzido de apenas 15 minutos verificaram-se percentagens de conversão de corante significativas com maior relevo para as soluções mais diluídas, para as quais se obteve a degradação quase total do corante SG.

3.1.2 Ensaios de degradação do corante ER

No caso do corante *Erionyl Red B*, adoptou-se uma abordagem formalmente idêntica à descrita para o corante anterior (SG).

A descoloração das soluções aquosas deste corante pôde ser detectada visualmente e confirmada através dos espectros de UV-Vis obtidos para diferentes tempos de reacção (Figura 20). As bandas de absorção vão desaparecendo à medida que a reacção avança, o que indica que as ligações químicas N=N estão a ser quebradas, dando origem a subprodutos de degradação incolores, com uma estrutura química mais simples. Para uma solução aquosa de corante de concentração típica de 50 mg/L, semelhante às concentrações encontradas em efluentes reais, verificou-se a remoção completa de cor ao final de apenas 90 minutos de irradiação, com eliminação completa da banda de absorção característica a 550 nm.

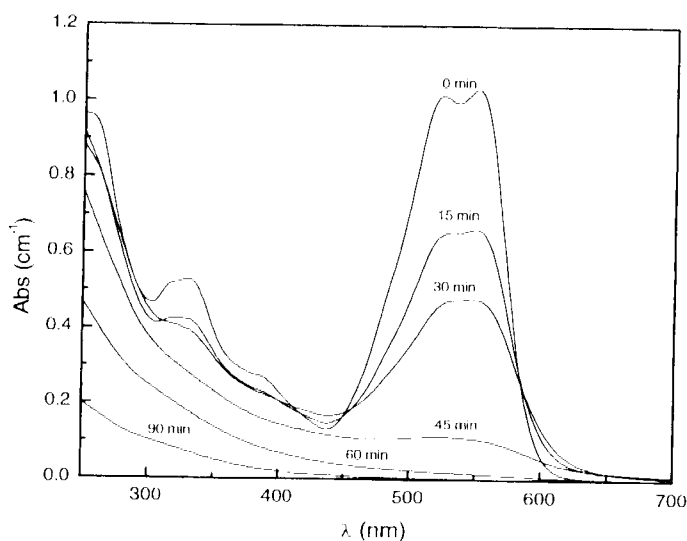


Figura 20 – Espectros de absorção no UV-Vis obtidos ao longo de uma reacção de degradação fotoquímica de uma solução aquosa do corante ER ($C_0=50$ mg/L).

Foram realizadas várias experiências de degradação fotoquímica do corante ER para soluções aquosas de diferentes concentrações iniciais. A concentração de corante ao longo do tempo de irradiação foi seguida através da evolução da absorvância ao comprimento de onda de 550 nm.

As curvas de decaimento da concentração ao longo das reacções fotolíticas mostraram um comportamento mono-exponencial, em semelhança com o que foi observado para o corante trisazo, evidenciando uma cinética de degradação de primeira ordem.

A linearização da equação cinética que ajusta os resultados obtidos para as várias reacções de degradação fotoquímica deu origem a uma representação de $\ln(C_0/C)$ vs. t , da qual resultou um conjunto de pontos que se ajustam a linhas rectas, segundo a equação (32), cujos declives correspondem às constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, k_{UV} (Figura 21).

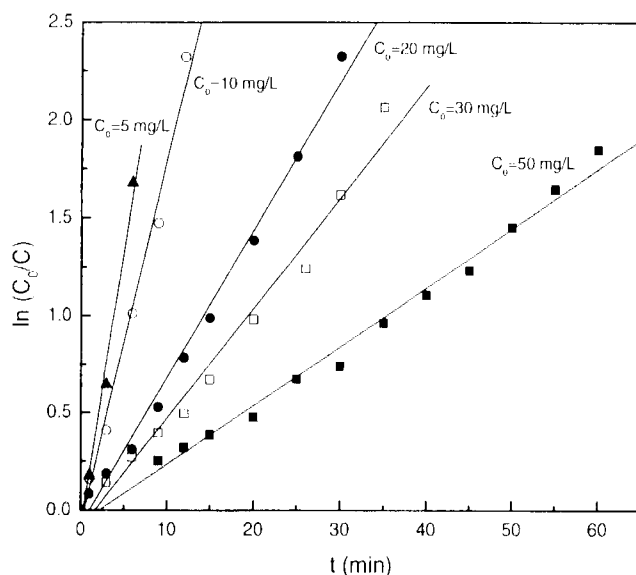


Figura 21 – Resultados cinéticos da degradação do corante ER via radiação UV (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante (▲ $C_0=5$ mg/L; ○ $C_0=10$ mg/L; ● $C_0=20$ mg/L; □ $C_0=30$ mg/L; ■ $C_0=50$ mg/L).

Os valores das constantes cinéticas de primeira ordem, k_{UV} , foram determinados para soluções aquosas de corante ER com diferentes concentrações iniciais (Tabela 9). Em todos os casos conseguiu-se uma conversão total superior a 99% num período de tempo de irradiação nunca superior a 90 minutos. Para a solução aquosa menos concentrada (5 mg/L) pôde-se observar a remoção praticamente total de cor para um tempo de reacção de somente 9 minutos.

A variação dos valores de k_{UV} seguem a mesma tendência anteriormente observada para o corante SG, isto é, para as soluções aquosas mais concentradas e, portanto, com uma coloração mais forte, foram observadas cinéticas de degradação mais lentas e, consequentemente, valores de k_{UV} mais baixos.

Tabela 9 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_{UV}) e conversões aos 9 minutos de reacção (χ_9) obtidas nas experiências de degradação fotoquímica do corante ER para várias concentrações iniciais de corante em solução (C_0).

C_0 (mg/L)	k_{UV} (min^{-1})	χ_9 (%)
50	0,0303	22,3
30	0,0565	32,6
20	0,0758	41,1
10	0,188	77,1
5,0	0,282	99,2

3.1.3 Ensaio de degradação do corante CHR

Numa abordagem idêntica às anteriores, a degradação fotoquímica do corante *Chromotrop 2R* por acção de radiação UV foi seguida a partir da medição da absorvância ao longo das reacções ao comprimento de onda de 509 nm para várias soluções de diferentes concentrações iniciais (Figura 22). A remoção de cor atingida por este processo foi de praticamente 100% para todas as experiências.

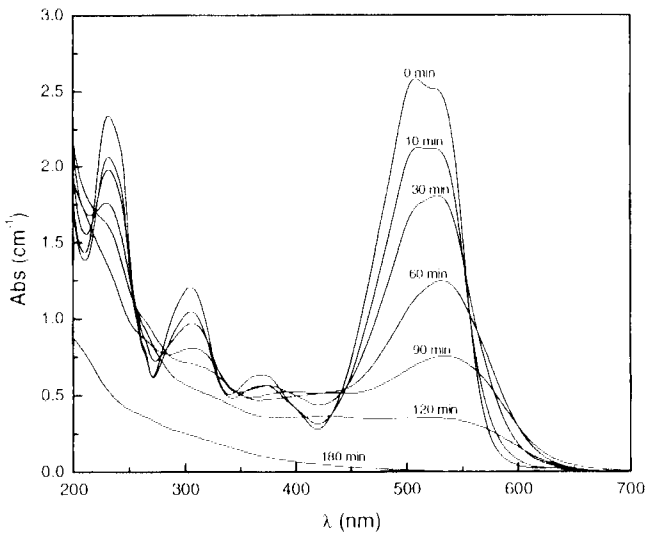


Figura 22 – Espectros de absorção no UV-Vis obtidos ao longo de uma reacção de degradação fotoquímica de uma solução aquosa do corante CHR (C_0 =50 mg/L).

Os resultados cinéticos da degradação fotolítica do corante CHR revelam que se está perante uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do substrato a degradar, tal como aconteceu para os dois corantes anteriormente estudados. As curvas de decaimento da concentração ao longo do tempo de irradiação das soluções mostram uma forma mono-exponencial, o que permite uma linearização dos resultados obtidos de acordo com a equação (32). Deste modo, através da representação gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs. t (Figura 23) foram obtidos pontos que foram ajustados a linhas rectas cujos declives correspondem às constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, k_{UV} .

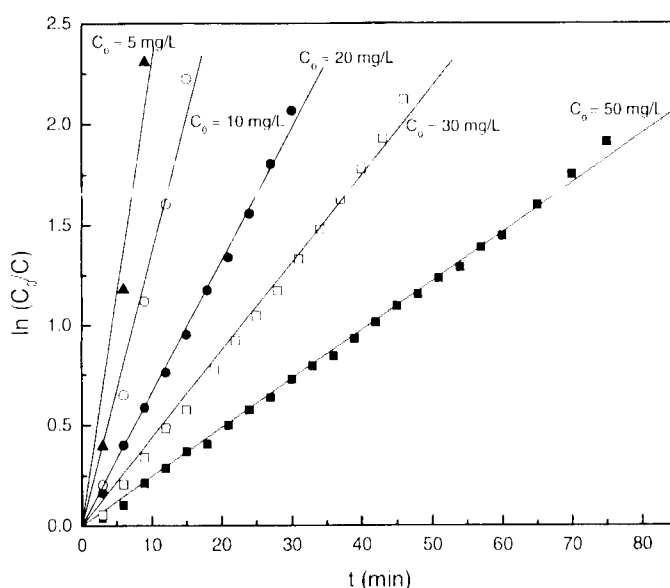


Figura 23 – Resultados cinéticos da degradação do corante CHR via radiação UV (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante (▲ $C_0=5$ mg/L; ○ $C_0=10$ mg/L; ● $C_0=20$ mg/L; □ $C_0=30$ mg/L; ■ $C_0=50$ mg/L).

Tal como no caso dos corantes trisazo e disazo, foi atingida a descoloração completa das soluções aquosas do corante Chromotrop 2R por este processo fotoquímico.

Para a solução menos concentrada (5 mg/L) atingiu-se a descoloração total em apenas 15 minutos de irradiação (Tabela 10).

Tabela 10 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_{UV}) e conversões aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) obtidas nas experiências de degradação fotoquímica do corante CHR para várias concentrações iniciais de corante em solução (C_0).

C_0 (mg/L)	k_{UV} (min^{-1})	χ_{15} (%)
50	0,0244	30,8
30	0,0437	43,7
20	0,0660	60,6
10	0,136	89,7
5,0	0,230	99,6

As constantes cinéticas de primeira ordem revelam a mesma tendência descrita para os casos dos corantes tri e disazo, ou seja, para soluções com uma coloração mais forte observam-se constantes cinéticas mais baixas. Um aumento de 10 vezes na concentração inicial de corante CHR deu origem a um decréscimo de aproximadamente a mesma ordem de grandeza no valor de k_{UV} obtido por este processo de degradação fotoquímica directa.

3.1.4 Efeito do oxigénio

Os resultados obtidos por fotólise directa das soluções aquosas dos corantes SG, ER e CHR revelam um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante, demonstrado pelas curvas mono-exponenciais de decaimento da concentração dos corantes em função do tempo de irradiação a que foram sujeitas as diversas soluções reaccionais.

Em todos os casos os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, k_{UV} , obtidos experimentalmente revelaram uma variação significativa consoante a concentração de corante presente em solução no instante em que iniciou a irradiação. Para todos os corantes observou-se uma diminuição no valor de k_{UV} com o aumento da concentração de corante, o que pode ser explicado em termos da menor disponibilidade de fotões à medida que a coloração da solução se torna mais intensa.

Nas condições reaccionais, é razoável admitir que a absorção fotónica é instantânea relativamente ao processo de quebra das ligações azo, uma vez que o tempo de vida do estado excitado é normalmente estabilizado por interacção com o solvente. Na presença de um agente oxidante externo em grande excesso, como é o caso do oxigénio molecular, este estado excitado seria extinto à velocidade de difusão de acordo com a equação (28). Tendo este facto em consideração torna-se possível formular uma nova lei de velocidade através da substituição de k_{UV} na equação (31) por $k_{ap} = k [O_2]$, considerando k a constante cinética de segunda ordem para o processo de difusão (Eq. 30) e assumindo que a concentração de oxigénio é mantida constante ao longo de todo o processo.

Para tentar provar esta hipótese realizaram-se experiências em que se alimentou aos sistemas reaccionais uma corrente gasosa de O_2 , tendo-se aumentado a pressão parcial de oxigénio em cerca de cinco vezes relativamente às condições padrão de operação. Antes de se proceder à irradiação das soluções aquosas dos corantes, foi fornecido oxigénio ao reactor fotoquímico a um caudal constante de 10 mL/s por meio de um difusor constituído por uma placa porosa, de modo a se atingir a saturação das soluções em oxigénio. Contudo, essa alteração na concentração de oxigénio dissolvido não resultou em qualquer efeito sobre os valores das constantes cinéticas aparentes (k_{ap}), o que leva a concluir que a cinética de degradação dos corantes por este processo é de ordem zero em relação ao oxigénio.

3.1.5 Avaliação do processo

Foi atingida a descoloração completa das soluções aquosas dos corantes azóicos SG, ER e CIIR por fotólise directa por meio de radiação ultravioleta emitida a 253,7 nm por uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão. Os períodos de irradiação necessários para a conversão total dos corantes variaram entre os 9 minutos e as 3 horas de reacção, para soluções aquosas com concentrações iniciais entre 5 e 50 mg/L.

Para todos os casos estudados, as cinéticas de degradação seguiram com boa aproximação uma lei de primeira ordem em relação à concentração de corante.

Em todos os casos pôde-se constatar que para concentrações iniciais de corante mais elevadas, ou seja, para soluções com uma coloração mais forte, foram obtidos valores de k_{UV} mais baixos (Figura 24).

Um aumento de dez vezes na concentração inicial das soluções dos corantes provocou uma decréscimo na constante cinética de primeira ordem de cerca de nove vezes no caso dos corantes tri e disazo e de seis vezes no caso do corante monoazo. Estes resultados podem ser explicados em termos de um efeito de filtro interno. A luz emitida pela fonte de radiação é absorvida pelas moléculas dos corantes presentes nas soluções. Para soluções mais diluídas a progressão fotónica é aproximadamente uniforme ao longo do raio do reactor. A concentrações de corante mais elevadas a coloração das soluções torna-se mais intensa, existindo um maior número de moléculas a absorver radiação, o que provoca um decaimento do fluxo fotónico à medida que nos afastamos da fonte de irradiação e, consequentemente, uma diminuição do rendimento quântico do processo. No caso das soluções mais concentradas o efeito de filtro interno pode também ser atribuído à formação de uma maior quantidade de subprodutos de degradação dos corantes que absorvem igualmente radiação, impedindo que esta atinja os substratos primários.

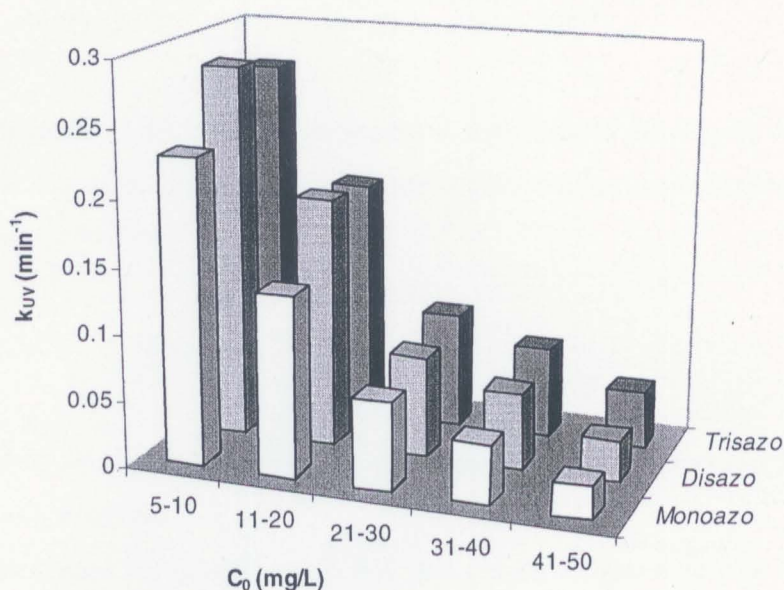


Figura 24 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas nas reacções de degradação fotoquímica directa dos corantes mono, di e trisazo.

A introdução de oxigénio nas soluções não causou qualquer efeito na cinética de degradação fotoquímica dos corantes estudados, pelo que se pode concluir que as reacções são de ordem zero em relação à pressão parcial de oxigénio presente nas soluções. Este facto vem também comprovar que o mecanismo de descoloração é atribuído principalmente à cisão das ligações químicas dos grupos cromóforos e à consequente formação de compostos radiculares de menor peso molecular que desencadeiam reacções de degradação catalisada pela luz UV até à formação de produtos finais incolores.

3.2 Degradação fotocatalítica na presença de TiO_2

A capacidade de degradação da radiação emitida a 253,7 nm pode ser aumentada através da sua utilização em processos de oxidação catalítica mediada por materiais semicondutores.

O processo fotocatalítico heterogéneo é iniciado por acção da irradiação do semicondutor com luz UV, com a formação de pares electrão/lacuna (e^-/h^+), que migram para a superfície do material a fim de se iniciar uma série de reacções químicas redox. O oxigénio molecular encontra-se presente à superfície do semicondutor e actua como aceitador de electrões, dando origem à formação do radical anião superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Por sua vez, os grupos hidroxilo, HO^- , e as moléculas de H_2O actuam como doadores de electrões, resultando na formação de radicais hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$). Ambas as espécies radicalares são oxidantes fortes, capazes de degradar compostos orgânicos aromáticos.



Alguns dos compostos aromáticos adsorvidos à superfície do dióxido de titânio poderão igualmente sofrer oxidação directa por transferência electrónica para as lacunas fotogeradas à superfície do semicondutor:



O radical catião resultante desta reacção pode seguir o mesmo processo de degradação descrito no capítulo anterior.

A grande velocidade de recombinação dos pares electrão/lacuna resulta numa redução no rendimento quântico do processo fotocatalítico, o que representa a sua maior desvantagem.

Os resultados apresentados na secção 3.1 demonstram claramente que o mecanismo de fotólise directa não pode ser excluído quando se estuda um processo de degradação por radiação UV. Como foi demonstrado, mesmo na ausência de um fotocatalisador existe uma degradação significativa dos corantes. Deste modo, torna-se óbvio que quando se insere TiO_2 no sistema, este não pode operar num regime exclusivamente fotocatalítico. Contudo, e uma vez que o regime fotoquímico foi já caracterizado, torna-se possível obter informação importante sobre o processo fotocatalítico.

