Mestrado Integrado em Engenharia Química

Fotocatálise para o tratamento de Água Residual proveniente de uma Fábrica de Azeite e recuperação das nanopartículas

Tese de Mestrado

de

Andreia Carina Gregório Pereira

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

Realizado em

Università degli Studi di Roma – La Sapienza

Orientador na Instituição Estrangeira: **Prof. Angelo Chianese**

Co-orientador na Instituição Estrangeira: **Dr. Ing. Marco Stoller**

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2011

"O futuro não pode ser previsto, mas pode ser inventado. É a nossa habilidade de inventar o futuro que nos dá esperança para fazer de nós o que somos."

Dennis Gabor

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador Prof. Angelo Chianese e ao meu co-orientador Dr. Ing. Marco Stoller, toda a disponibilidade e simpatia com que me receberam, motivação e incentivo pelo meu trabalho que foram uma mais-valia para o meu desempenho e concretização deste trabalho, pelo apoio e ajuda ao longo destes meses.

À minha colega e amiga Olga Sacco, tenho de agradecer todos os conhecimentos adquiridos que partilhámos, e todo o apoio e companheirismo que sempre me deu.

Às minhas colegas e amigas da FEUP, especialmente à Inês, Mécia, Vera, Eva, Maria, Natália, Raquel, Dânia, Patrícia e Adriana, que me acompanharam ao longo destes anos e sempre me motivaram e apoiaram, um muito obrigada!

Agradeço também às minhas companheiras e amigas de Erasmus, em especial à Sónia, Sílvia e Ana, por todo o apoio que me deram por terem acompanhado de perto este trabalho.

À minha família, em especial aos meus Pais, Irmão, Madrinha, Avós, Tios e Primos, agradeço por todo o apoio que sempre me deram, por estarem sempre presentes nos momentos mais difíceis e importantes da minha vida, pela paciência e encorajamento que sempre me deram.

Aos meus grandes amigos, o Júlio e a Zé que sempre me apoiaram incondicionalmente e que me deram força em todas as decisões que tomei, bem-hajam.

Resumo

A fotocatálise, para o tratamento da água residual proveniente de uma fábrica de azeite, é efectuada com nanopartículas ferromagnéticas, para que possam ser recuperadas e reutilizadas inúmeras vezes. Numa primeira fase são testadas nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2, activadas por radiação ultravioleta. E numa segunda fase são testadas nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, activadas por radiação solar.

As nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 podem ser utilizadas inúmeras vezes e apresentam sempre a mesma actividade, com redução do valor de CQO em 40%.

As nanopartículas activadas pela radiação solar, que são testadas em LED Azul no laboratório, apresentam uma boa actividade na fotocatálise de água residual proveniente de uma fábrica de azeite, e possível reutilização das mesmas nanopartículas. A redução de CQO na primeira utilização corresponde a 34,78%, 90 minutos depois da fotocatálise. E a sua reutilização apresenta uma redução de 39,35%. No entanto, a actividade das nanopartículas numa solução de azul-de-metileno não é viável quando se promove à sua reutilização, possivelmente devido à falta de HNO_3 para promover a activação da actividade das nanopartículas.

No futuro pretende-se promover a fotocatálise de determinadas águas residuais, usando recursos naturais. As nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N são umas potenciadoras partículas activadas pela radiação solar, o que torna o processo de fotocatálise mais económico e rentável.

Palavras-chave: Fotocatálise, Nanopartículas ferromagnéticas, Dióxido de Titânio, Água residual.

Abstract

The photocatalysis for the treatment of olive mill wastewater is made with ferromagnetic nanoparticles, which can be recovered and reused several times. In the first phase are tested ferromagnetics nanoparticles with TiO_2, activated by ultraviolet radiation. In the second phase are tested ferromagnetics nanoparticles with TiO_2-N, activated by solar radiation.

Ferromagnetic nanoparticles with TiO_2 can be used several times and always show the same activity, thus reducing the amount of COD by 40%.

The nanoparticles activated by solar radiation, which are tested in Blue LED in the laboratory, have a good photocatalytic activity in olive mill wastewater, and the possible reuse. The reduction of COD in the first use corresponds to 34,78%, 90 minutes after the photocatalysis. The reuse of this nanoparticles presents a reduction of 39,35%. However, the activity of nanoparticles in blue methylene solution is not viable when they are reuse, possibly due to missing HNO_3 to promote the activation of nanoparticles activity.

In the future, there is an intention of using natural resources to promote the photocatalysis of some type of wastewater. The ferromagnetics nanoparticles with TiO_2-N are a particular nanoparticles activated by solar radiation, which makes the process more economical and profitable.

Key-words: Photocatalysis, ferromagnetic nanoparticles, Titanium Dioxide, wastewater.

Índice

Índice.....i

Tabelas iv

Figuras.....v

Notação e Glossário.....vii

1 Introdução.....1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....1

1.2 Fotocatálise 2

1.3 Degussa P25.....4

1.4 Dióxido de Titânio 4

1.5 Dióxido de Titânio Dopado 5

1.6 Solução de Azul-de-Metileno 6

1.7 Legislação Ambiental.....7

2 Estado da Arte.....8

2.1 Tratamento físico-químico 8

2.2 Tratamento com Reagente de Fenton 9

2.3 Tratamento Biológico 9

2.4 Tratamento com microrganismos 10

3 Descrição Técnica..... 11

3.1 Procedimento experimental para sintetizar as nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2..... 11

3.2 Procedimento experimental da fotocatálise e recuperação das nanopartículas 13

3.3 Procedimento experimental para sintetizar as nanopartículas de TiO_2 dopado com Nitrogénio (TiO_2-N) 14

3.4 Procedimento experimental para sintetizar as nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N 15

3.5 Procedimento experimental para a fotocatálise das nanopartículas numa solução de Azul-de-Metileno..... 16

4 Resultados e Discussão 17

4.1 Fotocatálise após pré-tratamento com HNO_3 17

4.2 Espectroscopia de absorvância das nanopartículas 19

4.3 Análise do tamanho das nanopartículas 21

4.4 Fotocatálise sem pré-tratamento inicial 22

4.5 Análise da massa de sedimentação após fotocatálise 24

4.6 Curva de calibração da solução de Azul-de-Metileno 25

4.6.1 Teste das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2, "novas" e reutilizadas, na presença radiação ultravioleta 26

4.6.2 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de radiação Ultravioleta 28

4.6.3 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de uma lâmpada de Tungsténio 29

4.6.4 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de uma lâmpada LED Azul 30

4.6.5 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de uma lâmpada LED Branca 32

4.6.6 Análise do comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de radiação Ultravioleta 33

4.6.7 Análise do comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de lâmpada de Tungsténio 34

4.6.8 Análise do comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de LED Azul 35

4.7 Fotocatálise das partículas ferromagnéticas com TiO_2-N em água residual, na presença de radiação LED Azul 36

4.8 Comprimento de onda para diferentes nanopartículas 37

5 CONCLUSÃO 38

6 Avaliação do trabalho realizado 40

6.1 Objectivos Realizados 40

6.2 Outros Trabalhos Realizados 40

6.3 Limitações e Trabalho Futuro 41

6.4 Apreciação final 41

Anexo 1 Tabela da Legislação Ambiental 47

Anexo 2 Cálculos suplementares relativos ao ponto 3.1 48

Anexo 3 Protocolo da CQO 49

Anexo 4 Tipos de Radiação 51

Tabelas

Tabela 1: Redução da carência química de oxigénio (ΔCQO), ao longo do tempo.....17