As experiências de degradação fotocatalítica via radiação UV de soluções dos corantes SG, ER e CHR contendo TiO_2 seguem igualmente uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante em solução:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \quad (36)$$

A integração da equação anterior (admitindo a mesma condição que para $t=0$, $C=C_0$), em que C_0 é a concentração inicial de corante após o período de adsorção escura, conduz à relação:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} t \quad (37)$$

em que k_{ap} diz respeito à constante cinética aparente de primeira ordem e t ao tempo de reacção.

A representação gráfica de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de reacção, resulta numa função linear cujo declive corresponde a k_{ap} .

3.2.1 Adsorção dos corantes azóicos em TiO_2

Uma das etapas principais do processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos consiste na reacção química entre as espécies adsorvidas no catalisador. Deste modo torna-se importante conhecer as propriedades adsorptivas dos corantes azóicos no TiO_2 Degussa P25. Neste estudo foram determinadas as isotérmicas de adsorção dos corantes SG, ER e CHR em suspensões de TiO_2 em condições de pH natural e temperatura ambiente.

Os resultados experimentais revelam que o modelo de Langmuir descreve bem o comportamento de adsorção dos três corantes na superfície do fotocatalisador. De acordo com este modelo, a fracção de sítios activos coberta pelos corantes é dada por:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_c C_e}{1 + K_c C_e} \quad (38)$$

em q_e representa a quantidade de corante adsorvida em equilíbrio com a concentração de corante em solução após o período de adsorção (C_e), q_m é a capacidade máxima de adsorção do dióxido de titânio e K_c , a constante de equilíbrio de adsorção dos corantes no TiO_2 . As isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes SG, ER e CHR encontram-se representadas na Figura 25.

A linearização da equação (38) resulta na expressão:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_c q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (39)$$

A representação gráfica do primeiro termo da equação anterior em ordem a C_e , para cada corante, resulta num conjunto de pontos bem ajustados por linhas rectas, o que se encontra em concordância com um modelo de adsorção em monocamada [31].

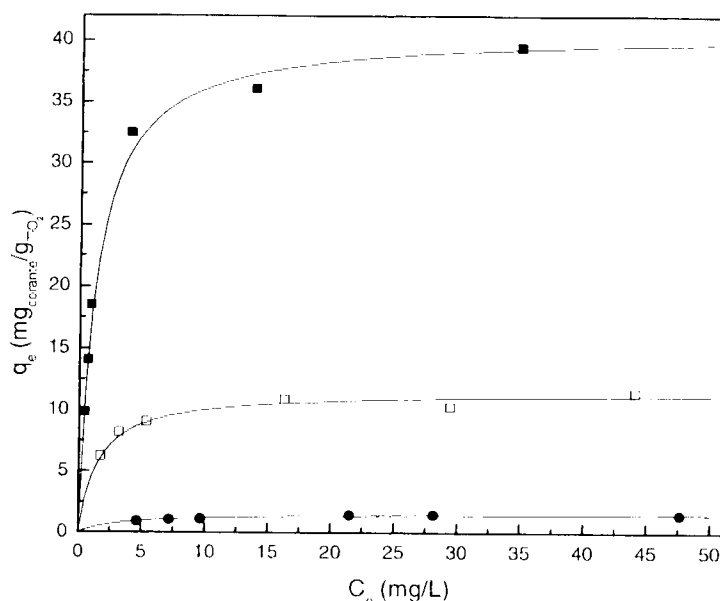


Figura 25 – Isotérmicas de adsorção dos corantes azóicos em dióxido de titânio Degussa P25 à temperatura ambiente ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); (■ SG, □ ER, ● CHR).

Os parâmetros de adsorção obtidos para os três corantes encontram-se referidos na Tabela 11. A constante de equilíbrio de adsorção mais elevada foi obtida para o corante trisazo. Para os corantes ER e CHR foram obtidos valores de K_C progressivamente mais baixos, o que é indicativo de uma menor afinidade dos corantes pelo semiconductor. A adsorção de corantes à superfície do TiO_2 é conduzida principalmente através do estabelecimento de forças electrostáticas entre as moléculas orgânicas e a superfície do semiconductor. Este facto encontra-se intimamente relacionado com o pH das suspensões dos corantes azóicos contendo TiO_2 , o que será explicado detalhadamente na secção seguinte.

Assumindo a formação de uma monocamada de composto orgânico à superfície do catalisador, torna-se possível calcular a percentagem máxima da superfície do TiO_2 coberta pelo corante, baseada na capacidade máxima de adsorção de cada corante, através da relação

$$\theta_{\text{máx}} = \frac{q_m N_A \sigma_0}{A_{\text{SP}}} \times 100 \%$$

(40)

em que N_A representa o número de Avogadro, σ_0 é a área média da secção recta da molécula do corante e A_{SP} representa a área superficial do TiO_2 ($55 \text{ m}^2/\text{g}$).

Os valores das áreas ocupadas pelas moléculas de cada corante foram calculados a partir de uma estimativa baseada na área da secção recta da molécula de benzeno calculada com base nos comprimentos e ângulos das ligações químicas presentes na molécula ($\approx 10 \text{ \AA}^2$). Para efeitos simplificativos e dada a complexidade da estrutura molecular dos corantes em estudo, considerou-se que a área da secção recta de cada molécula é directamente proporcional ao número de anéis aromáticos que a constituem. Os valores de σ_0 estimados e de $\theta_{\text{máx}}$ são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Características de adsorção dos corantes SG, ER e CHR em TiO_2 .

Corante	q_m ($\text{mg}_{\text{corante}}/\text{gTiO}_2$)	K_C (L mg^{-1})	σ_0 ($\text{\AA}^2$)	$\theta_{\text{máx}}$ (%)
SG	40,69	0,7901	90	30
ER	11,54	0,6540	40	11
CHR	1,586	0,3004	30	1,1

Os valores de $\theta_{\text{máx}}$ obtidos indicam que apenas uma porção da área superficial do dióxido de titânio está acessível para a adsorção dos corantes azóicos, o que pode ser atribuído a restrições estereoquímicas e/ou à presença de moléculas de água e/ou $\text{HO}^\cdot$ co-adsorvidas à superfície do catalisador. No caso do corante CHR o valor reduzido de $\theta_{\text{máx}}$ deve-se a uma menor afinidade deste composto para com a superfície do catalisador provocada por uma menor intensidade das interações electrostáticas entre os dois materiais.

Os resultados obtidos para $\theta_{\text{máx}}$ devem ser, contudo, considerados como aproximações à realidade uma vez que a estimativa da dimensão média das moléculas dos corantes foi efectuada de uma forma grosseira, não se tendo em consideração a forma como as moléculas adsorvem na superfície do TiO_2 nem as suas propriedades estereoquímicas.

3.2.2 Determinação do ponto isoeléctrico do TiO_2

A relação entre o comportamento de adsorção dos corantes à superfície do TiO_2 e o pH da solução pode ser explicada tendo em consideração a propriedade anfotérica do catalisador e a natureza acídica do corante. É conhecido que partículas de óxidos de metais de transição suspensas em água têm um comportamento similar ao dos ácidos dipróticos [46], de acordo com as equações (19) e (20). Desta forma, é razoável esperar que a adsorção dos corantes no TiO_2 dependa da carga eléctrica do próprio corante e da carga à superfície do semiconductor.

O ponto de carga zero (pzc – *point of zero charge*) do dióxido de titânio foi determinado com recurso a uma titulação mássica (Figura 26). O pH_{pzc} foi obtido a partir do valor assintótico para o qual tendem as curvas obtidas através da variação da percentagem mássica de TiO_2 para soluções com diferentes valores de pH inicial.

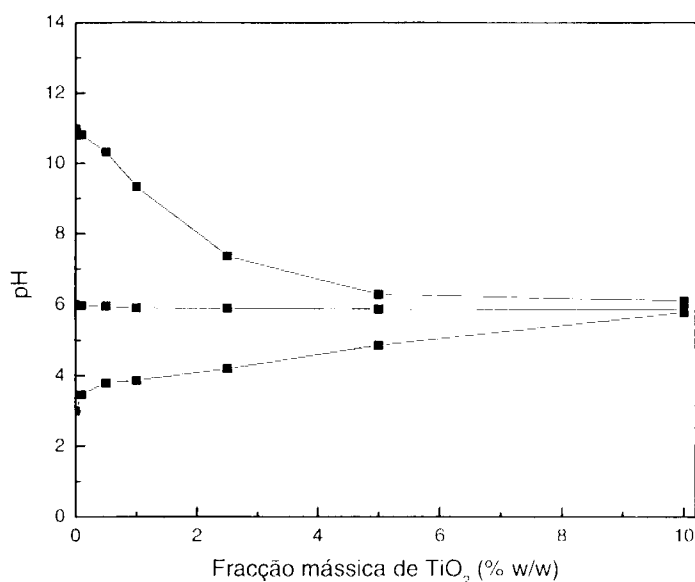


Figura 26 – Determinação do pH_{pzc} do dióxido de titânio Degussa P25.

O valor de pH_{pzc} obtido para o fotocatalisador utilizado nas experiências de degradação fotocatalítica dos três corantes estudados foi de aproximadamente 6.

Todos os corantes estudados possuem grupos sulfônicos (SO_3^-) na sua estrutura química, que lhes conferem uma carga negativa (Figura 27). Para valores de pH inferiores ao pH_{pzc} do dióxido de titânio, a superfície do fotocatalisador encontra-se carregada positivamente e consequentemente as forças atractivas entre a superfície do TiO_2 e o corante provocam o favorecimento da adsorção. Por outro lado, para valores mais elevados de pH, a carga electrostática à superfície do catalisador torna-se menos positiva ou até mesmo negativa se for ultrapassado o ponto isoelectrico, o que neste caso conduz a à existência de forças repulsivas e a uma diminuição da adsorção de corante [30, 34, 46].

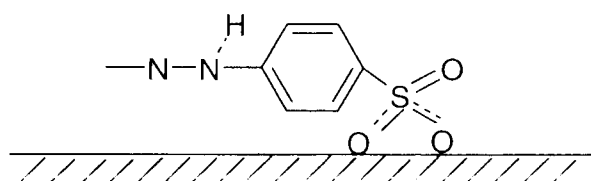


Figura 27 – Interação entre o corante e a superfície do dióxido de titânio.

No estudo de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR via UV/ TiO_2 , todos as reacções decorreram em condições de pH natural. Na Tabela 12 encontram-se os valores médios dos pH das suspensões aquosas no início e no final dos ensaios de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR, na presença de TiO_2 .

Tabela 12 – Valores médios de pH registados no início e no final das reacções de degradação fotocatalítica dos corantes azóicos na presença de TiO_2 .

Corante	pH _{inicial}	pH _{final}
SG	5,55	4,32
ER	5,76	4,70
CHR	5,85	4,85

No caso do corante SG, as suspensões aquosas contendo TiO_2 e corante apresentaram um valor de pH inicial médio de aproximadamente 5,55, significativamente inferior ao

valor de pH_{pzc} , o que favorece a adsorção do corante trisazo na superfície do fotocatalisador. Por sua vez, os valores de pH das suspensões de TiO_2 contendo os corantes ER e CHR revelaram-se mais próximos do valor de pH do ponto isoelétrico do catalisador, o que conduziu a uma menor afinidade destes dois corantes para adsorverem no catalisador.

Este comportamento encontra-se em concordância com os resultados obtidos no estudo de adsorção dos corantes azóicos em TiO_2 , uma vez que as constantes de equilíbrio de adsorção dos corantes aumentaram à medida que os pH das respectivas suspensões aquosas se distanciaram do valor de pH_{pzc} .

No caso do corante SG o maior valor da constante de equilíbrio de adsorção poder-se-á também dever a um maior número de grupos sulfónicos existentes na sua estrutura molecular, aumentando a carga negativa do corante e conduzindo a uma interacção electrostática mais intensa das moléculas do corante com a superfície do catalisador [47], dificultando até a sua dessorção, o que pôde ser comprovado visualmente no final das reacções de degradação fotocatalítica, uma vez que o catalisador tomou uma coloração esverdeada.

3.2.3 Determinação da concentração óptima de TiO_2

Nos processos de degradação fotocatalítica de soluções de corantes contendo TiO_2 , um dos parâmetros que influencia a cinética das reacções é a concentração de catalisador presente em suspensão. Este parâmetro depende não só das características do dióxido de titânio utilizado, mas também da própria geometria do reactor fotoquímico, bem como do fluxo radiante incidente nas soluções e do percurso óptico médio da radiação no seio da suspensão [29]. Em vários estudos de degradação fotoquímica de poluentes orgânicos em que se utilizou dióxido de titânio Degussa P25, verificaram-se dosagens óptimas de TiO_2 em suspensão situadas entre 50 mg/L e 3 g/L (Tabela 13).

Tabela 13 – Lista de dosagens ótimas de dióxido de titânio Degussa P25 apresentadas na literatura.

Poluente	Dosagem óptima (g/L)	Referência
Alachlor (herbicida)	0,05	[48]
Methyl Orange (corante)	0,2	[49]
Ácido Trimelítico	1	[29]
Procion Red MX-5B (corante)	1	[34]
4 – Nitrofenol	2	[50, 51]
4 – Clorofenol	2	[51]
Fenol	3	[51]

No presente estudo, a constante cinética aparente de primeira ordem (k_{ap}) foi o parâmetro utilizado para a determinação da concentração óptima de catalisador a utilizar nas reacções de degradação do corante SG (Tabela 14). A concentração inicial de corante antes de se proceder ao período de adsorção na ausência de radiação (C'_0) foi fixada em 50 mg/L, tendo-se variado a concentração de catalisador entre 50 mg/L e 2 g/L.

Tabela 14 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) determinadas para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para a mesma concentração inicial de SG antes do período de adsorção escura (C'_0) para diferentes concentrações de TiO₂.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	C_{TiO_2} (g/L)	k_{ap} (min ⁻¹)
50	47	0,05	0,0256
50	45	0,10	0,0286
50	40	0,25	0,0317
50	32	0,50	0,0340
50	20	1,0	0,0474
50	17	2,0	0,0440

Como se pode verificar, o valor mais alto de k_{ap} foi obtido para uma concentração de dióxido de titânio presente em suspensão de 1 g/L. O aumento da constante cinética até este valor deve-se principalmente a um aumento na quantidade de centros activos disponíveis para a adsorção e reacção de degradação do corante. Pode-se considerar que essa concentração limite de fotocatalisador corresponde à quantidade máxima de TiO_2 em suspensão para a qual a superfície do material se encontra totalmente exposta à radiação. Por outro lado, quanto maior é a quantidade de TiO_2 em suspensão, maior é a quantidade de corante adsorvida no período de adsorção escura, o que conduz a valores de C_0 menores e consequentemente, a valores de constantes cinéticas aparentes mais elevadas.

Para concentrações de TiO_2 acima de 1 g/L verifica-se um abaixamento da velocidade da reacção que pode ser explicado por um efeito de filtro interno e de dispersão da radiação provocado pela existência de uma quantidade excessiva de catalisador, havendo uma diminuição da actividade específica do mesmo. Adicionalmente, para valores de concentração de TiO_2 mais elevados do que 1 g/L pôde-se observar uma aglomeração e sedimentação das partículas de semiconductor, o que provoca uma redução no número de centros activos disponíveis para a reacção catalítica, uma vez que parte da superfície do catalisador ficará inacessível para absorver radiação e adsorver corante [30, 34].

Deste modo, na experiências de degradação fotocatalítica do corante SG foi fixada a concentração em TiO_2 em 1 g/L.

3.2.4 Influência da pressão parcial de oxigénio

Como foi já referido, para se garantir a eficiência do processo fotocatalítico torna-se necessária a presença de uma espécie química aceitadora de electrões com o objectivo de evitar a recombinação dos electrões fotogerados por acção da radiação UV com as lacunas presentes no dióxido de titânio excitado e que desempenham o papel de iniciadores da reacção fotocatalítica. O agente aceitador de electrões usado normalmente em estudos fotocatalíticos é o oxigénio.

Neste estudo, a pressão parcial de oxigénio presente nas suspensões aquosas de corante SG e TiO_2 foi ajustada a partir da alimentação ao sistema reaccional de uma mistura de uma

corrente gasosa de oxigénio com uma corrente de um gás inerte (hélio), tendo-se mantido o caudal total de gás constante (10 mL/s). A pressão total de gás alimentada ao reactor foi de 1 atm em todos os ensaios de degradação do corante trisazo.

Efectuaram-se experiências de degradação fotocatalítica do corante SG cuja concentração inicial (C'_0) foi mantida em 50 mg/L. Em cada ensaio experimental variou-se a proporção de O_2 e He presente na corrente gasosa. Os resultados obtidos foram comparados em termos dos valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, determinadas de acordo com o procedimento descrito na secção 3.2 (Figura 28).

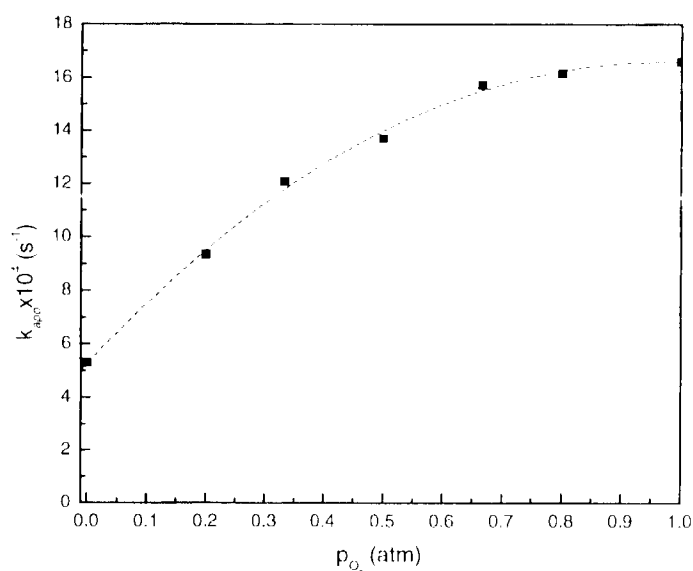


Figura 28 – Efeito da pressão parcial de oxigénio dissolvido na cinética da degradação do corante SG via UV/TiO₂.

Na figura anterior pode-se verificar um aumento da velocidade da reacção de degradação fotocatalítica de SG com o aumento da pressão parcial de oxigénio dissolvido nas suspensões até se atingir um valor máximo a partir do qual um aumento na concentração de oxigénio dissolvido presente nas suspensões não provoca qualquer efeito significativo na cinética do processo fotocatalítico.

A constante cinética de primeira ordem atingiu cerca de 60% do seu valor máximo para uma pressão parcial de oxigénio de 0,2 atm, o que indica que em termos de aplicação

industrial é possível substituir a corrente gasosa contendo oxigénio puro por uma corrente de ar enriquecido, o que fará diminuir o custo do processo.