Tabela 2: Análise do tamanho das nanopartículas, a longo do tempo.....22

Tabela 3: Reutilização das nanopartículas e respectiva redução de CQO 22

Tabela 4: Massa de sedimentação após fotocatálise e tratamento com do pH com HNO_3.....24

Tabela 5: Resultados para a curva de Calibração da solução de Azul-de-Metileno, com Dr. Lange (Lasa 100) e espectrofotómetro, para diferentes concentrações de Azul-de-Metileno, para um comprimento de onda igual a 480 nm.....25

Tabela 6: Avaliação das nanopartículas ferromagnéticas na presença de uma solução de azul-de-metileno 26

Tabela 7: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença de radiação ultravioleta 28

Tabela 8: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada de Tungsténio 29

Tabela 9: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Azul 31

Tabela 10: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Branca 32

Tabela 11: Análise da redução de CQO com nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N 33

Tabela 12: Análise da redução de CQO com nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N 34

Tabela 13: Análise da redução de CQO com nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N 35

Tabela 14: Carência química de oxigénio e respectiva redução, ao longo do tempo 36

Tabela 15: Análise da energia necessária para activar as nanopartículas em estudo.....37

Figuras

Figura 1: Procedimento geral para a síntese das nanopartículas γ-Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2 (Abramson et al., 2009). 3

Figura 2: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima. 11

Figura 3: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima. 12

Figura 4: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima. 12

Figura 5: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima. 13

Figura 6: a) Equipamento Dr. Lange, Lasa 100. **b)** LCK 914, Composto químico para medir CQO. 13

Figura 7: TiO_2 dopado com nitrogénio. a) TiO_2-N (1:10). b) TiO_2-N (1:4) 14

Figura 8: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima. 15

Figura 9: Azul-de-Metileno em forma de pó para efectuar a solução sintética. 16

Figura 10: Redução de CQO (%) com fotocatálise e redução total de CQO (%), que corresponde ao pré-tratamento com HNO_3 e posterior fotocatálise, ao longo do tempo. 1 - Primeira utilização das nanopartículas. 2 - Segunda utilização as nanopartículas.....18

Figura 11: Absorvância do Ferro, para diferentes comprimentos de onda (nm).....19

Figura 12: Absorvância molar do Ferro, para diferentes comprimentos de onda (nm). 19

Figura 13: Absorvância da Silica, para diferentes comprimentos de onda (nm).....20

Figura 14: Absorvância molar da Silica, para diferentes comprimentos de onda (nm). 20

Figura 15: Absorvância da Degussa P25, para diferentes comprimentos de onda (nm).....21

Figura 16: Absorvância da Degussa P25, para diferentes comprimentos de onda (nm).....21

Figura 17: CQO (g/L) em função do tempo (hr), com utilização das mesmas nanopartículas ferromagnéticas seis vezes para efectuar a fotocatálise. 23

Figura 18: Redução de CQO (ΔCQO, %) em função do tempo (hr), com utilização das mesmas nanopartículas ferromagnéticas seis vezes para efectuar a fotocatálise.....23

Figura 19: a) Água residual de uma fábrica de azeite sem qualquer tratamento. **b)** Água residual após tratamento com fotocatálise e posterior floculação.....24

Figura 20: Curva de calibração da solução de azul-de-metileno, com absorvância obtida no Dr. Lange e no espectrofotómetro. 25

Figura 21: Avaliação das nanopartículas ferromagnéticas na presença de uma solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo. 27

Figura 22: Nanopartículas de $Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ **a)** Nanopartículas "Novas". 27

Figura 23: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença de radiação ultravioleta, ao longo do tempo.....28

Figura 24: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada de Tungsténio, ao longo do tempo.....30

Figura 25: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Azul, ao longo do tempo.....31

Figura 26: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Branca, ao longo do tempo.....32

Figura 27: Diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo. 33

Figura 28: Diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo. 34

Figura 29: Diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo. 35

Figura 30: Espectro da luz visível (Intiridesigns, 2011).....37

Figura 31: Espectro da radiação LED (L.I.P.I., 2011) 37

Notação e Glossário

A Absorvância

I Intensidade da luz que atravessa o meio

I_0 Intensidade da luz incidente

C Concentração do material absorvedor

L Espessura da amostra através da qual a luz passa

Lista de Siglas

COD *Chemical Oxygen Demand*

CQO Carência Química de Oxigénio

BOD *Biochemical Oxygen Demand*

BET *Brunauer-Emmett-Teller* (Isotérmica de Langmuir)

LED *Light-Emitting Diode*

Letras gregas

ε Absorvância molar

λ Comprimento de onda nm

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O azeite é produzido a partir das azeitonas provenientes de oliveiras, e cada oliveira tem um rendimento que varia entre 15 a 40 kg de azeitonas por ano (Paraskeva *et al.*, 2006).

Um dos maiores problemas ambientais causados pela indústria alimentar no Mediterrâneo é a água residual resultante da fabricação de azeite, uma vez que 95% da produção mundial de azeite é proveniente desta região (Aktas, 2000; Lanciotti *et al.*, 2005; Marques, 2001; Turano *et al.*, 2002; Rivas *et al.*, 2001).

As características da água residual resultante da produção do azeite são variáveis, dependendo de muitos factores, tais como o método de extracção, o tipo e maturidade das azeitonas, a região de origem, as condições climáticas e os métodos de cultivo e processo de produção de azeite (Paraskeva *et al.*, 2006).

O azeite é produzido em lagares, a partir de azeitonas, por um método de pressão descontínuo ou por um método contínuo de centrifugação. O processo descontínuo produz menos água residual, mas com uma maior concentração relativamente ao processo de centrifugação (Paraskeva *et al.*, 2006).

De facto, o processo contínuo utiliza 2 Litros de água por cada quilograma de azeitonas, enquanto que o processo descontínuo necessita de muito menos quantidade de água para a produção de azeite. Apesar da composição do azeite depender do processo utilizado para o seu fabrico, a água residual proveniente de fábricas de azeite é uma emulsão estável constituída por "água de vegetação" das azeitonas, a água resultante do processo de fabricação do azeite (Aktas, 2000; Lanciotti *et al.*, 2005).

A fracção orgânica de água residual proveniente de uma fábrica de azeite inclui açúcar, taninos, polifenóis, pectinas e lípidos. A maioria dos problemas associados à poluição da água residual pode ser atribuída à fracção de fenóis (Aktas *et al.*, 2000; Lanciotti *et al.*, 2005).

A água residual proveniente da produção do azeite apresenta coloração escura, com aspecto turvo, odor forte, pH ácido, alta condutividade, valor de COD elevado, é rica em iões inorgânicos como o sódio, cloro e fósforo, tem matéria orgânica e sólidos suspensos na sua composição (Cañizares *et al.*, 2004; Gernjak *et al.*, 2004).

A eliminação de químicos tóxicos das águas residuais é um dos objectivos mais importantes do controlo da poluição ambiental (Han *et al.*, 2009; Kositzia *et al.*, 2004).

1.2 Fotocatálise

A fotocatálise tem despertado muita atenção na sua aplicação na purificação de águas residuais, por decomposição dos compostos orgânicos (Li *et al.*, 2007).

A fotocatálise homogénea e heterogénea tem mostrado bons resultados no tratamento de águas residuais provenientes de indústrias, águas subterrâneas e ar contaminado (Kositzia *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, a fotocatálise heterogénea usada para a oxidação total dos poluentes orgânicos e inorgânicos da água tem sido extensivamente estudada. A purificação ambiental, a partir da fotocatálise com Dióxido de Titânio (TiO_2), tem chamado muito à atenção devido aos inúmeros problemas ambientais que têm surgido pelo mundo inteiro (Gao *et al.*, 2003).

As nanopartículas magnéticas têm sido muito investigadas para numerosas aplicações nomeadamente em fluidos magnéticos, medicina, imagem de ressonância magnética, armazenamento de dados, sensores e tratamento de água residual. É necessário revestir a sua superfície com uma camada orgânica ou inorgânica, com o objectivo de proteger da degradação ou aglomeração, de acordo com os requisitos ambientais em que são utilizadas essas nanopartículas. O revestimento pode ser utilizado com o objectivo de adicionar novas funcionalidades ao núcleo magnético, como a discrição biológica, as propriedades ópticas, a capacidade catalítica ou de adsorção (Abramson *et al.*, 2009).

A imobilização catalítica tem despertado muito interesse por parte dos investigadores. Uma das propostas consiste na elaboração de uma espécie de fotocatalisador magneticamente separado, composto por três camadas, onde o centro é composto por Óxido de Ferro III (Fe_2O_3) que depois é revestido por uma camada de Sílica (SiO_2). A camada exterior é constituída por Dióxido de titânio (TiO_2). Estas nanopartículas ferromagnéticas podem ser separadas facilmente da solução tratada, por um campo magnético, e ter uma boa actividade fotocatalítica posteriormente para o tratamento de outras soluções. A actividade catalítica destas nanopartículas ferromagnéticas depende largamente do método de preparação utilizado, da quantidade de sílica aplicada, da temperatura de sintetização do produto e da composição das fases (Gao *et al.*, 2003).

A adição da camada de TiO_2 no centro magnético pode originar nanopartículas bifuncionais que podem ser aplicadas, por exemplo, como fotocatalíticos magnéticos. A camada intermédia de sílica isola a camada de TiO_2 do centro magnético de ferro de modo a melhorar a performance do catalisador (Abramson *et al.*, 2009).

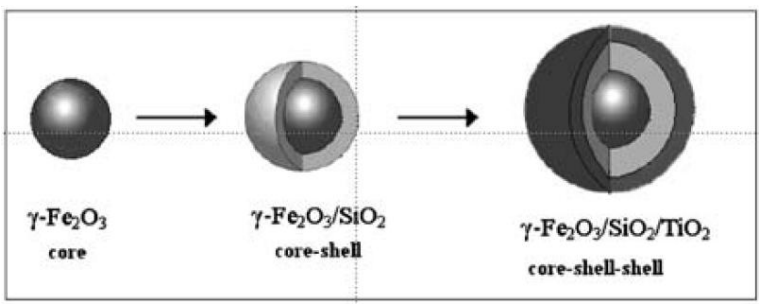


Figura 1: Procedimento geral para a síntese das nanopartículas γ-$Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ (Abramson *et al.*, 2009).

Há grandes dificuldades no sistema fotocatalítico relativamente à imobilização eficaz do TiO_2 e à consequente melhoria da actividade fotocatalítica. Efectivamente, para evitar a perda de TiO_2, a imobilização ou separação do titânio é muito importante. No entanto, a actividade fotocatalítica do TiO_2 diminui consideravelmente num sistema de leito fixo, uma vez que a área superficial efectiva do fotocatalisador diminui após a imobilização do titânio (Chen *et al.*, 2001).

As nanopartículas ferromagnéticas constituídas por γ-$Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ podem ser facilmente separadas da solução por um campo magnético e continuar com uma boa actividade fotocatalítica (Chen *et al.*, 2001).

Com o objectivo de proteger os nossos cursos de água da contaminação, o tratamento de efluentes produzidos deve ser extensivamente efectuado (Gad-Allah *et al.*, 2009).

Os processos oxidativos avançados apresentam uma técnica adequada para a destruição da maioria dos poluentes orgânicos presentes em águas residuais e esgotos. Estes processos permitem a formação de radicais –OH, que são altamente reactivos devido ao seu elevado poder de oxidação e é muito eficaz na oxidação dos micropoluentes orgânicos detectados na água residual. Os processos oxidativos avançados incluem a ozonização, radiação UV, fotocatálise, oxidação electroquímica, entre outros processos similares (Gad-Allah *et al.*, 2009).

É de conhecimento geral que determinados tipos de semicondutores fotossensíveis geram oxigénio activo quando expostos a radiação UV. O oxigénio activo oxida e decompõe substâncias orgânicas. O dióxido de titânio, que é um metal semicondutor, é o material elegido devido à sua química e biologia inactivas, é barato, estável e muito activo na presença de luz, apesar de apresentar uma banda larga de espectro (Gad-Allah *et al.*, 2009).

A fotocatálise é considerada um sistema efectivo para a mineralização de muitos orgânicos através da geração de radicais com o -OH e o $-O_2$. O TiO_2 é o semi-condutor mais amplamente utilizado nos estudos da fotocatálise e aplicação da mesma. No entanto, nestes últimos anos vê-se a necessidade de desenvolver novos catalisadores (Araña *et al.*, 2002).

1.3 Degussa P25

Degussa P25 é TiO_2 comercial constituída por 80% de anatase e 20% de rutilo. Estas nanopartículas apresentam forma esférica, com um diâmetro médio entre 65 e 85 nm e uma área superficial igual a 49±2 m^2g, pelo método BET (Bowering *et al.*, 2006; Janus *et* al, 2007).

A formação das partículas de Degussa P25 dependem directamente da relação entre a concentração e a temperatura, uma vez que influência o tipo de formato dos nanotubos constituintes destas nanopartículas (Morgan *et al.*, 2008; Raj *et al.*, 2009)

Este tipo de nanopartículas é muito utilizado como fotocatalisador "primário", quando se pretende testar outro tipo de novos catalisadores, uma vez que este é muito estudado a nível internacional, e com as características químicas e físicas já bem definidas (Bowering *et al.*, 2006; Hurum *et al.*, 2005). Uma vez que a Degussa P25 mostra actividade em muitas reacções fotocatalíticas, é usada em muitos e variados estudos (Ohn *et al.*, 2001).

1.4 Dióxido de Titânio

O nanocristal titania (TiO_2) tem recebido muita atenção, nas últimas décadas, devido às suas propriedades de transferência de electrões, por foto-indução associada à fase de anastase estável. O TiO_2 existe em quatro diferentes formas: anatase, rutilo, brookita e amorfo. No entanto, aquela que apresenta uma melhor actividade fotocatalítica e desempenho anti-bacteriano corresponde à fase anatase (Pillai *et al.*, 2007; Tachikawa *et al.*, 2007).

O dióxido de titânio é conhecido como um dos fotocatalisadores mais eficiente na degradação de poluentes orgânicos presentes no ar e em águas residuais, e tem sido extensivamente estudado, ao longo dos anos, visto apresentar estabilidade química, sem toxicidade e elevada reactividade fotocatalítica (Klosek *et al.*, 2001; Kosowska *et al.*, 2005; Mitoraj *et al.*, 2008).

Para o dióxido de titânio, o comprimento de onda ideal corresponde a uma banda com energia igual a 3,02 eV, o que corresponde a uma radiação ultravioleta com comprimento de onda igual a 410 nm. Assim, estas nanopartículas podem ser consideradas limitadas quando se pretende utiliza-las como fotocatalisadores, uma vez que só apresentam actividade na presença de uma fonte de Ultravioleta. Além disso, o TiO_2 absorve apenas 5% da energia do espectro solar, o que seria importante num futuro próximo desenvolver um tipo de TiO_2 com a capacidade de absorver uma maior quantidade de energia solar (Han *et al.*, 2009; Kosowska *et al.*, 2005; In *et al.*, 2007).