Aquando da introdução de uma corrente gasosa exclusivamente de hélio, observou-se que continuou a haver descoloração da solução aquosa de corante SG. Este facto deve ser sobretudo atribuído à degradação fotolítica do corante provocada pela radiação UV, uma vez que na ausência de oxigénio a velocidade de recombinação dos electrões fotogerados com as lacunas é muito elevada, o que não permite a ocorrência da reacção fotocatalítica.

3.2.5 Ensaios de degradação do corante SG

A representação gráfica de $\ln(C_0/C)$ versus t para todos os ensaios experimentais com diferentes concentrações iniciais de corante em solução é apresentada na Figura 29. Os valores de k_{ap} foram obtidos directamente a partir de uma regressão linear feita para os pontos obtidos para cada ensaio experimental (Tabela 15), de acordo com a equação (37).

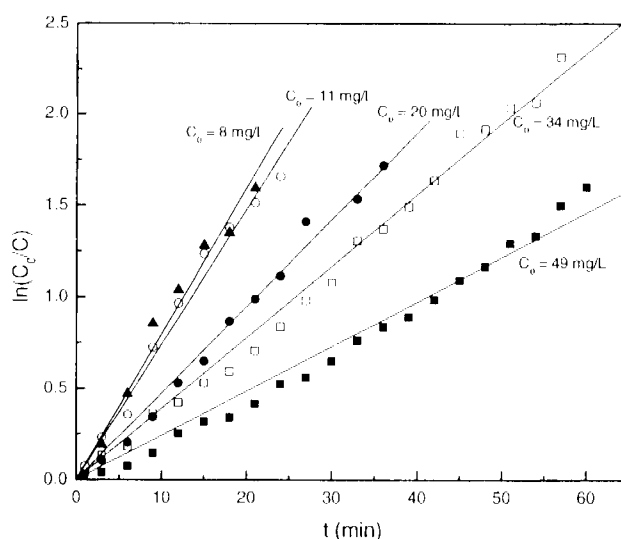


Figura 29 – Resultados cinéticos da degradação do corante SG via UV/TiO₂ (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante ($\blacktriangle$ $C_0=8$ mg/L; $\circ$ $C_0=11$ mg/L; $\bullet$ $C_0=20$ mg/L; $\square$ $C_0=34$ mg/L; $\blacksquare$ $C_0=49$ mg/L).

Para todos os ensaios em que se variou a concentração inicial de SG, atingiu-se a descoloração total das suspensões.

Ensaio cinéticos preliminares revelaram que os equilíbrios de adsorção eram atingidos após 15 minutos de contacto entre o catalisador e o corante em solução aquosa. Assim, para a análise cinética da degradação fotocatalítica do corante, tomou-se como concentração inicial (C_0) a concentração de corante na solução, determinada por leitura da absorvância da solução (suspensão centrifugada) após 30 minutos de agitação (Tabela 15). Esta concentração inicial de corante tem um efeito fundamental na velocidade de degradação. Para soluções com uma concentração de substrato orgânico a degradar mais elevado, a cinética da reacção de oxidação fotocatalítica torna-se mais lenta. Alternativamente, e de um ponto de vista prático, pode-se dizer que para um mesmo tempo de irradiação, a quantidade relativa de SG degradado é menor para soluções fortemente coradas.

Tabela 15 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) determinados para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para diferentes concentrações de SG antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min ⁻¹)	χ_{15} (%)
80	49	0,0243	27,2
60	34	0,0390	41,2
50	20	0,0474	47,8
40	11	0,0719	70,9
30	8,0	0,0782	72,2

Como se pode verificar pela Tabela 15, existe uma diminuição acentuada da concentração inicial de corante (C'_0) após o período de adsorção escura, o que se encontra de acordo com os estudos preliminares de adsorção deste corante no catalisador.

A adsorção do corante SG em dióxido de titânio foi caracterizada através da variação do espectro de infravermelho do semiconductor (Figura 30) registado para diferentes etapas do processo fotocatalítico.

Comparando o espectro do TiO_2 puro (Figura 30A) com o do mesmo material após um período de 30 minutos de adsorção do corante na ausência de radiação (Figura 30B) é visível a diferença devida à adsorção do corante no catalisador. As novas bandas são visíveis na região dos $1660 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. A região dos $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ inclui os modos vibracionais da estrutura aromática da molécula, as quais são sobrepostas por algumas bandas dos substituintes *azo* e *amino*. O modo de vibração de extensão característico da ligação $\text{N}=\text{N}$ [52] origina os picos situados na região dos $1504 - 1478 \text{ cm}^{-1}$ e 1413 cm^{-1} , com alguma perda de definição devido à existência de três diferentes tipos de ligações azo no composto.

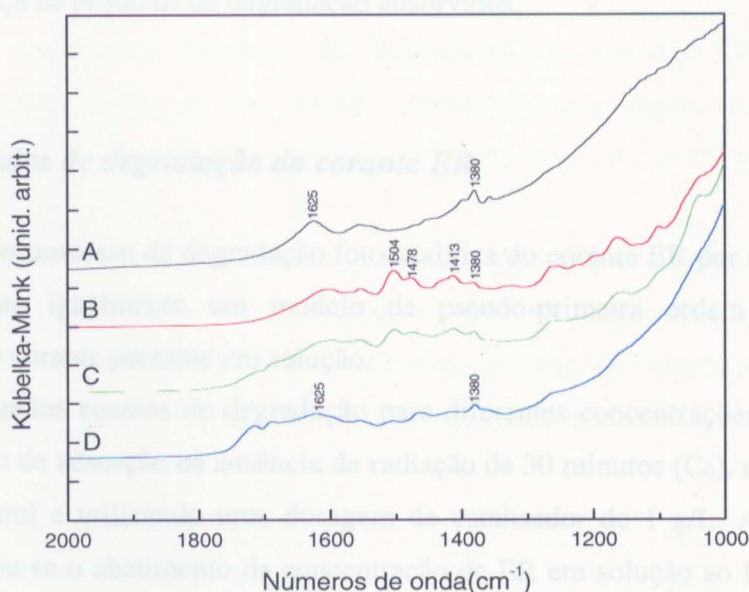


Figura 30 – Espectros de infravermelho (DRIFT) do catalisador TiO_2 ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante SG para uma solução com $C'_0 = 50 \text{ mg/L}$. (A) TiO_2 “puro”; (B) amostra de TiO_2 após o período de 30 minutos de adsorção escura; (C) amostra de TiO_2 ao final de 30 minutos após irradiação da solução; (D) amostra de TiO_2 no final da reacção (120 min).

A resolução do espectro é parcialmente perdida após 30 minutos de reacção à medida que as bandas correspondentes aos grupos azo diminuem de intensidade (Figura 30C). Este facto pode ser confirmado visualmente, uma vez que à medida que o tempo da reacção vai avançando, a cor da solução aquosa vai enfraquecendo. As bandas a $1504 - 1478$ e 1413 cm^{-1} são completamente removidas no final da reacção (Figura 30D), mas a resolução do espectro não é recuperada, o que pode ser atribuído à quebra das ligações $\text{N}=\text{N}$ e, consequentemente à degradação do corante. Paralelamente a esta degradação existe também uma modificação na estrutura vibracional do TiO_2 , uma vez que as bandas a 1625 e 1380 cm^{-1} não recuperam a sua definição inicial. Deste modo, pode-se verificar que não existe uma correspondência perfeita entre o espectro inicial do TiO_2 (Figura 30A) e o espectro obtido no final da reacção fotocatalítica (Figura 30D), o que pode ser atribuído à eventual presença de produtos de degradação adsorvidos.

3.2.6 Ensaios de degradação do corante ER

A cinética do processo de degradação fotocatalítica do corante ER por meio do dióxido de titânio segue igualmente um modelo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante presente em solução.

Foram realizados ensaios de degradação para diferentes concentrações iniciais de ER após um período de adsorção na ausência de radiação de 30 minutos (C_0), em condições de arejamento natural e utilizando uma dosagem de catalisador de 1 g/L . Após a etapa de adsorção registou-se o abatimento da concentração de ER em solução ao longo do tempo, para as diferentes concentrações iniciais de corante. Os resultados obtidos foram representados na forma de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação e foram ajustados a rectas cujos declives correspondem às constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem (k_{ap} , Figura 31).

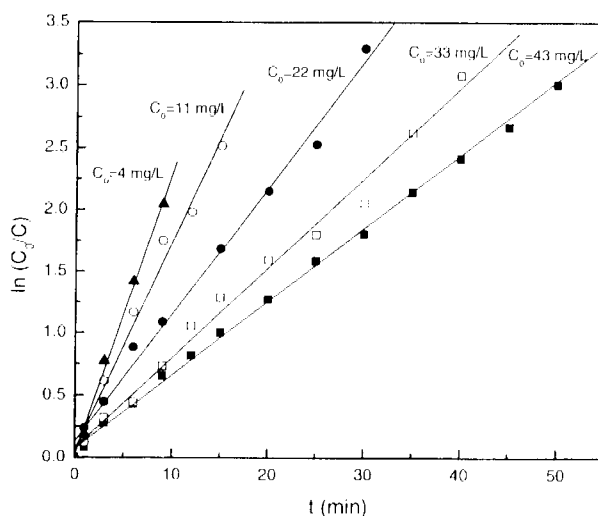


Figura 31 -- Resultados cinéticos da degradação do corante ER via UV/TiO₂ (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante ($\blacktriangle$ $C_0=4$ mg/L; $\circ$ $C_0=11$ mg/L; $\bullet$ $C_0=22$ mg/L; $\square$ $C_0=33$ mg/L; $\blacksquare$ $C_0=43$ mg/L).

Os valores obtidos para as constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem para as reacções de degradação do corante ER via UV/TiO₂ seguiram a mesma tendência dos que foram registados no caso do corante trisazo, ou seja, os valores mais elevados de k_{ap} foram verificados para as soluções com concentrações iniciais de corante mais baixas (Tabela 16).

Tabela 16 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 9 minutos de reacção (χ_9) determinados para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para diferentes concentrações de ER antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min ⁻¹)	χ_9 (%)
50	43	0,0594	48,1
40	33	0,0727	52,0
30	22	0,102	66,3
20	11	0,169	82,6
12	4,0	0,230	87,1

Como é evidente, e como foi também verificado para o corante SG, a concentração inicial de corante presente em solução (C'_0) sofreu um decréscimo significativo após o período de adsorção. No entanto a quantidade adsorvida no caso do corante ER revela-se menor do que para o corante trisazo estudado anteriormente. Este facto deve-se principalmente às interações electrostáticas entre o corante e a superfície do catalisador, que por sua vez dependem fortemente do pH das soluções a tratar, como foi já referido nas secções 3.2.1 e 3.2.2.

A adsorção do corante ER na superfície do catalisador pode ser comprovada através da observação dos espectros de infravermelho obtidos ao longo do processo de degradação deste corante na presença de TiO_2 e radiação UV (Figura 32).

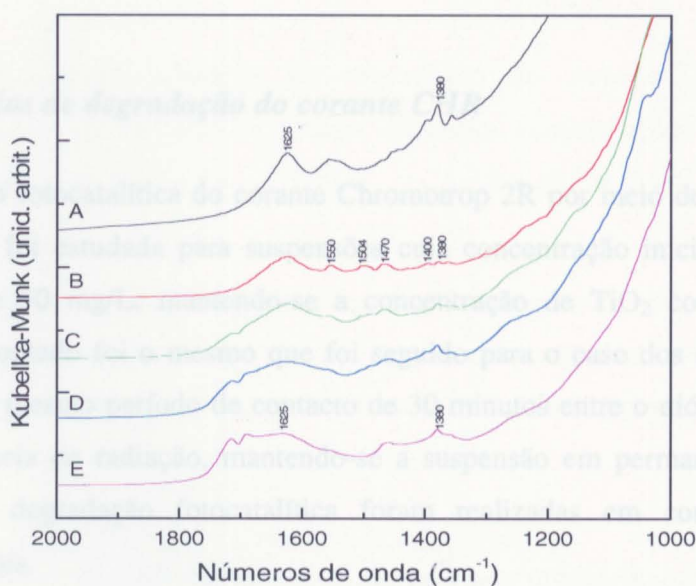


Figura 32 – Espectros de infravermelho (DRIFT) do catalisador TiO_2 ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante ER para uma solução com $C'_0=50$ mg/L. (A) TiO_2 “puro”; (B) amostra de TiO_2 após o período de 30 minutos de adsorção escura; (C) amostra de TiO_2 ao final de 15 minutos após irradiação da solução; (D) amostra de TiO_2 ao final de 30 minutos de reacção; (E) amostra de TiO_2 no final da reacção (70 min).

Após o período de adsorção do corante à superfície do TiO_2 na ausência de radiação UV é visível o aparecimento de bandas na região dos $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ atribuídas aos modos de vibração dos grupos funcionais do corante ER (Figura 32B). Na região espectral dos $1504\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ e 1400 cm^{-1} encontram-se as bandas de vibração do grupo $\text{N}=\text{N}$, menos intensas do que no caso do corante SG, o que vem comprovar uma vez mais a menor adsorção do corante ER por parte do catalisador. À medida que a reacção foi decorrendo, as bandas devidas ao corante foram perdendo definição e ao final de 30 minutos de irradiação as bandas a 1504 e 1550 cm^{-1} são completamente removidas (Figura 32D). No final da reacção, verifica-se que a estrutura vibracional do TiO_2 sofre algumas alterações, visto que não há uma correspondência perfeita entre os espectros A e E da Figura 28, o que se deve à persistência de material adsorvido à superfície do fotocatalisador.

3.2.7 Ensaios de degradação do corante CHR

A degradação fotocatalítica do corante Chromotrop 2R por meio de TiO_2 na presença de radiação UV foi estudada para suspensões cuja concentração inicial de corante (C_0) variou entre 5 e 50 mg/L, mantendo-se a concentração de TiO_2 constante (1 g/L). O procedimento adoptado foi o mesmo que foi seguido para o caso dos corantes SG e ER, tendo-se eleito o mesmo período de contacto de 30 minutos entre o dióxido de titânio e o corante na ausência de radiação, mantendo-se a suspensão em permanente agitação. As experiências de degradação fotocatalítica foram realizadas em condições de pH e arejamento naturais.

A cinética do processo fotocatalítico foi seguida através do registo da variação da concentração do corante monoazo ao longo do tempo de irradiação para as várias experiências em que se variou a concentração inicial de CHR. Tal como nos casos anteriormente estudados, as constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) foram obtidas através do cálculo dos declives das linhas rectas que ajustam os pontos representados de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de reacção, para todas as experiências fotocatalíticas (Figura 33).

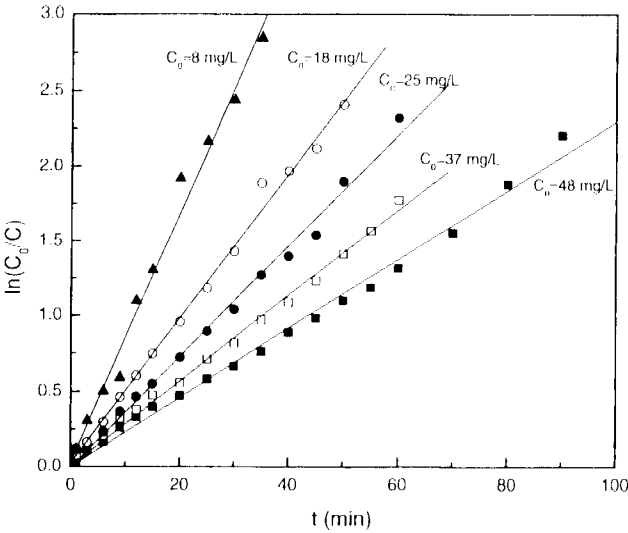


Figura 33 – Resultados cinéticos da degradação do corante CHR via UV/TiO₂ (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante (▲ $C_0=8$ mg/L; ○ $C_0=18$ mg/L; ● $C_0=25$ mg/L; □ $C_0=37$ mg/L; ■ $C_0=48$ mg/L.).

Uma vez mais fica demonstrado que para soluções de corante mais diluídas observam-se cinéticas de degradação mais rápidas, isto é, para concentrações iniciais de corante (C_0) mais baixas obtêm-se constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) mais elevadas (Tabela 17).

Tabela 17 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 15 minutos de reacção (χ_{15}) determinados para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂ para diferentes concentrações de CHR antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min ⁻¹)	χ_{15} (%)
50	48	0,0230	32,9
40	37	0,0278	37,8
28	25	0,0371	42,4
20	18	0,0481	52,7
10	8,0	0,0830	72,9

É de notar que a quantidade de CHR adsorvida no período precedente à irradiação da suspensão é ainda menor do que no caso do corante disazo ER, o que pode ser explicado uma vez mais pela menor intensidade das forças electrostáticas existentes entre o semiconductor e as moléculas de corante, que dependem fortemente do pH das suspensões.

A adsorção do corante na superfície do fotocatalisador pode ser comprovada pela visualização do espectro de infravermelho no modo de reflectância difusa do fotocatalisador em várias fases do processo fotocatalítico (Figura 34). O aparecimento de bandas pouco definidas a $1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ confirma a presença de material adsorvido na superfície do catalisador após o período de adsorção na ausência de radiação (Figura 34B).

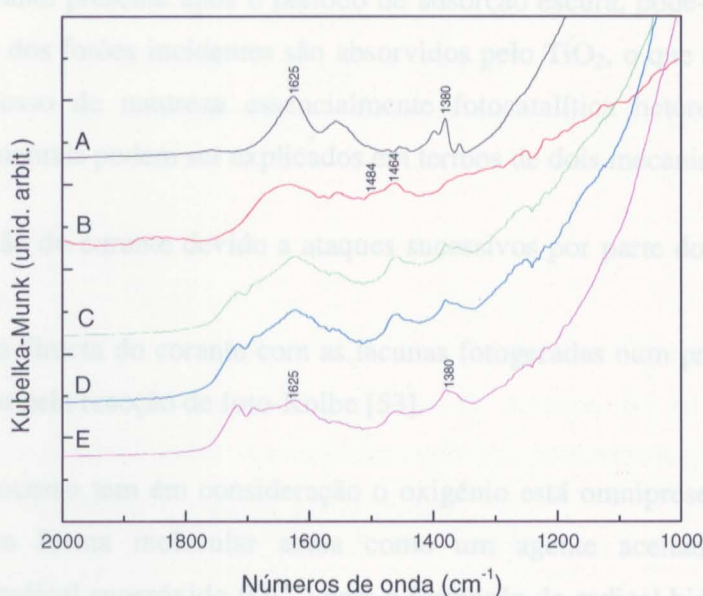


Figura 34 – Espectros de infravermelho por transformadas de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFT) do catalisador TiO₂ ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante CHR para uma solução com $C_0=50 \text{ mg/L}$. (A) TiO₂ “puro”; (B) amostra de TiO₂ após o período de 30 minutos de adsorção escura; (C) amostra de TiO₂ ao final de 30 minutos após irradiação da solução; (D) amostra de TiO₂ ao final de 1 h de reacção; (E) amostra de TiO₂ no final da reacção (2 h).

À medida que a reacção foi decorrendo observou-se uma diminuição na definição das bandas características dos grupos funcionais do corante CHR, embora no final da reacção (Figura 34E) não se atinja uma completa recuperação do estado vibracional inicial do catalisador.

3.2.8 Cinética de degradação fotocatalítica na presença de TiO_2

Nas condições experimentais em que decorreram as reacções de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR na presença de TiO_2 , tendo em consideração a quantidade de corante presente após o período de adsorção escura, pode-se considerar que mais do que 95% dos fotões incidentes são absorvidos pelo TiO_2 , o que indica que se está perante um processo de natureza essencialmente fotocatalítica heterogénea e que os resultados experimentais podem ser explicados em termos de dois mecanismos distintos:

- (i) oxidação do corante devido a ataques sucessivos por parte do radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$);
- (ii) reacção directa do corante com as lacunas fotogeradas num processo similar ao descrito pela reacção de foto-Kolbe [53].

O primeiro processo tem em consideração o oxigénio está omnipresente na superfície do TiO_2 e a sua forma molecular actua como um agente aceitador de electrões, contribuindo, via radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) para a formação do radical hidrodioxílo ($\text{HO}_2^\bullet$) que é um intermediário conhecido na formação do radical $\text{HO}^\bullet$ [54]. Contudo, a formação do radical $\text{HO}^\bullet$ atribui-se, principalmente, à doação de electrões das espécies HO^- e de H_2O , adsorvidas à superfície do semiconductor, às lacunas fotogeradas.

Considerando os processos anteriormente descritos, a cinética da reacção de decomposição dos corantes azóicos pode ser descrita pela soma das contribuições de uma cinética do tipo Langmuir – Hinshelwood e de uma cinética de degradação de primeira ordem:

$$r = k'' \theta_{HO\bullet} \theta_C + k' \theta_C \quad (41)$$

em que k' e k'' são as constantes cinéticas de primeira e de segunda ordem, respectivamente, $\theta_{HO\bullet}$ representa a fracção de sítios activos coberta por radicais $HO\bullet$ e θ_C representa a fracção de sítios activos ocupada pelo corante.

Uma vez que o solvente é a água (i. e. presença de H_2O e HO em grande excesso) e considerando que a pressão parcial de O_2 presente em solução permanece aproximadamente constante ao longo de uma experiência, a fracção de sítios activos coberta com radicais hidroxilo é também constante e a equação (41) pode ser modificada para:

$$r = k_{HO\bullet} \theta_C + k' \theta_C \quad (42)$$

em que $k_{HO\bullet}$ inclui a constante cinética de segunda ordem.

Por outro lado, a fracção de sítios activos cobertos pelo corante é dada por:

$$\theta_C = \frac{K_C C}{1 + K_C C + \sum_i K_i [I_i]} \quad (43)$$

em que K corresponde à constante de equilíbrio de adsorção e “I” refere-se aos vários produtos intermediários formados na degradação do corante. Se se assumir que os coeficientes de adsorção para todas as moléculas orgânicas presentes na mistura reaccional são iguais, pode-se considerar a seguinte aproximação:

$$K_C C + \sum_i K_i [I_i] = K_C C_0 \quad (44)$$

em que C_0 corresponde à concentração inicial de corante.

Substituindo a Eq. (44) na Eq. (43), resulta a expressão:

$$r = k_C \frac{K_C C}{1 + K_C C_0} = k_{ap} C \quad (45)$$

com $k_C = k_{HO\bullet} + k'$. A relação entre k_{ap} e C_0 pode então ser expressa segundo uma relação linear:

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{k_c K_C} + \frac{C_0}{k_c} \quad (46)$$

Na Figura 35 encontra-se representado o primeiro membro da equação anterior em função da concentração inicial de corante, C_0 para os três corantes em estudo.

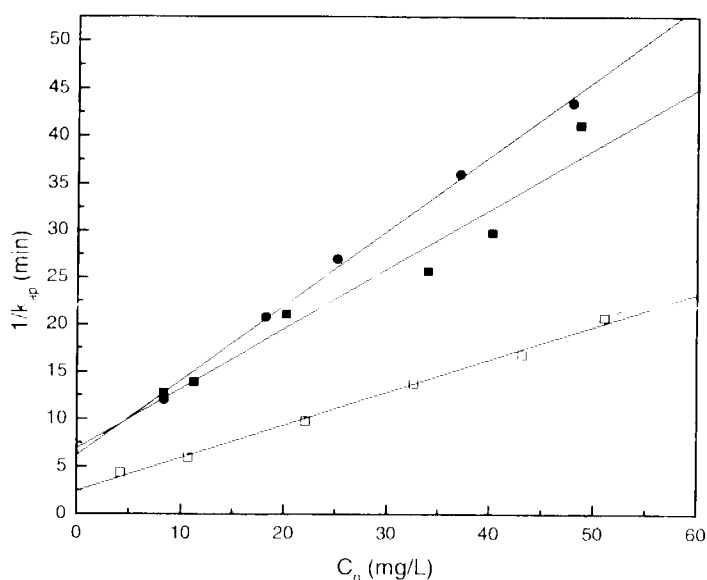


Figura 35 – Determinação das constantes de equilíbrio de adsorção, K_C , e das constantes cinéticas das reações fotocatalíticas, k_c , segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado (■ SG; □ ER; ● CHR).

Os valores de k_c e K_C obtidos para os diferentes corantes encontram-se na Tabela 18.

Embora o parâmetro K_C na equação cinética (45) seja normalmente aceite como sendo a constante de equilíbrio de adsorção dos compostos orgânicos em TiO_2 , os resultados experimentais revelam que os valores de K_C obtidos através dos ensaios cinéticos diferem dos obtidos nas experiências de adsorção dos três corantes em TiO_2 na ausência de radiação (Tabela 11 e Tabela 18). Esta diferença deve-se principalmente ao modo como esses valores foram obtidos, ou seja, os valores de K_C apresentados anteriormente na Tabela 11

referem-se às constantes de equilíbrio de adsorção calculadas em condições de ausência de radiação em que o único processo consistia na adsorção das moléculas de corante na superfície do semiconductor. No caso dos resultados referidos na Tabela 18, os valores de K_C foram obtidos através de experiências de degradação fotocatalítica na presença de radiação UV, em que se encontram adsorvidas à superfície do catalisador outras espécies químicas como radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{O}_2^\bullet$, tendo-se obtido valores mais baixos de K_C para todos os corantes.

Tabela 18 – Constantes cinéticas (k_C) e constantes de equilíbrio de adsorção (K_C) obtidas para os corantes azóicos, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Corante	k_C ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	K_C (L mg^{-1})
SG	1,58	0,0923
ER	2,43	0,143
CHR	1,26	0,128

Para as experiências de degradação fotocatalítica do corante trisazo SG em que se variou a pressão parcial de oxigénio nas suspensões reaccionais assumiu-se que o oxigénio adsorve no TiO_2 através da fase líquida onde se encontra dissolvido segundo a lei de Henry. A influência da concentração de oxigénio dissolvido na constante cinética aparente (k_{ap}) pode ser descrita pela equação (47), considerando o modelo de Langmuir-Hinshelwood para uma cinética de primeira ordem, tendo-se mantido constante a concentração inicial de corante em solução:

$$r = k \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}} C = k_{ap} C \quad (47)$$

em que K_{O_2} corresponde à constante de adsorção do oxigénio nas partículas de dióxido de titânio e k corresponde a uma constante sem nenhum significado específico pois depende das condições experimentais. Há que ter em consideração que o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood diz respeito à reacção à superfície das espécies adsorvidas no

catalisador. Neste caso, o oxigénio adsorvido reage com os electrões fotogerados à superfície do TiO_2 segundo a equação (33) formando radicais anião superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que por sua vez possuem a capacidade de reagir com os corantes adsorvidos à superfície do fotocatalisador. Deste modo pode-se admitir que a quantidade de radicais superóxido formados é directamente proporcional à pressão parcial de oxigénio alimentada ao sistema.

A relação entre k_{ap} e p_{O_2} pode ser expressa como uma relação linear:

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_{\text{O}_2}} \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \quad (48)$$

O valor de K_{O_2} foi obtido através da regressão linear resultante dos pontos representados de $1/k_{ap}$ em função de $1/p_{\text{O}_2}$ (Figura 36), sendo esse valor de 4 atm^{-1} . Este resultado encontra-se em concordância com valores de constantes de adsorção de oxigénio em dióxido de titânio descritos na literatura [51].

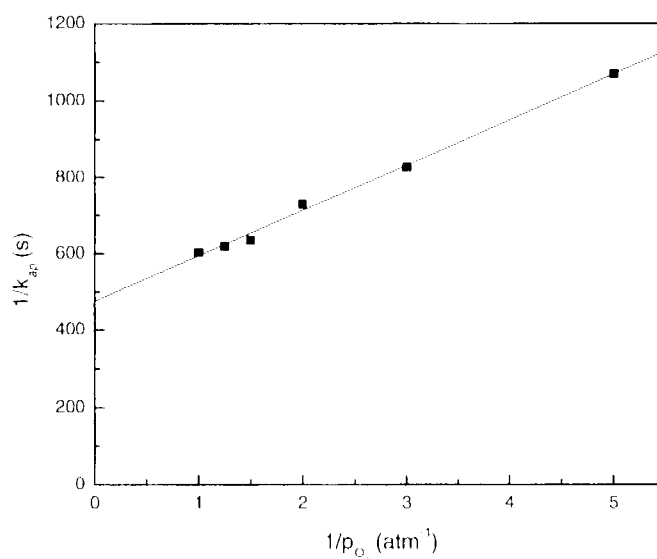


Figura 36 – Determinação da constante de equilíbrio de adsorção do oxigénio no TiO_2 Degussa P25.

O estudo cinético da degradação fotocatalítica do corante SG, bem como dos restantes corantes azóicos, foi realizado em condições de arejamento natural. Nestas condições, a partir do conhecimento da constante cinética obtida para o corante trisazo e da relação linear descrita pela equação (48) tornou-se possível estimar a pressão parcial de oxigénio dissolvido presente nas suspensões durante as reacções de degradação fotocatalítica.

Deste modo, e para uma constante cinética de degradação do SG de $0,0474 \text{ min}^{-1}$ (obtida para $C^*_0=50$), correspondente a 50% da constante cinética aparente máxima obtida para uma pressão parcial de oxigénio de 1 atm, foi calculada a p_{O_2} em condições de arejamento natural, sendo esse valor de 0,15 atm. Este valor indica que mesmo não se alimentando oxigénio ao sistema reaccional, a agitação magnética das suspensões proporciona um arejamento razoável das mesmas.

3.2.9 *Recuperação e reutilização do TiO_2*

Uma das dificuldades da aplicação do dióxido de titânio como catalisador nos processos de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos reside na sua desactivação e regeneração para uma possível reutilização no processo industrial. Essa dificuldade deve-se sobretudo à forte adsorção do composto original e/ou subprodutos da sua degradação nos sítios activos presentes à superfície do semiconductor.

A mudança da cor do TiO_2 , observada no final das reacções de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR revela a importância significativa da quimisorção e dos processos de reestruturação das espécies quimisorvidas no mecanismo de degradação. Este fenómeno pode ser comprovado pela comparação dos espectros de infravermelho obtidos para o TiO_2 antes de ser utilizado no processo fotocatalítico e do catalisador recolhido e tratado após as reacções de degradação dos corantes em estudo (Figura 37).



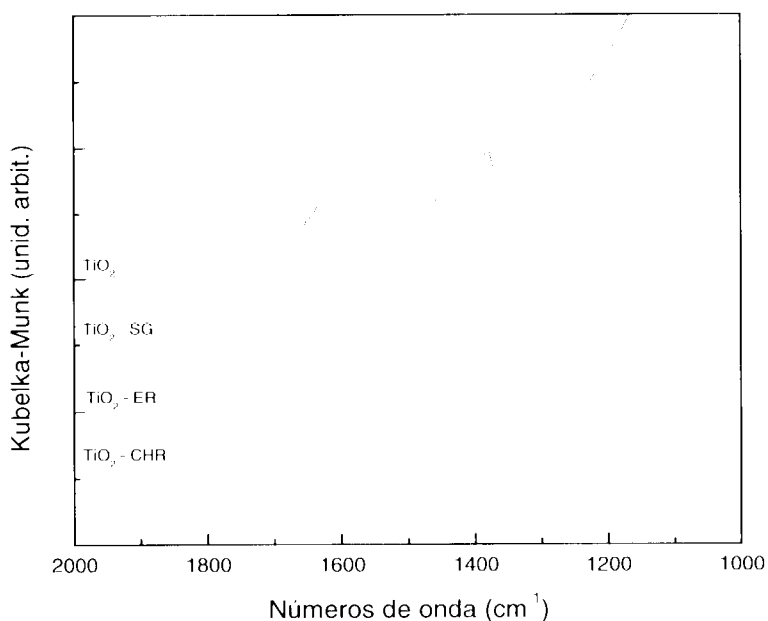


Figura 37 – Espectros DRIFT de TiO_2 antes de ser utilizado nas reacções de fotocatalise e TiO_2 regenerado (TiO_2 -corante) após as reacções de degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR via UV/ TiO_2 .

É notório que, mesmo após as operações de regeneração das amostras de catalisador, este apresenta material adsorvido, o que se confirma pela presença de bandas na região de 1600 a 1200 cm^{-1} .

Um outro aspecto a ter em conta para que seja possível a reutilização do TiO_2 em processos fotocatalíticos é a sua capacidade de absorver radiação ao comprimento de onda emitido pela lâmpada UV. Os espectros de UV-Vis no modo de reflectância difusa obtidos para o TiO_2 “puro” e após o tratamento de regeneração para o caso dos três corantes são mostrados na Figura 38 e confirmam a presença de material adsorvido à superfície do semiconductor, principalmente para o caso dos corantes SG e ER, uma vez que não existe uma coincidência perfeita entre os espectros. Essa adsorção mais forte observada para o caso destes dois corantes foi já anteriormente focada e associada às forças electrostáticas

que se fazem sentir mais fortemente entre estes dois corantes e o catalisador do que no caso do corante Chromotrop 2R. Contudo, para comprimentos de onda inferiores a 320 nm os espectros têm uma forma similar. Dado que a irradiação é feita ao comprimento de onda de 253,7 nm, a mudança na região visível do espectro não interfere com o processo fotocatalítico.

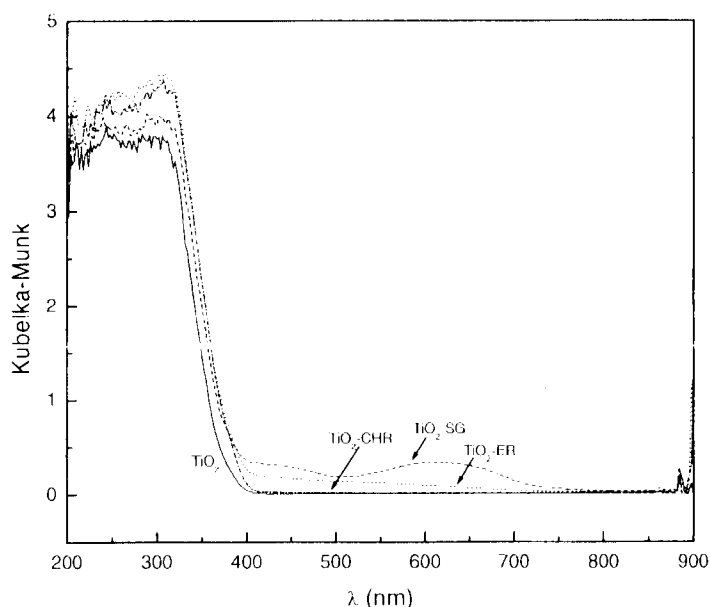


Figura 38 – Espectros de UV-Vis no modo de reflectância difusa obtidos para amostras de TiO_2 “puro” e TiO_2 regenerado (TiO_2 -corante) após as reacções de degradação dos corantes SG, ER e CHR.

O catalisador regenerado foi utilizado em experiências de degradação fotocatalítica de soluções frescas dos corantes SG, ER e CHR. As cinéticas de degradação de todos os corantes mostraram o mesmo comportamento de primeira ordem. Em todos os casos observou-se uma diminuição em cerca de 30 % nos valores das constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem, comparando com os valores obtidos aquando da utilização de TiO_2 “fresco” (Tabela 19). Esta modificação na cinética dos processos fotocatalíticos pode ser atribuída à presença de material adsorvido na superfície do

catalisador (como já foi demonstrado), bem como à modificação da dimensão média das partículas causada pela operação de moagem do TiO_2 recuperado provocando, ambos os factores, uma diminuição do número de sítios activos disponíveis para adsorção e degradação dos corantes em estudo.

Tabela 19 – Constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) e percentagens de remoção de carbono orgânico total em experiências fotocatalíticas utilizando TiO_2 fresco (1) e recuperado (2) para soluções de corantes com $C_0 \approx 50$ mg/L.

Corantes	¹ k_{ap} (min^{-1})	² k_{ap} (min^{-1})	¹ Remoção de TOC (%)	² Remoção de TOC (%)
SG	0,0243	0,0175	39	22
ER	0,0594	0,0396	60	39
CHR	0,0230	0,0151	70	53

A diminuição das constantes cinéticas das reacções fotocatalíticas nos casos em que se utilizou o TiO_2 recuperado foi acompanhada por uma redução no grau de mineralização provocado pelas mesmas reacções. Este facto poder-se-á dever a uma possível resistência à degradação de alguns subprodutos gerados nas reacções de decomposição dos compostos originais. Contudo, os tempos de reacção aquando da segunda utilização do TiO_2 como fotocatalisador não sofreram uma alteração significativa alteração em comparação com o tempo utilizado na primeira reacção, o que indica que continua a ser possível obter água descolorada numa escala de tempo praticável.