A base principal consiste na aplicação da fotocatálise, onde as moléculas orgânicas são foto-degradadas, para a purificação da água e do ar. A maioria das investigações e pesquisas focam-se na utilização do dióxido de titânio como catalisador, que mostra uma elevada reactividade e uma estabilidade química na presença de radiação ultravioleta, no caso da fase cristalina anastase do dióxido de titânio (Asahi *et al.*, 2001; Caimei *et al.*, 2006).

O desenvolvimento da fotocatálise pode aumentar a sua reactividade na presença de radiação visível, e também na presença de iluminação no interior de um determinado local (Asahi *et al.*, 2001; Klosek *et al.*, 2001).

É evidentemente importante que a dinâmica de absorção dos substratos e intermediários, a interacção electrónica entre o TiO_2 e os adsorventes, e a banda de estrutura e morfologia de TiO_2 são factores cruciais para estabelecer uma fotocatálise eficiente no sistema da reacção (Tachikawa *et al.*, 2007).

1.5 Dióxido de Titânio Dopado

Nos últimos anos tem sido efectuado um estudo com o propósito de "inventar" um tipo de fotocatalisadores de TiO_2 capazes de utilizar a radiação solar na actividade fotocatalítica para o tratamento de águas residuais (Han *et al.*, 2009; Ihara *et al.*, 2003).

Tem que se ter em consideração se existe actividade do TiO_2 dopado na presença de radiação visível. Para isso, foi avaliada a actividade fotocatalítica pela diminuição da concentração de uma solução sintética de azul-de-metileno, na presença de radiação fluorescente (Asahi *et al.*, 2001).

A actividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 dopado é superior quando comparada com a actividade das amostras de TiO_2 na presença de radiação visível. No entanto, a actividade é semelhante na presença de radiação ultravioleta (Asahi *et al.*, 2001; Irie *et al.*, 2003).

A utilização eficiente da energia solar é um dos maiores objectivos da ciência moderna e da engenharia e tem um grande impacto nas aplicações tecnológicas. De todos os materiais desenvolvidos, o dióxido de titânio continua a ser o mais promissor devido à alta eficiência, baixo custo e foto-estabilidade. No entanto, o TiO_2 requer radiação ultravioleta para a activação da fotocatálise. Como a radiação UV é apenas uma pequena percentagem da energia solar em relação à radiação visível, sente-se a necessidade de recorrer a nanopartículas com TiO_2 dopado, de modo a facilitar a captação de radiação visível para efectuar a fotocatálise pretendida (Burda *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2005).

As nanopartículas de TiO_2 são dopadas com a adição de aminas na sua composição, conferindo uma cor amarela aos cristais destas partículas. A mudança de cor dos nanocristais após a introdução de nitrogénio proporciona uma absorção maior da radiação visível (Burda *et al.*, 2003; Kobayakawa *et al.*, 2005).

O uso de nanopartículas de TiO_2 dopado, que são eficientes na fotocatálise activadas pela luz visível, são importantes para o meio ambiente na medida em que não se despende outro tipo de energia para proporcionar a fotocatálise (Burda *et al.*, 2003).

Inicialmente, foi dopado o TiO_2 com elementos de transição metálicos, como uma abordagem inicial, com o objectivo de mudar a resposta óptica. No entanto, este tipo de nanopartículas com metais apresenta, como principais desvantagens: instabilidade térmica e captura de electrões por centros metais (Han *et al.*, 2009; Kobayakawa *et al.*, 2005).

As nanopartículas de TiO_2 dopado apresentam uma cor amarelo vivo, que caracteriza a presença de nitrogénio na sua composição (Ihara *et al.*, 2003; Kosowska *et al.*, 2005).

Têm sido efectuadas muitas investigações viradas para a actividade fotocatalitica na presença da região espectral visível. Um dos métodos mais eficientes é o doping ou a modificação do TiO_2 com a introdução de não-metais, como o carbono ou o nitrogénio. O TiO_2-N tem recebido particular atenção e a sua síntese pode ser efectuada por diversos métodos, destacando-se três: 1) técnicas de implementação, 2) altas temperaturas para sintetizar TiO_2 na presença de atmosfera com nitrogénio gerada por compostos de nitrogénio como a amónia e a ureia, e 3) por métodos sol-gel (Mitoraj *et al.*, 2008).

A presença do átomo de N na matriz do TiO_2 aumenta a absorvância na região visível e conduz a um fotoquímico com actividade nessa mesma região. Acredita-se que a síntese de TiO_2 dopado com nitrogénio pode ser muito importante num futuro próximo na medida em que é apenas utilizada energia solar, na activação, para efectuar a fotocatálise (Wang *et al.*, 2007).

1.6 Solução de Azul-de-Metileno

O Azul-de-Metileno é um composto aromático, sólido, apresenta uma cor verde-escuro e é solúvel em água. Em contacto com a água produz uma solução sintética de cor azul.

A solução de azul-de-metileno é uma solução com características semelhantes a uma água residual proveniente da indústria têxtil, e é muito utilizada para testar o funcionamento das nanopartículas como fotocatalisadoras (Houas *et al.*, 2001; Lachheb *et al.*, 2002).

Esta solução permite variar a concentração, tem um pH e efeitos da luz exaustivamente estudados, o que permite um estudo mais eficiente e rápido das partículas fotocatalíticas (Kuo *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 1999; Lakshmi *et al.*, 1999).

A diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno permite perceber os efeitos da reactividade fotocatalítica (Kwon *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 1999).

1.7 Legislação Ambiental

A legislação ambiental referente às regras de protecção das águas, em Itália, está consignada no Decreto Legislativo No.152, de 3 de Abril de 2006, sendo transcritos os artigos mais relevantes.

O Artigo 74, alínea h), descreve que as águas residuais industriais são todas as águas residuais descarregadas a partir de instalações com actividades comerciais ou produção de matérias-primas (Decreto Legislativo No.152, 2006).

No Artigo 125 estão presentes os pedidos de licenciamento de descargas de águas residuais indústrias, destacando-se no ponto 2 que, no caso de descargas de substâncias deve ser mencionada a capacidade de produção com referencia à capacidade horária máxima multiplicada pelo número de horas de trabalho diário e o número de dias úteis (alínea a). Também deve ser referido o tempo de utilização de água em cada processo de produção específico (alínea b) (Decreto Legislativo No.152, 2006).

No Anexo 5, o ponto 1.2 refere-se às águas residuais industriais. O ponto 1.2.1 descreve que as descargas de águas residuais indústrias devem estar em conformidade com os limites de emissão estabelecidos na Tabela 3 (Anexo 1). Os valores-limite das descargas, expressos em concentração, não podem exceder os valores especificados nessa Tabela 3, apresentada no Anexo 1 (Decreto Legislativo No.152, 2006).

2 Estado da Arte

Durante anos, foram propostos diversos processos físico-químicos, nomeadamente a evaporação simples, a ultrafiltração e a osmose inversa, para reduzir os efeitos de poluição provocados por águas residuais provenientes de fábricas de azeite (Lanciotti *et al.*, 2005).