3.2.10 Avaliação do processo

O comportamento de adsorção dos corantes azóicos estudados segue com boa aproximação o modelo de Langmuir com adsorção em monocamada à superfície do semiconductor. O pH das suspensões aquosas contendo TiO_2 e os corantes desempenha um papel fundamental no processo de adsorção destes compostos no catalisador. Para valores de pH progressivamente inferiores ao pH_{pzc} do dióxido de titânio, as forças electrostáticas entre os corantes e a superfície do catalisador tornam-se mais intensas, conduzindo a uma maior adsorção dos mesmos.

A introdução de dióxido de titânio no processo de degradação de corantes por acção de radiação UV emitida a 253,7 nm resultou num aumento da velocidade de descoloração das soluções aquosas mais concentradas dos corantes SG, ER e CHR. Foi atingida a descoloração total das soluções para todos os ensaios de degradação fotocatalítica.

Os resultados experimentais indicam que a cinética de degradação dos corantes azo por este processo seguem um comportamento de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do substrato a degradar, o que indica que é possível obter água descolorada numa escala de tempo conveniente.

Tal como no caso do processo de degradação fotoquímica directa, observou-se uma diminuição das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem à medida que as soluções se tornaram mais concentradas, o que se deve a uma diminuição relativa dos sítios activos disponíveis no fotocatalisador por molécula orgânica a degradar (Figura 39).

No final das reacções de degradação fotocatalítica verificou-se uma modificação na estrutura vibracional do TiO_2 , comprovada pela comparação dos espectros de infravermelho obtidos ao longo do tempo de irradiação das suspensões, o que pode ser atribuído à presença de corantes e produtos de degradação adsorvidos.

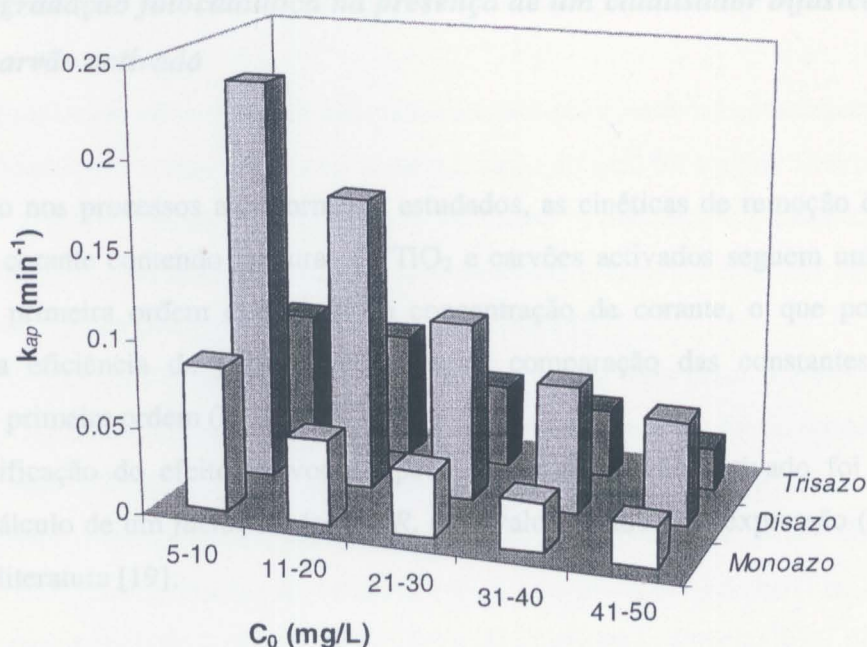


Figura 39 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas nas reacções de degradação fotocatalítica dos corantes mono, di e trisazo na presença de TiO_2 .

A introdução no sistema reaccional de uma corrente contendo oxigénio provocou uma melhoria da eficiência da reacção de degradação do corante SG. O oxigénio molecular desempenha o papel de aceitador de electrões, evitando a recombinação instantânea dos electrões fotogerados com as lacunas presentes à superfície do TiO_2 . Ficou demonstrada a possibilidade de utilização de uma corrente gasosa de ar em substituição da corrente contendo oxigénio puro sem perda significativa na eficiência do processo de degradação, o que se torna relevante numa possível aplicação a nível industrial.

Os resultados cinéticos de degradação fotocatalítica dos corantes estudados na presença de TiO_2 são bem representados por um modelo de reacção à superfície de Langmuir-Hinshelwood.

Ficou demonstrado que é possível obter resultados satisfatórios através da reutilização do dióxido de titânio utilizado nas experiências fotocatalíticas, o que se torna uma vantagem na utilização deste processo de descoloração de soluções fortemente coradas.

3.3 Degradação fotocatalítica na presença de um catalisador bifásico de TiO_2 e carvão activado

Tal como nos processos anteriormente estudados, as cinéticas de remoção de cor das soluções de corante contendo misturas de TiO_2 e carvões activados seguem uma cinética aparente de primeira ordem em relação à concentração de corante, o que possibilita a avaliação da eficiência do processo baseada na comparação das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}).

A quantificação do efeito provocado pela adição de carvão activado foi efectuada através do cálculo de um *factor sinérgico*, R , cujo valor é dado pela expressão (49), como sugerido na literatura [19]:

$$R = \frac{k_{ap}(\text{TiO}_2 + \text{CA})}{k_{ap}(\text{TiO}_2)} \quad (49)$$

Este efeito sinérgico é normalmente atribuído à formação de uma superfície de contacto entre o carvão e o dióxido de titânio através da qual o corante adsorvido no carvão activado é transferido para o TiO_2 fotoactivo, desencadeando-se o processo de degradação fotocatalítica [19, 21].

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre a influência das características químicas superficiais de vários tipos de carvões activados sobre a cinética de degradação fotocatalítica do corante SG. O carvão activado que demonstrou melhor desempenho (maior efeito sinérgico) na descoloração de soluções aquosas contendo o corante trisazo foi posteriormente utilizado em suspensões aquosas nos ensaios de degradação dos corantes ER e CHR.

3.3.1 Influência das propriedades químicas superficiais do carvão activado

A superfície do carvão activado é normalmente não-polar, embora possa apresentar uma ligeira polaridade provocada pelo processo de oxidação ao qual foi sujeito. Como resultado, os carvões activados tendem a comportar-se de forma hidrofóbica e com afinidade para compostos orgânicos, o que torna o seu uso atractivo principalmente em processos de adsorção desse tipo de poluentes em águas contaminadas [55].

Os grupos químicos superficiais dos carvões activados, bem como a própria natureza química dos corantes (catiónica ou aniónica) desempenham um papel fundamental no processo de adsorção deste tipo de poluentes orgânicos [41]. Deste modo, foram testados vários sistemas de catalisadores bifásicos constituídos por misturas de TiO_2 e de diferentes carvões activados, com químicas superficiais específicas de modo a determinar qual o tipo de material mais adequado a utilizar nos ensaios de degradação fotocatalítica dos corantes em estudo.

Realizaram-se ensaios de degradação fotocatalítica do corante SG na presença dos diferentes sistemas bifásicos para soluções com concentrações típicas entre 40 e 50 mg/L (de acordo com o que se observa em efluentes têxteis) e para uma relação mássica de CA/ TiO_2 de 1/5 (1 g/L em TiO_2 e 0,2 g/L em CA). Os resultados obtidos foram comparados em termos dos factores sinérgicos (R) calculados para cada carvão testado.

Observou-se um aumento sistemático do valor da constante cinética de primeira ordem, embora com diferentes magnitudes (Tabela 20) para os vários tipos de carvões activados utilizados.

O carvão activado NORIT ROX 0.8 (CA3), utilizado anteriormente com sucesso como suporte para catalisadores de metais nobres em processos de oxidação catalítica por via húmida de compostos poluentes modelo [56], foi testado após a sua submissão a vários tipos de tratamentos em fase líquida que consistiram basicamente numa activação química e/ou térmica.

Os tratamentos de activação em fase líquida efectuados conferem um aumento da acidez da superfície do carvão activado devido a um aumento substancial dos grupos funcionais ácido carboxílico e anidrido (outros grupos como fenol e lactona também se

encontram presentes em concentrações significativas). Estes tipos de tratamentos provocam igualmente um impacto significativo nas propriedades texturais deste tipo de materiais carbonosos [57], embora seja observada uma diminuição da sua área superficial BET em relação ao carvão original.

Os resultados obtidos revelam que não houve um aumento significativo no valor de R aquando da utilização de carvões tratados em relação ao carvão NORIT ROX 0.8 comercial não-tratado (CA3), o que indica que o desenvolvimento de uma superfície com características ácidas no carvão rico em grupos ácido carboxílico não provoca um aumento da fotoeficiência do processo (Tabela 20). De facto, observa-se que os melhores desempenhos foram obtidos para as amostras de carvão oxidadas com H_2O_2 (CA4) que provoca geralmente uma oxidação moderada e uma superfície menos ácida. É também de realçar que a amostra oxidada com ácido nítrico 5M, sem nenhum outro tipo de tratamento (CA5), não demonstra qualquer efeito sinérgico.

Tabela 20 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e factores sinérgicos (R) calculados para as experiências de degradação fotocatalítica utilizando misturas de TiO_2 e de diferentes tipos de carvões activados (CA) para diferentes concentrações iniciais de corante SG antes (C'_0) e após (C_0) o período de adsorção escura.

Catalisador	C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min^{-1})	R
TiO_2	80	49	0,0243	–
TiO_2 -CA1	60	44	0,0475	2,0
TiO_2 -CA2	70	44	0,0382	1,6
TiO_2 -CA3	70	46	0,0457	1,9
TiO_2 -CA4	70	42	0,0435	1,8
TiO_2 -CA5	80	41	0,0245	1,0
TiO_2 -CA6	80	42	0,0276	1,1
TiO_2 -CA7	75	50	0,0371	1,5
TiO_2 -CA8	75	50	0,0389	1,6
TiO_2 -CA9	73	43	0,0403	1,7

Deve-se, no entanto, ter em consideração que o factor R não se correlaciona com as propriedades estruturais dos carvões modificados. Observando o comportamento dos carvões CA5, CA6 e CA9, verifica-se que os dois primeiros, que foram modificados a temperaturas elevadas, apresentam factores sinérgicos de 1,0 – 1,1; o último, modificado a temperatura baixa, resultando numa área superficial intermédia, apresenta um factor R de 1,7.

Por sua vez, o carvão NORIT GAC 1240 PLUS (CA2), que consiste um carvão activado granular lavado com ácido e produzido por activação com vapor, originou um factor sinérgico de 1,6.

Comparando todos os carvões activados testados, observa-se que o efeito mais positivo ($R = 2,0$) foi atingido pelo carvão NORIT C-GRAN (CA1). Este carvão possui uma estrutura muito aberta (macro/mesoporosa), sendo especialmente eficiente na adsorção de moléculas orgânicas de elevado peso molecular, como é o caso do corante trisazo SG. Este carvão possui ainda uma química superficial especial, resultante de uma activação química controlada, utilizando o processo de oxidação com ácido fosfórico.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a fotoeficiência observada encontra-se intimamente relacionada com as propriedades superficiais do carvão activado.

Na Figura 40 encontra-se representado o espectro de reflectância difusa no UV-Vis dos materiais usados no estudo de degradação fotocatalítica (TiO_2 , CA1 e $\text{TiO}_2\text{+CA1}$), expressos em termos de unidades equivalentes de Kubelka-Munk.

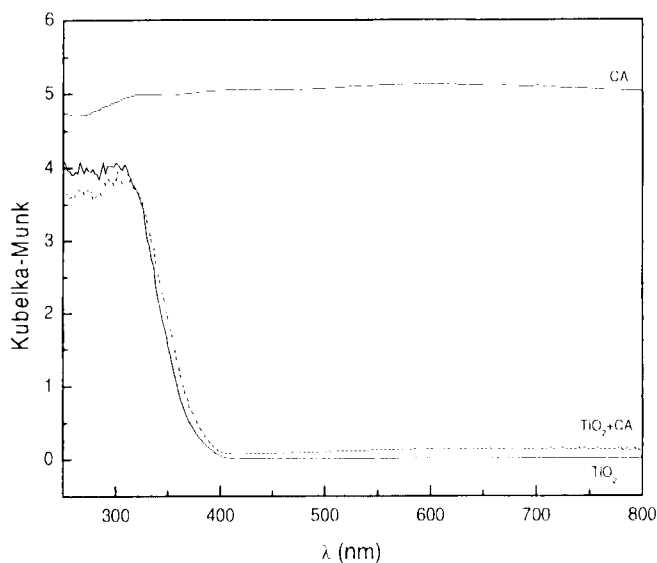


Figura 40 – Espectro de absorção eletrônica no modo de reflectância difusa do carvão ativado CA1, do catalisador TiO_2 e da mistura $\text{TiO}_2 + \text{CA1}$.

Como era já esperado, o dióxido de titânio não apresenta absorção acima do comprimento de onda de 400 nm. Por outro lado, para o carvão CA1 a absorção é total em toda a amplitude do espectro de UV-Vis. Os sistemas catalíticos $\text{TiO}_2 + \text{CA1}$ apresentam praticamente o mesmo padrão de absorção do que o TiO_2 . A comprimentos de onda inferiores a 320 nm os dois espectros apresentam-se praticamente idênticos. Para o restante espectro existe um aumento da absorção residual na região do visível.

Uma vez que a irradiação dos sistemas reacionais é feita com uma lâmpada de UV que emite a 253,7 nm, a mudança na parte visível do espectro não deverá interferir no processo fotocatalítico.

3.3.2 Determinação da concentração óptima de carvão activado

Do mesmo modo do que foi efectuado para as experiências fotocatalíticas em que se utilizou somente TiO_2 como fotocatalisador, foi determinada a concentração óptima de carvão activado a ser utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica via TiO_2 -CA. Neste caso, o parâmetro variado foi a concentração em carvão activado NORIT C-GRAN (CA1), tendo-se mantido a concentração de dióxido de titânio em suspensão em 1 g/L (de acordo com a concentração óptima determinada anteriormente) e a concentração inicial de corante SG antes do período de adsorção escura (C'_0) em 50 mg/L. A eficiência do processo fotocatalítico foi avaliada através da comparação entre as constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas para cada ensaio em que se variou a dosagem de carvão activado (Tabela 21).

Tabela 21 – Constantes aparentes de primeira ordem (k_{ap}) determinadas para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/ TiO_2 -CA para a mesma concentração inicial de SG antes do período de adsorção escura (C'_0) e de TiO_2 , tendo-se variado a concentração de CA1 (C_{CA}).

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	C_{CA} (mg/L)	k_{ap} (min^{-1})
50	20	0	0,0474
50	26	50	0,0483
50	33	100	0,0517
50	38	200	0,0553
50	39	250	0,0564
50	40	300	0,0529

O valor da constante cinética aparente de primeira ordem mais elevado foi obtido para uma concentração de carvão activado de 250 mg/L. A utilização desta concentração de CA1 provocou um aumento em cerca de 20% no valor da constante cinética da reacção de degradação do corante SG em relação ao caso em que se utilizou apenas TiO_2 . A partir desse valor de C_{CA} a cinética de degradação do corante por este processo torna-se mais

lenta, o que pode ser atribuído a um excesso de partículas de carvão activado, que contactam directamente com a superfície das partículas de dióxido de titânio impossibilitando este último de absorver radiação, afectando assim a eficiência do processo fotocatalítico. Por outro lado, uma quantidade excessiva de carvão presente nas suspensões impede a progressão da radiação UV no seio da solução, desfavorecendo o processo fotocatalítico.

O valor de C_{CA} utilizado nos estudos de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA foi de 200 mg/L, uma vez que entre essa concentração de CA e a concentração para a qual se obteve o valor máximo de k_{ap} apenas se observou um aumento da constante cinética aparente de 2%, não se justificando assim a utilização de uma maior quantidade de carvão. Deste modo, e em todos os ensaios de degradação fotocatalítica dos corantes em estudo, foi utilizada uma relação mássica entre carvão activado e semiconductor de 1/5.

3.3.3 *Ensaio de degradação do corante SG*

Seguindo a absorvância da solução aquosa ao comprimento de onda de 610 nm, após centrifugação da suspensão contendo TiO₂+CA1, verifica-se que a cinética do processo de degradação fotocatalítica deste corante segue um modelo de pseudo-primeira ordem. Antes de se proceder à irradiação das suspensões foi estabelecido um período de adsorção de 30 minutos, tal como se procedeu para o caso em que se utilizaram suspensões de apenas TiO₂. Todas as experiências foram realizadas em condições de pH e arejamento naturais.

A representação gráfica dos pontos calculados de $\ln(C_0/C)$ versus t dá origem a linhas rectas para todas as experiências com diferentes concentrações iniciais de corante (Figura 41).

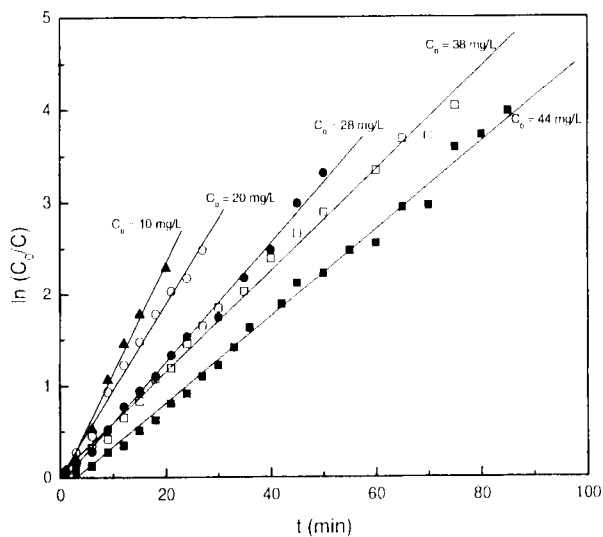


Figura 41 -- Cinética da degradação fotocatalítica do corante SG via UV/TiO₂-CA (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante ($\blacktriangle$ $C_0=10$ mg/L; $\circ$ $C_0=20$ mg/L; $\bullet$ $C_0=28$ mg/L; $\square$ $C_0=38$ mg/L; $\blacksquare$ $C_0=44$ mg/L).

As constantes cinéticas aparentes de primeira ordem, k_{ap} , foram obtidas a partir dos declives das rectas representadas na figura anterior (Tabela 22).

Tabela 22 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 15 minutos após o início da irradiação (χ_{15}) para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA com diferentes concentrações iniciais de corante SG antes (C'_0) e depois (C_0) do período de adsorção escura.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min ⁻¹)	χ_{15} (%)
60	44	0,0475	39,8
50	38	0,0553	56,3
40	28	0,0654	60,9
30	20	0,0941	77,0
20	10	0,120	83,1

No final das reacções fotocatalíticas foi atingida a descoloração completa das soluções aquosas do corante SG.