Também têm sido estudadas e realizadas enumeras experiências relativas a processos biológicos tanto anaeróbios como aeróbios e a utilização de determinados microrganismos específicos para o tratamento e purificação das águas residuais provenientes de inúmeras indústrias, nomeadamente da produção de azeite.

2.1 Tratamento físico-químico

Os processos físicos simples como a diluição, a evaporação, a sedimentação, a filtração e a centrifugação têm sido implementados no tratamento de águas residuais resultantes da produção do azeite. No entanto, nenhum desses processos é capaz de reduzir a matéria orgânica e a toxicidade da água residual para limites aceitáveis. A diluição é muitas vezes utilizada antes do tratamento biológico, com o objectivo de reduzir a toxicidade dos microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. A evaporação e a sedimentação apenas concentram a água residual, mas não degradam a matéria orgânica. A concentração resultante e o sobrenadante, no caso da sedimentação, precisam de outro tratamento. Da mesma forma, no processo de evaporação, a "pasta" resultante necessita de um tratamento suplementar (Paraskeva *et al.*, 2006; Turano *et al.*, 2002).

Usualmente, a combinação de processos físicos ou a combinação de processos físicos com coagulação/floculação ou tecnologias de adsorção promovem uma redução de matéria orgânica mais eficiente (Paraskeva *et al.*, 2006).

Segundo Turano *et al.*, um dos tratamentos propostos para o tratamento da água residual proveniente da fabricação de azeite consiste numa centrifugação primária, onde os sólidos suspensos são removidos e a fase separada é posteriormente sujeita a ultrafiltração, para a centrifugação do sobrenadante (Turano *et al.*, 2002).

2.2 Tratamento com Reagente de Fenton

O reagente de Fenton consiste numa mistura de iões Fe^{2+} com peróxido de hidrogénio e, tem como principal objectivo oxidar muitas moléculas orgânicas, sem recorrer a um equipamento complexo, altas pressões e altas temperaturas. Tem sido muito aplicado no tratamento de águas residuais, lamas e solos contaminados, com o objectivo de degradar a matéria orgânica, diminuir a toxicidade, aumentar a biodegradabilidade, diminuir o CBO, a CQO e o TOC (Castro *et al.*, 2001; Kositzia *et al.*, 2004).

Este reagente é utilizado no tratamento de diversos efluentes, independentemente da sua contaminação, concentração e natureza. É um processo económico caracterizado pela aplicação simples e possibilidade do uso de reactores perfeitamente agitados, sendo possível adaptar o sistema a diferentes volumes e condições, de acordo com o caso específico (Rivas *et al.*, 2001).

2.3 Tratamento Biológico

Os processos biológicos têm aplicações mundiais para o tratamento das águas residuais. Estes processos são considerados amigos do ambiente, seguros e de baixo custo. O tratamento biológico é capaz de remover a matéria orgânica e os nutrientes inorgânicos (Paraskeva *et al.*, 2006; Lanciotti *et al.*, 2005).

A digestão anaeróbia é efectuada na ausência de oxigénio a partir de microrganismos anaeróbios, principalmente bactérias. A maior parte dos processos são a hidrólise, a ácidogenese, a metanogenese, sendo considerado este último, o processo mais importante. A digestão anaeróbica é um dos processos mais populares no tratamento da água residual proveniente da produção do azeite e requer pouca energia, durante todo o processo (Paraskeva *et al.*, 2006; Rivas *et al.*, 2001).

Segundo Lanciotti *et al.*, o tratamento anaeróbico das águas residuais provenientes de fábricas de azeite foi proposto mais recentemente em reactores Batch e resulta numa produção de 57,1 L de metano a partir de 1 L de águas residuais. No entanto, a cultura anaeróbia requer um período de adaptação de 15 a 25 dias com um consequente aumento dos custos, devido à necessidade de armazenamento dessa mesma água residual. A geração de odores na actividade anaeróbica e o potencial risco de contaminação tornam o processo pouco viável (Lanciotti *et al.*, 2005).

O tratamento aeróbio é também utilizado, frequentemente, no tratamento deste tipo de água residual. Este tipo de tratamento biológico requer um elevado tempo de residência e um pré-tratamento da água residual relativo ao pH, à diluição da mesma e aclimatização dos microrganismos. A grande vantagem destes processos biológicos é o baixo custo a nível operacional e de equipamento (Paraskeva *et al.*, 2006; Rivas *et al.*, 2001).

2.4 Tratamento com microrganismos

Diversos autores utilizam a água residual das fábricas de azeite como substrato para o crescimento adequado de microrganismos, com o objectivo de reduzir a CQO e o CBO, com a produção de enzimas e de biomassa (Lanciotti *et al.*, 2005).

A *Y. lipolytica* é uma óptima candidata à purificação de águas residuais de fábricas de azeite e pode reduzir o risco de poluição provocado pela mesma devido à sua capacidade de crescer neste tipo de águas residuais, reduzir a quantidade de CQO e CBO e produzir biomassa. Segundo Lanciotti *et al.*, os principais objectivos do trabalho experimental relativamente ao uso de *Y. lipolytica* foram avaliar as diferentes estirpes de *Y. lipolytica* e seleccionar a que melhor se adequa ao tratamento da água residual. Este trabalho experimental permitiu identificar algumas espécies de *Y. lipolytica* com algumas características interessantes capazes de reduzir o impacto de poluição provocado pelas águas residuais provenientes de fábricas de azeite e consequente produção de biomassa e outros metabolitos, como lipases e ácido nítrico. Contudo, é necessário optimizar o processo para que possa ser aplicado a nível industrial, onde ocorre a poluição real provocada pela própria água residual (Lanciotti *et al.*, 2005).

3 Descrição Técnica

3.1 Procedimento experimental para sintetizar as nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2

Inicialmente, efectua-se o centro magnético das nanopartículas ferromagnéticas que consiste nos seguintes passos:

- Num gobelé de 3 L coloca-se 21,42 g de $FeCl_3$, 66 mL de HCl (2M), 227 mL de água destilada e 44 mL de Na_2SO_3 (1M), com agitação contínua a 1500 rpm. Introduz-se 1 L de NH_4OH (0,85M), através de uma bomba doseadora, com um caudal igual a 20 mL/min.

- Após recuperação das nanopartículas, coloca-se no forno a 105 °C, durante 12 horas.

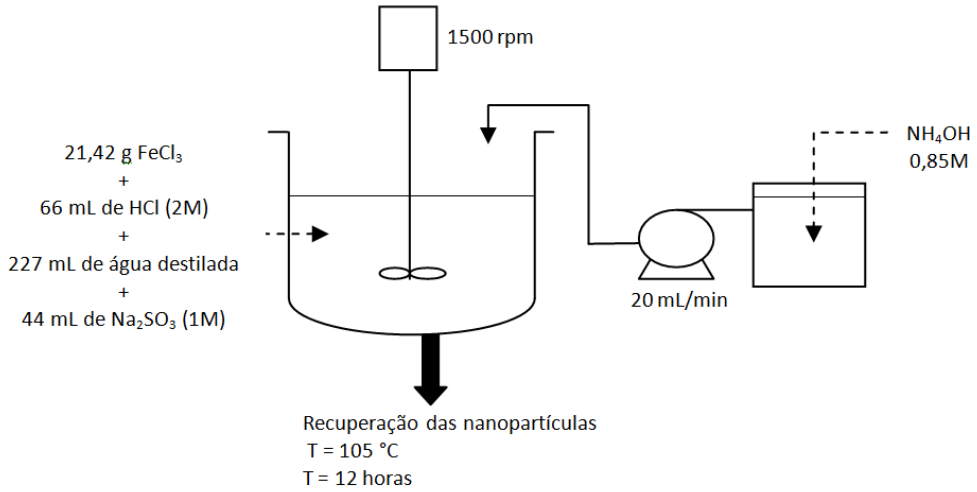


Figura 2: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima.

Posteriormente introduz-se uma camada de silicone no centro de ferro para proporcionar uma maior estabilidade entre o ferro e o dióxido de titânico. Para isso efectuam-se os seguintes passos:

- Colocam-se 6 g de ferro previamente produzido com 3 L de água destilada, num reactor de 5 L, com agitação contínua igual a 1500 rpm, durante 12 horas.

- Com uma bomba doseadora e com um caudal igual a 10 mL/min adiciona-se uma solução de Na_2SiO_3 (3%), após ajuste do pH para um valor igual a 10, com HCl (30%).

- As nanopartículas húmidas, compostas por um centro de ferro e uma camada de silicone, são colocadas no forno a 450 °C, durante 30 minutos.

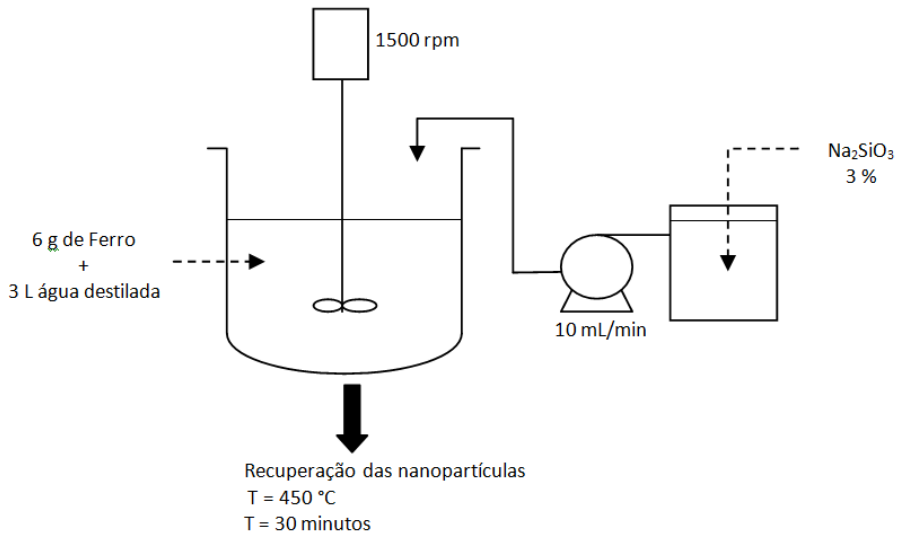


Figura 3: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima.

Finalmente, é colocada a camada de Dióxido de Titânio, que consiste nos seguintes passos:

- Num gobelé de 250 mL, coloca-se 2 g de pó ferromagnético com a camada de sílica, previamente obtido, com 25 mL de água destilada, com agitação contínua igual a 500 rpm.

- Passados 30 minutos adiciona-se 2 g de TiO_2 e agita-se continuamente até se obter uma solução homogénea.

- Posteriormente, a solução obtida é colocada no forno a 450 °C, durante 6 horas.

- Passadas 6 horas as nanopartículas ferromagnéticas estão secas e prontas a ser utilizadas na fotocatálise.

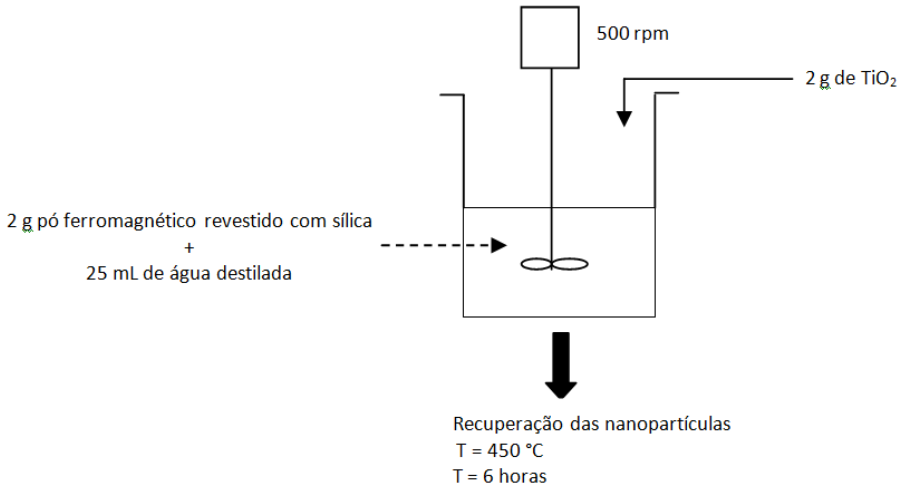


Figura 4: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima.

Os cálculos preliminares para preparar as soluções utilizadas ao longo deste procedimento experimental, encontram-se no Anexo 2.

3.2 Procedimento experimental da fotocatálise e recuperação das nanopartículas

Inicialmente, são introduzidos, num reactor, 2 L de água residual resultante de uma fábrica de produção de azeite e 6 g de nanopartículas ferromagnéticas com uma camada de sílica e TiO_2. Promove-se a agitação contínua da solução e coloca-se radiação UV com comprimento de onda igual a 365 nm.

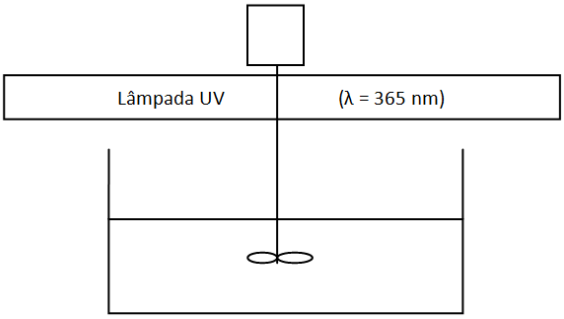


Figura 5: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima.

É efectuada a medição da redução da matéria orgânica através da medição do valor de CQO no Equipamento Dr. Lange (Procedimento em Anexo 3), para diferentes horas, de modo a verificar quantas horas são necessárias para ocorrer uma redução significativa da carência química de oxigénio.

Figura 6: a) Equipamento Dr. Lange, Lasa 100. **b)** LCK 914, Composto químico para medir CQO.

Posteriormente, são recuperadas as nanopartículas utilizadas na fotocatálise, para um outro tratamento fotocatalítico.

A água residual tratada com fotocatálise é recolhida e tratada com ajuste de pH, com adição de HNO_3. São efectuados diferentes ajustes de pH de modo a perceber qual o pH que melhor provoca a floculação das partículas dispersas na água residual.

3.3 Procedimento experimental para sintetizar as nanopartículas de TiO_2 dopado com Nitrogénio (TiO_2-N)

Este procedimento experimental foi baseado no artigo de Abazovic *et al.* (2008), sofrendo algumas pequenas alterações.

Primariamente, foi colocado o NH_3 no congelador, durante algumas horas, para estar a 4 °C no decorrer da reacção química.

Foram ajustadas duas bombas peristálticas, uma para a solução de Titânio tetraisopropoxido (TTIP) 97% e outra para o Hidróxido de Amónia (NH_4OH) 30%, com uma proporção de 1 para 10 (1:10) respectivamente.

Estas duas soluções foram introduzidas em simultâneo num "spin disc", durante 10 minutos, e depois foi retirado desse equipamento o produto resultante.