Para todos os casos observou-se uma diminuição de C'_0 após o período de adsorção, embora não tão evidente como no caso em que se utilizaram suspensões de TiO_2 . Essa diminuição na capacidade de adsorção do catalisador é atribuída à criação de uma superfície de contacto entre os dois sólidos (carvão activado e dióxido de titânio) a qual não se encontra acessível ao composto a degradar.

Para toda a gama de concentrações testada foi observado um efeito benéfico na cinética de degradação do corante SG resultante da adição de carvão activado NORIT C-GRAN às suspensões de dióxido de titânio.

3.3.4 Ensaios de degradação do corante ER

No estudo cinético da degradação fotocatalítica do corante Erionyl Red B através de um catalisador bifásico de TiO_2 +CA foi utilizado o carvão activado NORIT C-GRAN, uma vez que demonstrou um elevado comportamento sinérgico aquando da sua utilização na degradação do corante SG, o que se traduziu num aumento significativo da velocidade das reacções de decomposição do corante. A relação mássica entre carvão activado e TiO_2 foi mantida em 1/5, respectivamente. O decaimento das absorvâncias ao longo das reacções fotocatalíticas foi determinado ao comprimento de onda de 550 nm.

Uma vez mais, os resultados obtidos mostraram-se em conformidade com uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os resultados de degradação para diferentes concentrações iniciais de corante em solução (C_0) foram representados em termos da variação de $\ln (C_0/C)$ ao longo do tempo da reacção (Figura 42).

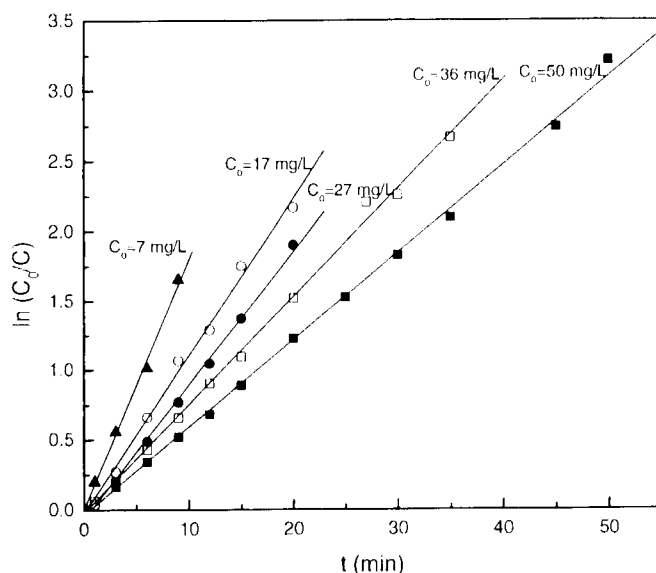


Figura 42 – Cinética da degradação fotocatalítica do corante ER via UV/TiO₂-CA (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante ($\blacktriangle$ $C_0=7$ mg/L; $\circ$ $C_0=17$ mg/L; $\bullet$ $C_0=27$ mg/L; $\square$ $C_0=36$ mg/L; $\blacksquare$ $C_0=50$ mg/L).

Os valores de k_{ap} mostram uma tendência decrescente à medida que se aumenta a concentração de corante a degradar (Tabela 23). Para os valores mais elevados de C_0 , a adição de carvão activado às suspensões de TiO₂ e corante ER revela um efeito benéfico para a cinética de degradação do composto orgânico, embora não tão significativo como no caso do corante SG.

O facto de o carvão NORIT C-GRAN possuir uma estrutura com características macro/mesoporosas faz com que seja mais eficiente na adsorção de moléculas de elevado peso molecular, como é o caso do corante SG. O corante ER, como possui uma estrutura molecular de menor dimensão não revela tanta afinidade para este tipo de material. Como consequência, as quantidades de corante adsorvidas no período de adsorção anterior à irradiação das suspensões revelam-se muito menores do que no caso do corante trisazo e igualmente menores do que no caso em que se utilizou somente TiO₂ como fotocatalisador.

Tabela 23 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 9 minutos após o início da irradiação (χ_9) para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/TiO₂-CA com diferentes concentrações iniciais de corante ER antes (C'_0) e depois (C_0) do período de adsorção escura.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min ⁻¹)	χ_9 (%)
55	50	0,0627	40,4
40	36	0,0776	48,3
30	27	0,0958	53,7
20	17	0,113	65,6
9	7,0	0,180	80,8

O comportamento anteriormente descrito pode ser comprovado através da comparação dos espectros de infravermelho da mistura TiO₂+CA ao longo da reacção de degradação do corante ER entre os números de onda de 2000 a 1000 cm⁻¹ (Figura 43).

A análise dos espectros permite afirmar que a adsorção do corante no carvão activado não constitui a etapa principal neste processo de degradação do corante ER, uma vez que não é visível uma alteração significativa do espectro de infravermelho da mistura TiO₂+CA ao longo da reacção fotocatalítica. As bandas características deste corante a 1504 e 1550 cm⁻¹ não se encontram visíveis no espectro da Figura 40B, o que pode ser atribuído à reduzida quantidade de composto adsorvido no catalisador bifásico. Os espectros de infravermelho obtidos durante o ensaio de degradação fotocatalítica do corante disazo não revelaram alterações significativas na estrutura vibracional do catalisador de TiO₂+CA.

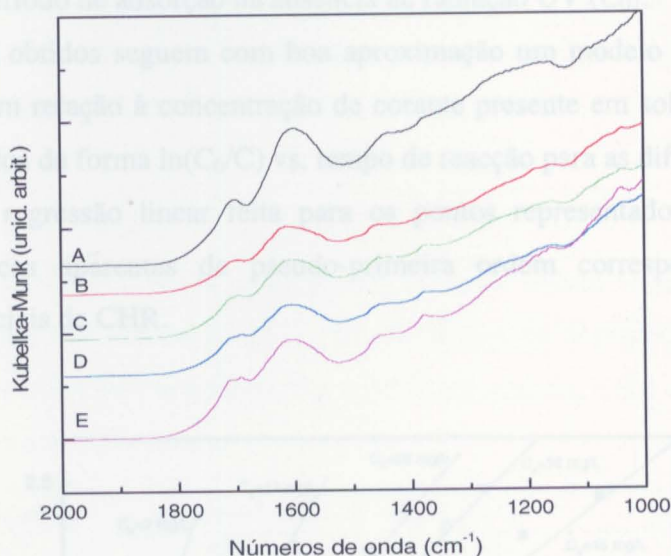


Figura 43 – Espectros de infravermelho (DRIFT) da mistura TiO_2 +CA ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante ER para uma solução com $C'_0=50$ mg/L. (A) TiO_2 +CA; (B) amostra obtida após o período de 30 minutos de adsorção escura; (C) amostra obtida ao final de 15 minutos após irradiação da suspensão; (D) amostra de TiO_2 +CA ao final de 30 minutos de reacção; (E) amostra de recolhida no final da reacção (75 min).

3.3.5 Ensaios de degradação do corante CHR

Foi efectuado o estudo de degradação fotocatalítica do corante CHR, por meio de radiação UV e do catalisador bifásico TiO_2 +carvão activado NORIT C-GRAN, de acordo com o procedimento descrito anteriormente para os corantes di e trisazo. A concentração inicial (C_0) foi variada entre 5 e 50 mg/L, mantendo-se a mesma razão mássica entre carvão activado NORIT C-GRAN e TiO_2 de 1/5. Uma vez decorrido o período de adsorção escura de 30 minutos foi registado o decaimento das absorvâncias ao comprimento de onda de

509 nm para as várias experiências em que o parâmetro alterado foi a concentração inicial de CHR após o período de adsorção na ausência de radiação UV (C_0).

Os resultados obtidos seguem com boa aproximação um modelo cinético de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante presente em solução. Os resultados foram representados da forma $\ln(C_0/C)$ vs. tempo de reacção para as diferentes experiências (Figura 44). Da regressão linear feita para os pontos representados foram obtidas as constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem correspondentes às várias concentrações iniciais de CHR.

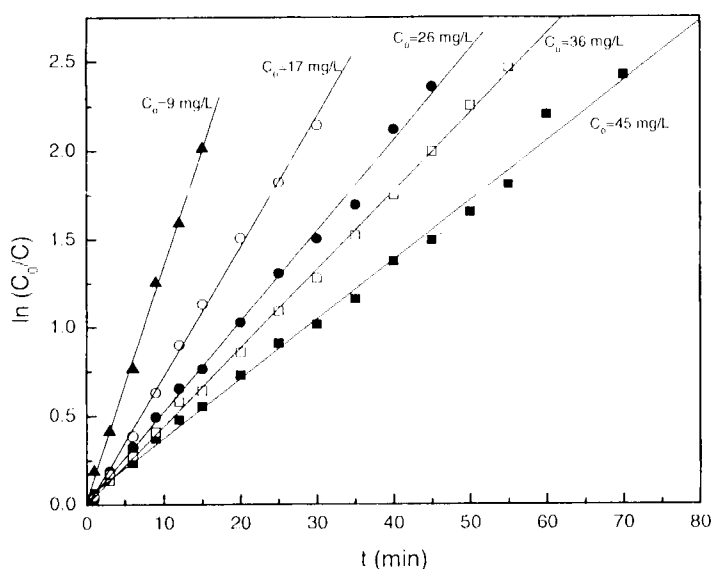


Figura 44 – Cinética da degradação fotocatalítica do corante SG via UV/TiO₂-CA (transformação linear de $\ln(C_0/C)$ vs. t) para diferentes concentrações iniciais de corante ($\blacktriangle$ $C_0=9$ mg/L; $\circ$ $C_0=17$ mg/L; $\bullet$ $C_0=26$ mg/L; $\square$ $C_0=36$ mg/L; $\blacksquare$ $C_0=45$ mg/L).

Tal como nos casos estudados anteriormente, verificou-se uma relação inversa entre os valores das concentrações iniciais de corante CHR (C_0) e dos valores obtidos para as constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem (k_{ap}), ou seja, foram observadas velocidades de degradação mais elevadas para as soluções mais diluídas (Tabela 24). Por meio deste processo e a um tempo de reacção muito reduzido de apenas 15 minutos

puderam-se observar percentagens de conversão de corante muito elevadas mesmo para as soluções mais concentradas e superiores às observadas no caso da utilização de TiO_2 somente como catalisador, o que se traduziu numa descoloração muito significativa das soluções para esse tempo de irradiação.

Tabela 24 – Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_{ap}) e conversão aos 9 minutos após o início da irradiação (χ_{15}) para os ensaios de degradação fotocatalítica via UV/ TiO_2 -CA com diferentes concentrações iniciais de corante CHR antes (C'_0) e depois (C_0) do período de adsorção escura.

C'_0 (mg/L)	C_0 (mg/L)	k_{ap} (min^{-1})	χ_{15} (%)
50	45	0,0336	42,5
40	36	0,0444	47,3
30	26	0,0513	53,4
20	17	0,0737	67,7
10	9,0	0,133	86,6

A adição de carvão activado não provocou uma alteração expressiva nas propriedades de adsorção do catalisador bifásico como se pode comprovar comparando as quantidades adsorvidas durante o período de 30 minutos de adsorção escura para o processo UV/ TiO_2 e UV/ TiO_2 -CA. Tal como no caso do corante Erionyl Red B (ER) não foram observadas alterações significativas no espectro de infravermelho do catalisador TiO_2 +CA durante a reacção de degradação fotocatalítica de CHR (Figura 45), o que indica que as quantidades de corante adsorvidas no dióxido de titânio são muito reduzidas.

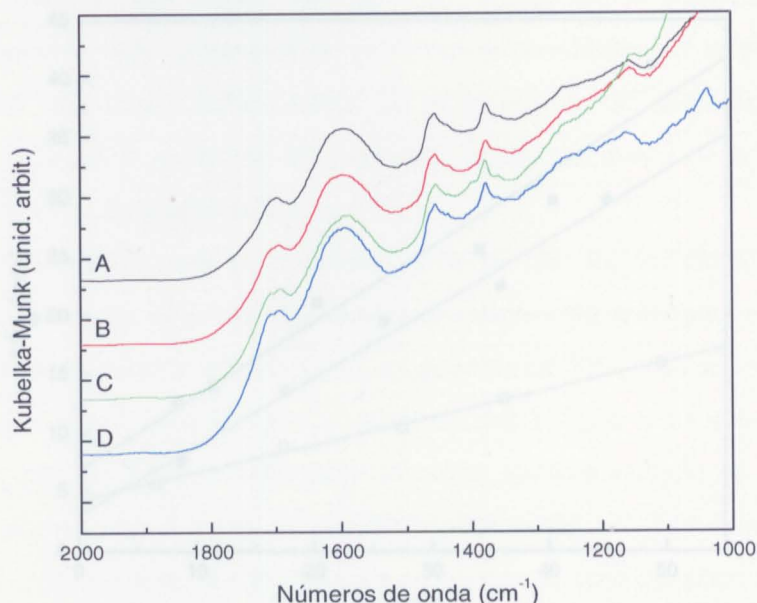


Figura 45 – Espectros de infravermelho (DRIFT) da mistura TiO_2+CA ao longo de várias etapas de uma experiência de degradação fotocatalítica do corante CHR para uma solução com $C'_0=50 \text{ mg/L}$. (A) TiO_2+CA “puro”; (B) amostra obtida após o período de 30 minutos de adsorção escura; (C) amostra obtida ao final de 30 minutos após irradiação da suspensão; (D) amostra de recolhida no final da reacção (100 min).

3.3.6 Cinética de degradação fotocatalítica na presença do catalisador bifásico

Considerando o comportamento cinético descrito em termos de um modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado, como foi já discutido na secção anterior (de acordo com um modelo de reacção à superfície do catalisador), foi obtida uma equação cinética de primeira ordem em relação à concentração de corante, de acordo com a equação (45). A representação gráfica de $1/k_{ap}$ em função de C_0 (Figura 46) segue uma relação linear (Eq. 46), tendo-se obtido os valores da constante de equilíbrio de adsorção, K_C , e da constante cinética, k_C , por regressão linear dos pontos representados (Tabela 25).

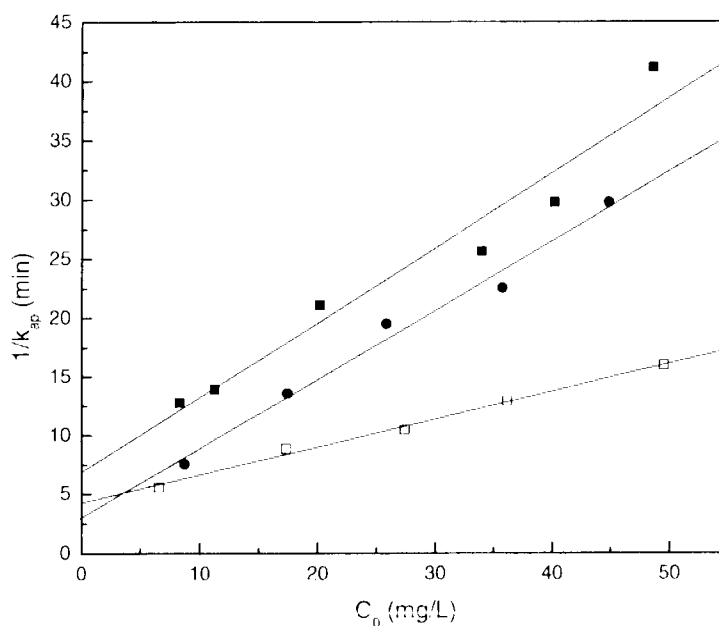


Figura 46 -- Determinação da constante de equilíbrio de adsorção, K_C , e da constante cinética da reacção, k_C , segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado para o processo de degradação fotocatalítica dos corantes SG (■), ER (□) e CHR (●) via UV/TiO₂-CA.

Tabela 25 – Constantes cinéticas (k_C) e constantes de equilíbrio de adsorção (K_C) obtidas para os corantes azóicos, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Corante	k_C (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_C (L mg ⁻¹)
SG	2,64	0,0928
ER	4,22	0,0558
CHR	1,70	0,197

Há que realçar que para o caso do corante SG, para o qual o carvão activado CAI revelou um maior efeito sinérgico, enquanto que a constante cinética aumentou relativamente à situação em que apenas se utilizou TiO₂ como catalisador, os valores de K_C

são semelhantes nos casos em que se utilizou somente TiO_2 e no caso em que houve adição de carvão activado, o que sugere que as termodinâmicas de adsorção são similares, existindo apenas diferença na cinética do processo. A conclusão que se pode tirar é que o carvão activado não altera radicalmente as propriedades de adsorção do catalisador resultante em relação à molécula do poluente orgânico, mas desempenha um papel importante na cinética do processo fotocatalítico.

Para todos os ensaios com os diferentes corantes não foi verificado qualquer efeito aditivo na capacidade de adsorção dos materiais sólidos. Na realidade, pode-se constatar que as quantidades de corante adsorvido nas suspensões de TiO_2 +CA são ainda menores do que as observadas para o caso em que se utiliza apenas TiO_2 , o que sugere que existe uma redução no número de sítios activos para adsorção, mesmo estando na presença de um adsorvente tão eficaz como é o caso do carvão NORIT C-GRAN. Este facto vem confirmar a explicação avançada anteriormente, baseada na criação de uma interface de contacto entre o TiO_2 e o CA, na qual as moléculas de corante não conseguem adsorver [21].

Contudo, deve-se realçar que à medida que a concentração inicial de corante aumenta, a fracção da superfície coberta também aumenta para uma mesma relação CA/ TiO_2 . No caso do corante trisazo, para uma concentração inicial de 30 mg/L, a quantidade de material não-adsorvido aumenta num factor de 2,5, enquanto que se pode estimar que a interface comum entre os dois materiais provoca uma redução de 3 – 30% na área total do catalisador [21].

As limitações à transferência de massa não devem interferir nos processos de degradação, uma vez que as soluções foram agitadas durante todas as experiências. Foi confirmado que diferentes velocidades de agitação não afectam a cinética dos processos.

Por outro lado, foi também verificado (embora não tenha sido feito um estudo cinético detalhado) que a constante cinética aumenta com a pressão parcial de oxigénio presente em solução, o que demonstra que o O_2 tem um papel importante na fotodegradação do corante.

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que a natureza química do carvão activado e a presença de oxigénio constituem dois factores determinantes para o processo de degradação, o que pode ser explicado em termos de dois mecanismos distintos:

- (i) A adsorção do corante no carvão activado é seguida por uma transferência do composto para a superfície do dióxido de titânio onde se dá a reacção de degradação fotocatalítica; a força motriz para esta transferência consiste, provavelmente, na diferença de concentrações de corante entre o carvão activado e o TiO_2 provocando a difusão do corante para o semiconductor.
- (ii) O carvão activado actua como um agente fotosensibilizador, que injecta um electrão na banda de condução do TiO_2 , o que faz desencadear a formação do radical $\text{HO}^\bullet$, que é extremamente reactivo e que é o responsável pela degradação do corante.