Também se efectuaram nanopartículas de TiO_2 dopado com uma proporção de reagentes de 1:4.

Depois de retirado o produto, este foi lavado com água destilada para retirar o excesso de amónia presente.

Deixou-se secar durante 24 horas, e depois foi colocado no forno, a 450 °C, durante 10 minutos.

Na figura 7 pode verificar-se a diferença de cor das nanopartículas de TiO_2-N, de acordo com a proporção de reagentes utilizados para efectuar as mesmas.

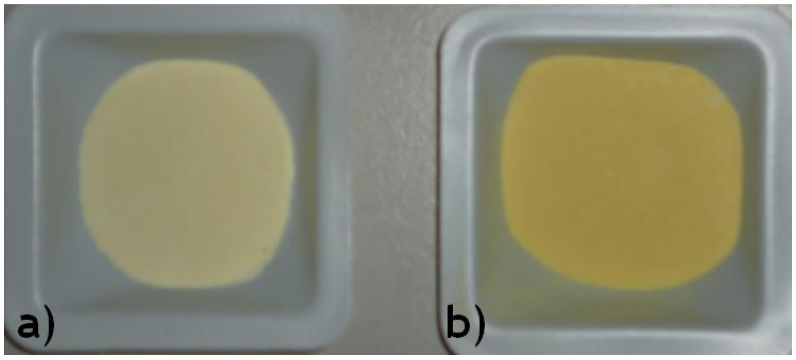


Figura 7: TiO_2 dopado com nitrogénio. a) TiO_2-N (1:10). b) TiO_2-N (1:4)

3.4 Procedimento experimental para sintetizar as nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N

Foram colocadas 3 g de Fe_2O_3 + SiO_2 em 100 mL de água destilada e promoveu-se uma agitação contínua da solução até homogeneizar.

Depois foram colocadas 3 g de TiO_2 dopado com nitrogénio, que foi previamente produzido (como é descrito no ponto 3.3), em 100 mL de NH_4OH e agitou-se até homogeneizar a solução.

Colocaram-se as duas soluções num mesmo gobelé e promoveu-se uma agitação contínua, durante 3 horas.

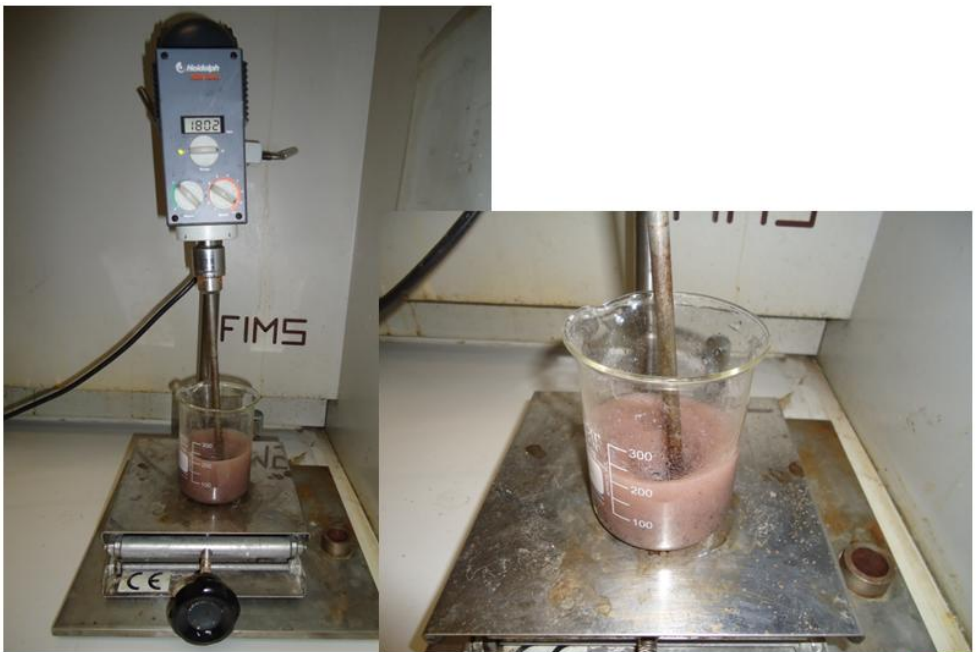


Figura 8: Esquema representativo do procedimento experimental descrito acima.

Após 3 horas de agitação, colocar as nanopartículas ferromagnéticas na "Hotte", com aquecimento igual a 80 °C, para evaporar a maior parte da solução de NH_4OH, durante 1 hora.

Finalmente, colocar as nanopartículas ferromagnéticas com o TiO_2 dopado com nitrogénio (TiO_2-N), no forno a 450 °C, para promover a calcinação das mesmas.

Foram efectuados dois tipos de nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 dopado com nitrogénio, variando apenas o tipo de TiO_2-N, uma vez que foi utilizado TiO_2-N após calcinação (com cor amarela viva e em pó) e TiO_2-N sem calcinação (com cor amarela e em forma de pasta).

3.5 Procedimento experimental para a fotocatálise das nanopartículas numa solução de Azul-de-Metileno

Para testar o funcionamento das nanopartículas fotocatalíticas, recorreu-se a uma solução sintética, mais concretamente a uma solução de Azul-de-Metileno, com concentração conhecida e igual a 0,1 g/L.

A quantidade de nanopartículas utilizadas para proceder à fotocatálise, foi igual a 1,5 g/L.

Logo, para uma solução de 200 mL, foram utilizadas 0,3 g de nanopartículas.

A fonte de iluminação foi variada de acordo com o estudo pretendido para cada caso específico.

Figura 9: Azul-de-Metileno em forma de pó para efectuar a solução sintética.

4 Resultados e Discussão

4.1 Fotocatálise após pré-tratamento com HNO_3

A água residual proveniente de uma fábrica de azeite apresenta, primariamente, como principais características químicas importantes, para o tratamento com fotocatálise, um valor de CQO igual a 63 g/L e um pH com valor igual a 3,7.

Para isso, inicialmente, efectuou-se um pré-tratamento dessa mesma água residual com adição de HNO_3 (70%) para reduzir o valor de pH, após aquecimento a 50 °C da mesma, até obter um pH igual a 3, com o objectivo de provocar a floculação das partículas suspensas e reduzir o valor inicial de CQO.

Depois do tratamento com a adição de HNO_3, é efectuada a fotocatálise com nanopartículas ferromagnéticas, que podem ser posteriormente reutilizadas, visto apresentarem uma estrutura com centro de Ferro.

Após o ensaio com diferentes nanopartículas e a tentativa de reutilizar as mesmas, os resultados esperados não estão de acordo com o esperado, uma vez que a fotocatálise em si não efectua uma redução de CQO significativa, após tratamento do pH com HNO_3. Na Tabela 1 estão presentes os resultados relativos à redução total de CQO.

Tabela 1: Redução da carência química de oxigénio (ΔCQO), ao longo do tempo

Número de utilizações	tempo (hr)	CQO (g/L)	ΔCQO (%)	ΔCQO_{total}(%)
1	0	40,00	0,00	36,51
	4	34,00	15,00	46,03
	24	23,10	42,25	63,33
2	0	35,26	0,00	44,03
	2	33,18	5,90	47,33
	24	32,92	6,64	47,75

A redução de CQO (ΔCQO) corresponde apenas à diminuição da carência química de oxigénio promovida pela fotocatálise e a redução total de CQO (ΔCQO_{total}) é referente aos valores obtidos pela diminuição total, correspondente ao pré-tratamento com HNO_3 e posterior fotocatálise.