Enquanto que o primeiro mecanismo foi já discutido em sistemas similares aos descritos neste estudo [19-21], o segundo foi proposto para catalisadores de TiO_2 contendo coque [58], conceptualmente muito diferentes dos apresentados. No caso do primeiro mecanismo a degradação ocorre por via do processo descrito na equação (35) ou através dos radicais superóxido e hidroxilo formados pelos processos descritos pelas equações (33) e (34). O segundo mecanismo justifica a necessidade da presença de oxigénio no processo global de degradação.

Os carvões activados testados são utilizados tipicamente em processos de adsorção de moléculas orgânicas de elevadas dimensões, incluindo vários tipos de corantes. Investigações preliminares feitas com uma grande variedade de corantes, incluindo os utilizados no presente estudo, mostram que as cinéticas de adsorção no carvão activado são de facto muito mais lentas do que no TiO_2 . Baseado nestes resultados, 30 minutos foi o tempo seleccionado para o período de adsorção na ausência de radiação UV. Deste modo foi assegurado que a adsorção no carvão activado não competiria significativamente com a adsorção no dióxido de titânio. Adicionalmente, verificou-se que carvões activados com propriedades texturais idênticas apresentam comportamentos diferentes para com o mesmo corante, dependendo da sua química superficial.

De acordo com todos estes resultados, admite-se que a contribuição do primeiro dos dois mecanismos apresentados parece a menos importante.

Os sistemas de carvão activado que apresentam melhores desempenhos foram aqueles cuja superfície tem características básicas ou fracamente ácidas (de um ponto de vista de Lewis) e, portanto, aqueles que apresentam alguma disponibilidade em ceder electrões. Este facto vem ao encontro da possibilidade de haver um processo de transferência de electrónica do carvão para a banda de condução do TiO_2 , segundo o que é sugerido no segundo mecanismo proposto. As mudanças electrónicas observadas no espectro de reflectância difusa da mistura $\text{TiO}_2\text{+CA}$ (Figura 40) encontram-se igualmente de acordo com uma diminuição do gradiente de potencial do semiconductor, favorecendo o processo de transferência de electrões para a banda de condução.

3.3.7 Avaliação do processo

A introdução de carvão activado em po nas suspensões aquosas de TiO_2 induz um efeito benéfico na degradação fotocatalítica dos corantes SG, ER e CHR por irradiação das suspensões com radiação UV emitida a 253,7 nm.

As características químicas superficiais do carvão activado desempenham um papel fundamental no processo de adsorção dos compostos orgânicos e, conseqüentemente, no seu comportamento como co-adsorvente no processo de degradação fotocatalítica. Esse efeito foi contabilizado através do cálculo de um factor sinérgico (R) que permite a comparação entre os comportamentos cinéticos dos sistemas UV/ TiO_2 e UV/ $\text{TiO}_2\text{-CA}$.

A cinética de degradação fotocatalítica dos corantes azóicos por este processo segue um modelo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante. Os tempos irradiação que conduziram à descoloração completa das suspensões aquosas revelaram-se para todos os casos menores dos que foram observados para o caso do processo abordado no capítulo anterior. Para as soluções mais diluídas obtiveram-se cinéticas de degradação mais rápidas resultando em constantes cinéticas de primeira ordem mais elevadas (Figura 47).

A adição de carvão activado às suspensões de dióxido de titânio não resultou em qualquer efeito adicional na capacidade de adsorção do catalisador bifásico. Os valores de C_0 revelaram até uma diminuição menos acentuada após o período de adsorção preliminar,

o que é atribuído à criação de uma interface de contacto entre os sólidos na qual os compostos a degradar não conseguem adsorver. Estes resultados indicam que o carvão activado desempenha principalmente uma função de co-adjuvante no processo de transferência electrónica para o TiO_2 , originando uma maior eficiência na formação de radicais hidroxilo e, conseqüentemente, uma melhoria no processo de degradação dos corantes.

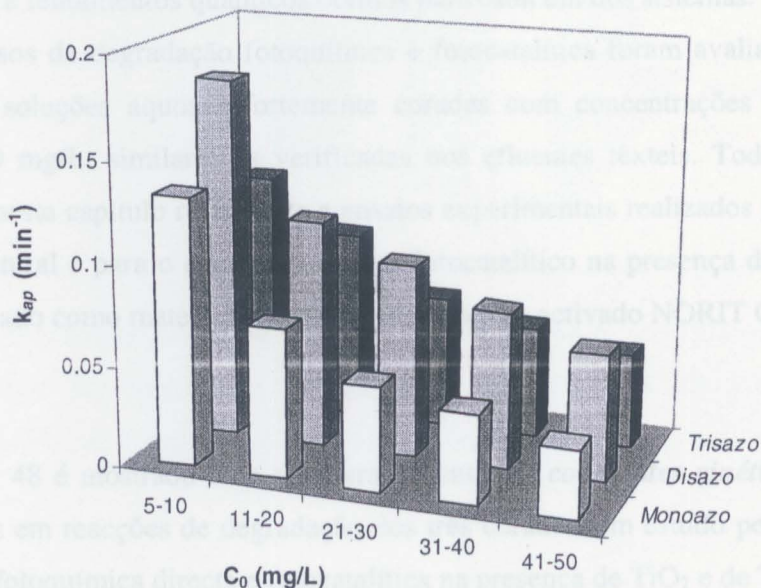


Figura 47 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas nas reacções de degradação fotocatalítica dos corantes mono, di e trisazo na presença do catalisador bifásico de TiO_2 -CA1.

Os resultados cinéticos de degradação fotocatalítica dos corantes em estudo seguem com boa aproximação um modelo de reacção à superfície do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Ficou demonstrado o efeito benéfico da utilização do catalisador bifásico na degradação de corantes azóicos em solução aquosa através de irradiação com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, principalmente para águas com uma coloração mais intensa, semelhantes às que se encontram nos efluentes têxteis reais.

3.4 Eficiência dos processos de degradação fotoinduzida

Nos capítulos anteriores ficou demonstrada a eficiência dos processos de degradação fotoinduzida dos corantes azóicos SG, ER e CHR através dos quais se atingiu a descoloração total das soluções aquosas tratadas. A comparação entre os três processos oxidativos abordados neste estudo foi efectuada a partir das constantes cinéticas, graus de mineralização e rendimentos quânticos obtidos para cada um dos sistemas.

Os processos de degradação fotoquímica e fotocatalítica foram avaliados para o caso particular de soluções aquosas fortemente coradas com concentrações iniciais (C_0) da ordem dos 50 mg/L, similares às verificadas nos efluentes têxteis. Todos os resultados apresentados neste capítulo referem-se a ensaios experimentais realizados em condições de arejamento natural e para o caso do processo fotocatalítico na presença de um catalisador bifásico foi usado como material co-adsorvente o carvão activado NORIT C-GRAN.

Na Figura 48 é mostrada uma comparação entre as *constantes cinéticas de primeira ordem* obtidas em reacções de degradação dos três corantes em estudo pelos processos de descoloração fotoquímica directa e fotocatalítica na presença de TiO_2 e de TiO_2 -CA.

Os resultados obtidos demonstram que para soluções aquosas com uma concentração de corante elevada (fortemente coradas) o processo de degradação fotocatalítico na presença de um catalisador bifásico de TiO_2 -CA revela-se o mais eficiente, conduzindo a cinéticas de degradação mais rápidas do que os restantes sistemas o que se traduziu numa maior rapidez na descoloração das soluções de corantes.

Este resultado confirma uma vez mais a existência de um efeito sinérgico causado pela introdução de carvão activado no processo fotocatalítico em relação ao processo em que apenas foi usado TiO_2 como fotocatalisador.

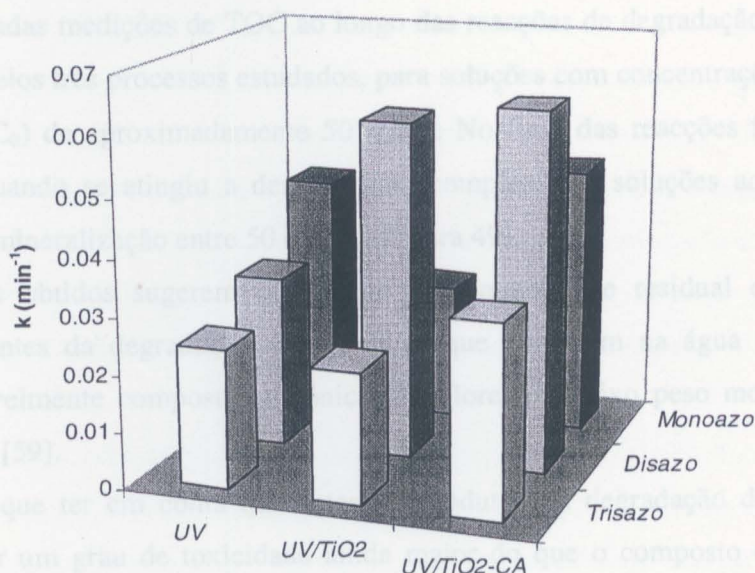


Figura 48 – Comparação das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem obtidas nos estudos cinéticos de degradação dos corantes SG, ER e CHR em soluções com concentração inicial de corante (C_0) de 50 mg/L obtidas pelos três processos de degradação estudados.

Embora o principal objectivo do tratamento dos efluentes gerados em tinturarias têxteis seja a eliminação da sua cor, há que considerar que a reutilização da água tratada no processo industrial só poderá ser feita se esta apresentar um baixo teor em compostos orgânicos. Deste modo torna-se importante a determinação do *grau de mineralização* atingido por cada processo estudado, isto é, a percentagem de compostos orgânicos convertidos a CO_2 e/ou a compostos inorgânicos de baixo peso molecular. Este parâmetro pode ser quantificado através da determinação da concentração em carbono orgânico total (TOC) ao longo das reacções de degradação dos corantes, uma vez que possibilita a quantificação do teor em compostos orgânicos existentes na solução aos vários tempos de irradiação.

Foram efectuadas medições de TOC ao longo das reacções de degradação dos corantes SG, ER e CHR pelos três processos estudados, para soluções com concentrações iniciais de corante típicas (C_0) de aproximadamente 50 mg/L. No final das reacções fotoquímica e fotocatalíticas, quando se atingiu a descoloração completa das soluções aquosas, foram obtidos graus de mineralização entre 50 e 75% (Figura 49).

Os resultados obtidos sugerem que existe uma quantidade residual de compostos orgânicos resultantes da degradação dos corantes que persistem na água tratada e que consistem provavelmente compostos orgânicos incolores de baixo peso molecular como aldeídos e ácidos [59].

Contudo, há que ter em conta que estes subprodutos da degradação do corante SG podem apresentar um grau de toxicidade ainda maior do que o composto original. Uma forma de eliminar esses subprodutos indesejáveis seria prolongar o tempo de irradiação das soluções a fim de se atingir a sua completa mineralização.

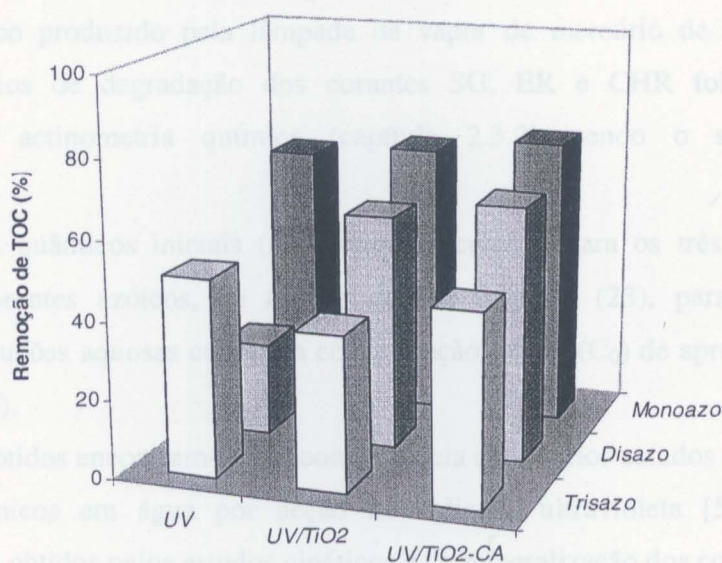


Figura 49 – Remoção do teor em carbono orgânico total obtido pelos três processos de degradação fotoinduzida para os corantes SG, ER e CHR.

Foi também verificado que ao longo do período de irradiação das soluções houve uma redução progressiva do valor TOC. Os resultados obtidos apresentavam alguma dispersão, mas seguiram uma tendência aproximadamente linear para todos os casos, o que é indicativo de que não houve formação de subprodutos muito resistentes à degradação.

O processo UV/TiO₂-CA demonstrou uma vez mais uma maior eficiência, tendo-se atingido graus de mineralização mais elevados do que pelos restantes processos. Os resultados obtidos encontram-se em concordância com resultantes dos estudos cinéticos.

O *rendimento quântico* (Φ) constitui um outro parâmetro utilizado para comparar as eficiências de diferentes processos de degradação por acção de radiação UV.

O valor do rendimento quântico pode variar numa gama considerável de acordo com a natureza e dosagem do catalisador no caso dos sistemas fotocatalíticos, com as condições experimentais como concentrações e temperatura e, especialmente, com a natureza da reacção considerada.

O fluxo fotónico produzido pela lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão utilizada nos ensaios de degradação dos corantes SG, ER e CIHR foi determinado anteriormente por actinometria química (capítulo 2.3.2), sendo o seu valor de 3.35×10^{18} fotões/s.

Os rendimentos quânticos iniciais (Φ_0) foram calculados para os três processos de degradação dos corantes azóicos, de acordo com a equação (23), para reacções de descoloração de soluções aquosas com uma concentração inicial (C_0) de aproximadamente 50 mg/L (Tabela 26).

Os resultados obtidos encontram-se em concordância com vários estudos de degradação de poluentes orgânicos em água por acção de radiação ultravioleta [50, 54, 60] e consistentes com os obtidos pelos estudos cinéticos e de mineralização dos corantes azóicos pelos três processos oxidativos.

Tabela 26 – Rendimentos quânticos iniciais ($\Phi_0 \times 100\%$) para as reacções de degradação dos corantes SG, ER e CHR pelos processos de degradação fotoquímica directa e fotocatalíticos na presença de TiO_2 e de $\text{TiO}_2\text{-CA}$.

	SG	ER	CHR
UV	0.38	0.76	0.61
UV/ TiO_2	0.21	1.28	0.56
UV/ $\text{TiO}_2\text{-CA}$	0.38	1.57	0.77

Os valores reduzidos dos rendimentos quânticos obtidos para os processos fotocatalíticos devem-se principalmente à possibilidade de recombinação dos pares electrão-lacuna fotogerados e à absorção de radiação por outros compostos para além do fotocatalisador.

A vantagem da utilização do sistema de degradação fotocatalítica na presença do catalisador bifásico de dióxido de titânio e carvão activado é uma vez mais comprovada.

3.5 Águas de tingimento: uma recolha de campo

Nos capítulos anteriores ficou demonstrada a eficiência dos sistemas fotoquímico e fotocatalíticos na remoção de cor de soluções aquosas contendo corantes azóicos. Nos casos estudados anteriormente apenas foi testada a degradação de um único corante presente em solução aquosa, o que não acontece na realidade nos efluentes têxteis. Nesse tipo de águas residuais encontram-se presentes misturas de inúmeros corantes e de outros compostos que assistem todo processo têxtil, tornando o seu tratamento difícil por processos convencionais de tratamento de efluentes líquidos.

Para testar a eficiência dos processos de degradação desenvolvidos neste estudo foi utilizada uma amostra de um efluente real proveniente de uma unidade fabril do sector têxtil situada na região do vale do Ave. O efluente testado resultou de uma amostra composta obtida ao longo de 24 horas de operação de uma unidade de tingimento de algodão e poliéster. Na Tabela 27 apresentam-se algumas características do efluente têxtil. Para além de corantes também se encontravam presentes nesta amostra real outras substâncias como produtos auxiliares têxteis, sais, encolantes, etc.

Tabela 27 – Características do efluente real tratado pelos processos de degradação fotoquímica e fotocatalítica.

Parâmetros	Valor determinado
CQO	249 mg/L
CBO ₅	61 mg/L
TOC	66 mg/L
Condutividade	2,48 mS/cm
pH	9,7
Corantes (% m)	0,5% Complexos metálicos
	5,1% Dispersos
	7,2% Ácidos
	57,0% Reactivos
	30,2% Sulfurosos
	<0,1% Directos

Com o intuito de testar a viabilidade de aplicação em casos reais dos sistemas de degradação fotoquímica e fotocatalítica estudados anteriormente foram realizados ensaios experimentais de degradação do efluente têxtil por meio de radiação UV na presença, ou não, de dióxido de titânio e do catalisador bifásico de TiO_2 -CA1.

Foi seguido o mesmo procedimento experimental utilizado nos ensaios de degradação dos corantes azóicos SG, EK e CHR, tendo-se registado a descoloração do efluente através da medição da absorvância da amostra ao longo do tempo de irradiação ao comprimento de onda fixo de 516 nm.

Em algumas experiências alimentou-se ao sistema reaccional uma corrente gasosa de oxigénio a um caudal de 10 mL/s e a uma pressão de 1 atm. No final dos ensaios de degradação foram recolhidas amostras para determinação da concentração de TOC.

Os resultados obtidos em todos os casos seguem com boa aproximação uma cinética de descoloração de primeira ordem determinada com base no decaimento da absorvância das soluções ao comprimento de onda característico de 516 nm.

Foram calculadas as constantes cinéticas aparentes de descoloração (k) para todos os sistemas testados e no final de cada ensaio foi calculado o grau de mineralização atingido através da determinação do teor em carbono orgânico total presente na água tratada (Tabela 28).

Tabela 28 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k), remoção de cor aos 15 minutos de irradiação (X_{15}) e remoção do teor em carbono orgânico total obtidos para vários sistemas de degradação fotoquímica e fotocatalítica do efluente têxtil.

Ensaio	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$X_{15} \text{ (%)}$	Remoção de TOC (%)
UV	0,0202	24,0	12,3
UV/ TiO_2	0,0252	27,8	40,0
UV/ TiO_2/O_2	0,0268	41,5	42,2
UV/ TiO_2 -CA	0,0293	45,3	59,1
UV/ TiO_2 -CA/ O_2	0,0387	45,9	60,5

A adição de catalisadores o sistema fotoquímico resultou num aumento da cinética de descoloração bem como do grau de mineralização da água tratada.

No final dos ensaios de degradação fotoquímica e fotocatalítica foi atingida uma remoção de cor de cerca de 90% para todos os casos. Todas as reacções ocorreram em períodos de irradiação nunca superiores a 90 minutos.

Aos 15 minutos de irradiação a percentagem de cor removida atingiu resultados significativos, destacando-se o processo fotocatalítico em que se utilizou o catalisador bifásico de TiO_2 -CA e em que se alimentou uma corrente gasosa de oxigénio através do qual para esse tempo de reacção se atingiu um grau de descoloração de aproximadamente 50%. Para este sistema foi atingido um grau de mineralização final de aproximadamente 61%, o que se revela bastante razoável.

A constante cinética de descoloração máxima foi obtida igualmente para o sistema anteriormente referido, o que comprova a eficiência do catalisador bifásico na reacção de degradação fotocatalítica.

A introdução da corrente de oxigénio provocou um aumento notório da eficiência dos processos fotocatalíticos em comparação com as experiências realizadas em condições de arejamento natural.

Na Figura 50 é apresentada a evolução do espectro de absorção do efluente real na região do visível ao longo da reacção de descoloração fotoquímica directa tal como descrito anteriormente.

É notório o desaparecimento progressivo da banda de absorção máxima a 516 nm, resultando uma perda gradual da cor da amostra de água a tratar. No final da reacção (90 minutos de irradiação) é visível uma absorção residual na região do ultravioleta resultante da presença de espécies químicas que absorvem radiação nessa zona espectral, o que poderia ser eliminado através do prolongamento do tempo de irradiação.

O baixo teor orgânico final do efluente tratado bem como o nível de descoloração atingido através dos processos fotoquímico e fotocatalíticos permitem a sua reutilização no processo industrial, conduzindo a uma gestão mais eficiente da água utilizada e reduzindo o impacto ambiental provocado pela descarga destas águas sem qualquer tipo de tratamento prévio.

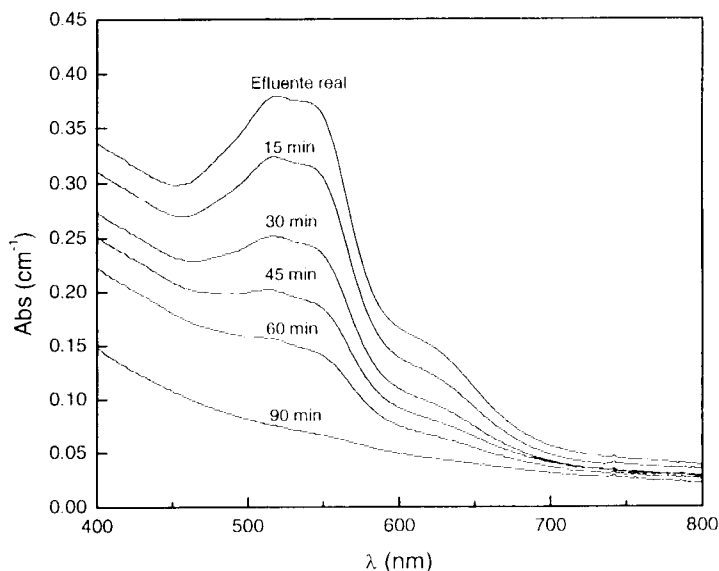


Figura 50 – Espectro de absorção electrónica na região do visível do efluente têxtil real antes e após contacto com luz UV para vários tempos de irradiação.

A utilização de suspensões de catalisadores constitui uma das maiores desvantagens dos processos fotocatalíticos, uma vez que se torna necessário proceder à remoção dos sólidos por filtração, o que envolve um aumento significativo do custo do processo. A imobilização do catalisador em suportes fixos constitui uma solução possível, permitindo uma mais fácil recuperação do catalisador.

Embora todos os estudos tenham sido realizados num reactor *batch*, a nível industrial, e de acordo com o caudal de efluente a tratar, tornar-se-ia mais vantajosa a utilização de um sistema em contínuo. Existem actualmente no mercado sistemas de tratamento de água por tecnologias UV constituídos por canais onde se situam uma ou várias baterias de lâmpadas capazes de degradar matéria orgânica de uma forma muito eficiente.

Ainda que os processos estudados tenham revelado uma elevada eficiência na descoloração de água contendo corantes dissolvidos, devem ser encarados em conjunto com outros processos convencionais de tratamento de efluentes líquidos com vista a uma optimização da sua eficiência face ao custo.

4 Conclusões

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões resultantes deste estudo de degradação fotoquímica e fotocatalítica de soluções aquosas contendo os corantes azóicos SG, ER e CHR.

A degradação fotoquímica dos corantes foi atingida eficientemente pelos três processos estudados: degradação fotoquímica directa e degradação fotocatalítica em suspensões de TiO_2 e de um catalisador bifásico de TiO_2 -carvão activado.

A irradiação directa das soluções aquosas com luz ultravioleta ao comprimento de onda de 253,7 nm revelou-se um processo muito eficiente para a descoloração de soluções com baixas concentrações de corante; para soluções com uma coloração mais forte os processos fotocatalíticos demonstram um melhor desempenho.

Independentemente do processo de oxidação fotoquímica usado, foi sempre atingida uma remoção de cor de praticamente 100%. Adicionalmente foi verificada uma diminuição significativa do teor orgânico das soluções tratadas.

Os resultados experimentais revelam que as cinéticas dos três processos de degradação seguem com boa aproximação um modelo de pseudo-primeira ordem, o que indica que, de um ponto de vista prático, é possível obter água descolorada numa escala de tempo conveniente.

Os valores das constantes cinéticas de primeira ordem obtidas para as reacções de degradação dos corantes azo pelos três processos estudados variam inversamente com a concentração inicial das soluções aquosas, o que pode ser explicado em termos de um efeito de filtro interno para o caso do processo puramente fotoquímico ou pela menor disponibilidade de sítios activos para reacção na superfície do catalisador à medida que se aumenta a concentração de corante em solução, no caso dos processos fotocatalíticos.

Não se verificou uma correlação directa entre o número de ligações azo ($N=N$) e a cinética de degradação das soluções contendo cada um dos corantes. A decomposição deste tipo de compostos orgânicos depende de vários factores como a sua natureza acídica, afinidade para com o catalisador, grupos funcionais presentes na sua estrutura molecular, etc.

Foram obtidos bons resultados aquando da reutilização do dióxido de titânio na degradação fotocatalítica dos corantes azóicos, tendo-se revelado um processo eficiente na remoção de cor de soluções aquosas fortemente coradas.

A adição de carvão activado em pó às suspensões de TiO_2 na presença de radiação UV induz um efeito benéfico na degradação fotocatalítica dos corantes em estudo. O carvão activado desempenha uma função de co-adsorvente e de co-adjuvante no processo de transferência electrónica para o dióxido de titânio aumentando deste modo a fotoeficiência do processo de degradação. Esse efeito foi quantificado em termos de um factor sinérgico (R). O carvão para o qual se verificou um maior efeito sinérgico foi o carvão activado NORIT C-GRAN. Este carvão possui uma estrutura porosa muito aberta, facilitando a adsorção de compostos orgânicos de elevado peso molecular, como é o caso dos corantes estudados. As características superficiais dos carvões activados desempenham um papel fundamental no processo de adsorção dos corantes e, consequentemente, no seu comportamento como co-adsorvente no processo de degradação fotocatalítica.

A adição de uma corrente gasosa contendo oxigénio ao sistema reacacional não provoca um efeito visível na cinética de degradação fotoquímica directa dos corantes azóicos. No caso dos processos fotocatalíticos, um aumento da pressão parcial de O_2 conduz a um aumento da constante cinética de pseudo primeira ordem. Neste caso, o oxigénio desempenha um papel de aceitador dos electrões fotogerados, evitando a recombinação dos pares electrão/lacuna, conduzindo a um aumento da eficiência do processo.

Os processos fotocatalíticos podem ser explicados em termos de um modelo Langmuir-Hinshelwood modificado para as reacções à superfície do catalisador entre os corantes e o

agente oxidante. Os valores obtidos para as constantes de equilíbrio de adsorção, K_C , e das constantes cinéticas das reacções, k_C foram os seguintes:

Cortantes	UV/TiO ₂		UV/TiO ₂ -CA	
	k_C (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_C (L mg ⁻¹)	k_C (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_C (L mg ⁻¹)
SG	1,58	0,0923	2,64	0,0928
ER	2,43	0,143	4,22	0,0558
CHR	1,26	0,128	1,70	0,197

De um ponto de vista aplicado, os resultados obtidos indicam que mesmo para uma solução modelo contendo apenas o corante, a eficiência de tratamento da água é fortemente dependente da concentração da corrente. No caso de correntes fortemente coradas, o facto de se utilizar um material com características adsorptivas será uma vantagem quando se utiliza radiação UV. As fontes de radiação UV são capazes de fornecer energia muito eficientemente, mesmo usando lâmpadas de baixa potência, apropriada para excitar um dióxido de titânio simples modificado com carvão activado.

A maioria dos efluentes reais, devido à grande complexidade na sua constituição, exige a utilização integrada de vários métodos de tratamento. A oxidação química fotoinduzida revela-se um dos processos mais indicados para o tratamento de águas contendo uma carga orgânica moderada, em termos de carência química de oxigénio, através do qual se atinge a completa mineralização dos poluentes ou a sua conversão a compostos mais biodegradáveis.

Embora o tratamento dos resíduos gerados nos processos industriais seja a opção mais imediata, a resolução deste problema ambiental, num futuro próximo, deverá assentar principalmente no desenvolvimento de tecnologias capazes de reduzir ao máximo os desperdícios de água e de matérias-primas.



5 Referências Bibliográficas

1. *Perfil da indústria têxtil e da moda em Portugal*. 2002, CENESTAP – Centro de Estudos Têxteis Aplicados, Observatório da Indústria Têxtil e do Vestuário.
2. *Direcção Geral do Ambiente e Ordenamento do Território – Norte, Recursos hídricos - Bacia hidrográfica do rio Ave*, 2002, www.dra-n.pt.
3. *AMAVE - Associação de Municípios do Vale do Ave, S.I.D.V.A. - Sistema Integrado de Despoluição de Vale do Ave*, 2002, www.amave.pt.
4. Boaventura, R.A., *Estudo não publicado*. 2002.
5. *Água Industrial – Efluentes Líquidos*, in *Guia de Gestão Ambiental para as Indústrias Têxtil e do Vestuário*. 2000, CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal.
6. Uygur, A., *An overview of oxidative and photooxidative decolonization treatments of textile waste waters*, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1997, 113(July/August): 211-217.
7. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today, 1999, 53: 51-59.
8. Leube, H. and Rüttiger, W., *Textile dyeing - Legal aspects, toxicology and ecology*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002, Electronic Release.
9. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications on the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 1999, 53: 155-129.
10. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, M., *Photochemical processes for water treatment*, Chemical Reviews, 1993, 93(2): 671-698.
11. Galindo, C., Jacques, P. and Kalt, A., *Photooxidation of the phenylazonaphtol AO20 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations*, Chemosphere, 2001, 45: 997-1005.
12. Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1: 1-21.

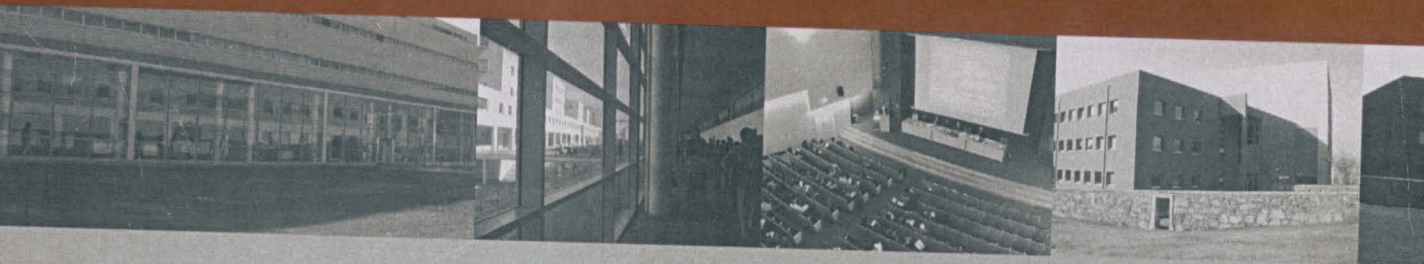
13. Devi, L.G. and Krishnaiah, G.M., *Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hydroxy-azo-benzene using various heat treated TiO₂ as the photocatalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 121: 141-145.
14. Zhang, Z., Wang, C.-C., Zakaria, R. and Ying, J.Y., *Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalyst*, Journal of Physical Chemistry, 1998, 102(B): 10871-10878.
15. Banhnemann, D.W., Kholuiskaya, S.N., Dillert, R., Kulak, A.I. and Kokorin, A.I., *Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36: 161-169.
16. Cao, L., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay, S.O. and Freihaut, J.D., *Photocatalytic oxidation of Toluene on nanoscale TiO₂ catalyst: studies of deactivation and regeneration*, Journal of Catalysis, 2000, 196: 253-261.
17. Li, J., Chen, C., Zhao, J., Zhen, H. and Orthman, J., *Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV-Vis irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37: 331-338.
18. Seo, D.-S., Lee, J.-K. and Kim, H., *Preparation of nanotube-shaped TiO₂ powder*, Journal of Crystal Growth, 2001, 229: 428-432.
19. Matos, J., Laine, J. and Herrmann, J.-M., *Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon*, Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18: 281-291.
20. Matos, J., Laine, J. and Herrmann, J.-M., *Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water*, Carbon, 1999, 37(11): 1870-1872.
21. Matos, J., Laine, J. and Herrmann, J.-M., *Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania*, Journal of Catalysis, 2001, 200: 10-20.
22. Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, S. and Yoneyama, H., *Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde*, Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(24): 9986-9991.

23. Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S. and Yoneyama, H., *Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide*, Environmental Science & Technology, 1996, 30(4): 1275-1281.
24. Torimoto, T., Okawa, Y., Takeda, N. and Yoneyama, H., *Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 103: 153-157.
25. Braun, A.M., Maurette, M.-T. and Oliveros, E., *Photochemical Technology*, 1991, England: John Wiley & Sons.
26. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Fernández, P. and Maldonado, M.I., *Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 64: 1-14.
27. Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. and Murugesan, V., *Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye Reactive Blue 4*, Chemosphere, 2002, 46: 1173-1181.
28. Shen, Y.-S., Wang, D.-K., *Development of photoreactor design equation for the treatment of dye by UV/H₂O₂ process*, Journal of Hazardous Materials, 2002, B89: 267-277.
29. Assabane, A., Ichou, Y.A., Tahiri, H., Guillard, C. and Herrmann, J.-M., *Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid)*, Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 24: 71-87.
30. Sauer, T., Neto, C. and José, H.J., Moreira, R. F. P. M., *Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 149(1-3): 147-154.
31. Figueiredo, J.L. and Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
32. Saquib, M. and Muncer, M., *Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source*, Dyes and Pigments, 2002, 53: 237-249.

33. Dhananjeyan, M.R., Fine, E. and Kiwi, J., *Synthetic polymer delivery system. Sustained release of persulfate during the photo-oxidation of an azo-dye*, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2000, 136: 125-131.
34. So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C. and Wing, P.K., *Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation*, Chemosphere, 2002, 46: 905-912.
35. Davydov, L., Pratsinis, S.E. and Smirniotis, P.G., *The intrinsic catalytic activity in photoreactors*, Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3435-3442.
36. Hunger, K., Mischke, P., Rieper, W., Raue, R., Kunde, K. and Engel, A., *Azo Dyes*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Electronic Release*. 2002.
37. Frank, S.N., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders*, Journal of Physical Chemistry, 1977, 81(15): 1484-1488.
38. Frank, S.N., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder*, Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(1): 303-304.
39. Herrmann, J.-M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., and Blanco, J., *Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspensions*, Catalysis Today, 1999, 54: 255-265.
40. Lin, S.H. and Lai, C.L., *Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon*, Environment International, 1999, 25(4): 497-504.
41. Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M. and Figueiredo, J.L., *Adsorption of dyes on activated carbon: influence of surface chemical groups*, Carbon, 2003, 41: 811-821.
42. Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. and Zaror, C.A., *Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon*, Langmuir, 2002, 18: 2111-2116.
43. Rao, G.R. and Sahu, H.R., *XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method*, Proceedings of the Indian Academy of Science (Chemical Science), 2001, 11(5-6): 651-658.

44. Vorontsov, A.V., Altynnikov, A.A. and Savinov, E.N., *Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 144: 193-196.
45. Grzechulska, J. and Morawski, A.W., *Photocatalytic decomposition of azo-dye Black 1 in water over modified titanium dioxide*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36: 45-51.
46. Kiriakidou, F., Kondarides, D.I. and Verykios, X.E., *The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes*, Catalysis Today, 1999, 54: 119-130.
47. Rivera-Utrilla, J. and Sánchez-Polo, M., *The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons*, Carbon, 2002, 40: 2685-2691.
48. Wong, C.C. and Chu, W., *The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources*, Chemosphere, 2003, 50: 981-987.
49. Nam, W., Kim, J. and Han, G., *Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor*, Chemosphere, 2002, 47: 1019-1024.
50. Chen, D. and Ray, A.K., *Photodegradation kinetics of 4-Nitophenol in TiO₂ suspension*, Water Research, 1998, 32(11): 3223-3234.
51. Chen, D. and Ray, A.K., *Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*, Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23: 143-157.
52. Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G. and Grasselli, J.G., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. 1991, Boston: Academic Press.
53. Kraeutler, B. and Bard, A.J., *Photoelectrosynthesis of ethane from acetate ion at an n-type TiO₂ electrode. The Photo-Kolbe reaction.*, Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(23): 7729-7731.
54. Vautier, M., Guillard, C. and Herrmann, J.-M., *Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of Indigo and Indigo Carmine*, Journal of Catalysis, 2001, 201: 46-59.

-
55. Al-Degs, Y., Khraishch, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., *Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent*, Water Research, 2000, 34(3): 927-935.
 56. Gomes, H.T., Figueiredo, J.L. and Faria, J.I., *Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27: L217-L223.
 57. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. and Órfão, J.J.M., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon, 1999, 37: 1379-1389.
 58. Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W. and Maier, W.F., *Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(4): 215-227.
 59. Cisneros, R.L., Espinoza, A.G. and Litter, M.I., *Photodegradation of an azo dye of the textile industry*, Chemosphere, 2002, 48(4): 393-399.
 60. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.-M., *Photocatalytic degradation of methylene blue in water*, Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31: 145-157.



FACULDADE DE ENGENHARIA

UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000067218