Após o pré-tratamento com HNO_3, o valor de CQO difere nas diferentes águas residuais tratadas, que apesar de terem sofrido o mesmo processo de floculação, apresentam valores muito diferentes, sendo um igual a 40,00 g/L e outro valor igual a 35,26 g/L. Este comportamento diverso também pode ter uma posterior influência nos resultados da fotocatálise. Assim, a redução total de CQO final também difere bastante em cada utilização das nanopartículas.

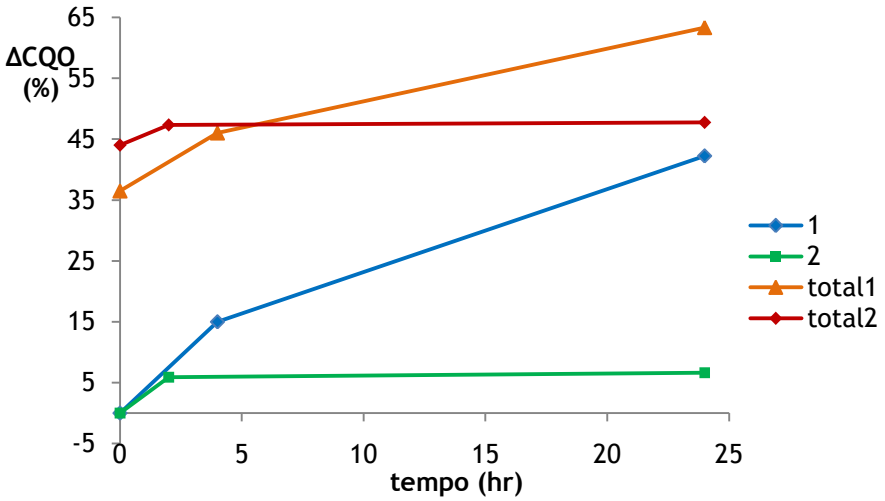


Figura 10: Redução de CQO (%) com fotocatálise e redução total de CQO (%), que corresponde ao pré-tratamento com HNO_3 e posterior fotocatálise, ao longo do tempo. 1 - Primeira utilização das nanopartículas. 2 - Segunda utilização as nanopartículas.

Como se pode verificar pelos resultados representados na Figura 10, a utilização da fotocatálise após tratamento da água com HNO_3, não apresenta uma redução significativa de CQO, contrariamente ao que seria de esperar. A reutilização das mesmas nanopartículas pela segunda vez, para o tratamento de uma nova água residual também não teve o sucesso que seria de esperar. Na segunda utilização, a diminuição de CQO foi ainda menos significativa que a primeira utilização. Assim, a redução total de CQO foi igual a 63,33% na primeira utilização e 47,75% na segunda utilização das mesmas nanopartículas.

4.2 Espectroscopia de absorvância das nanopartículas

A espectroscopia de absorvância tem como objectivo avaliar a absorção de luz que cada diferente tipo de nanopartículas consegue absorver, para diferentes comprimentos de onda e na presença de diferentes concentrações de HNO_3, de modo a avaliar os diferentes comportamentos para cada fase das nanopartículas ferromagnéticas.

Em suma, é avaliado o comportamento de absorvância de nanopartículas de Ferro, depois é avaliada a absorvância das nanopartículas constituídas por Ferro e Silica e por fim é efectuado o estudo da absorvância da Degussa (P25).

Para isso, utiliza-se a Lei de Beer-Lambert, descrita na equação 1, que permite estimar a absorvância molar (ε) das diferentes nanopartículas avaliadas, e esta lei relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta.

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \varepsilon.c.L \qquad \text{Lei de Beer-Lambert (equação 1)}$$

Onde, A corresponde à absorvância, I é a intensidade da luz que atravessa o meio, I_0 é a intensidade da luz incidente, ε é a absorvância molar, c é a concentração do material absorvedor e L é a espessura da amostra através da qual a luz passa.

Primariamente é avaliada a absorvância e a respectiva absorvância molar relativa às nanopartículas de Ferro, para diferentes comprimentos de onda, de maneira a perceber o comportamento das mesmas na presença de radiação UV e visível.

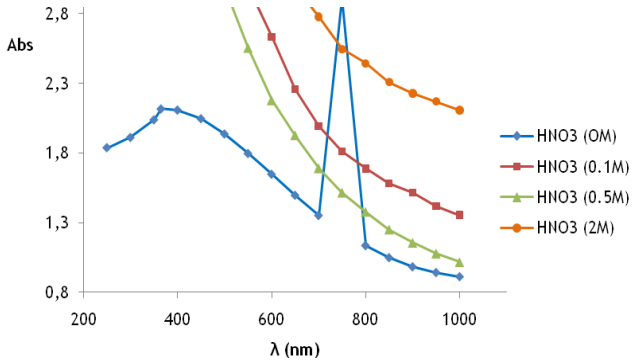


Figura 11: Absorvância do Ferro, para diferentes comprimentos de onda (nm).

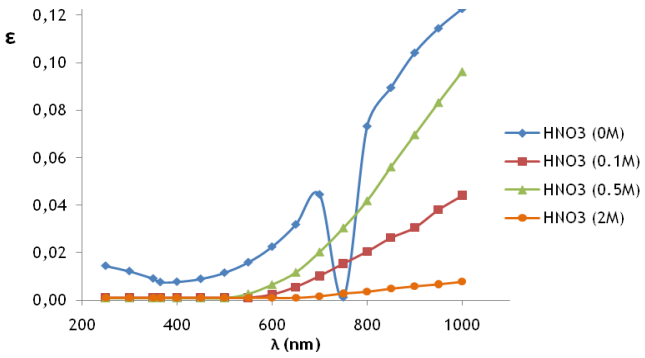


Figura 12: Absorvância molar do Ferro, para diferentes comprimentos de onda (nm).

Relativamente à absorvância do ferro, é evidente um pico de absorção a 750 nm, apenas numa solução de água destilada, sem qualquer concentração de HNO_3. Paras as diferentes concentrações de HNO_3 analisadas, a absorvância é maior para uma concentração igual a 0,5 M. No entanto, todas estas soluções apresentam o mesmo comportamento de absorvância entre os 200 e os 600 nm, apenas difere mais significativamente entre os 600 e 1000 nm.

Depois, é também analisada a absorção da camada de sílica que está a envolver o centro magnético, observando-se o seu comportamento nas Figuras 13 e 14.

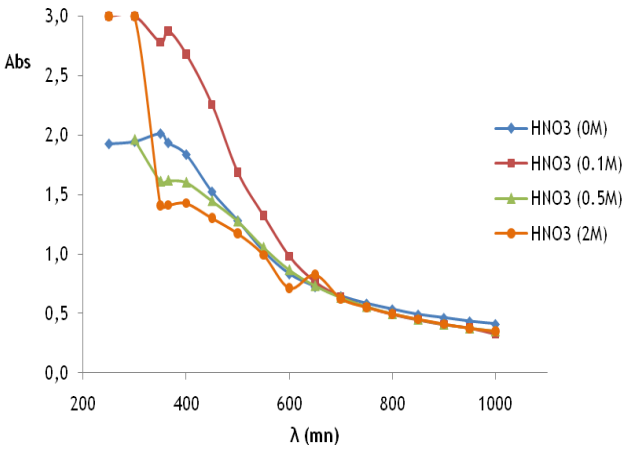


Figura 13: Absorvância da Silica, para diferentes comprimentos de onda (nm).

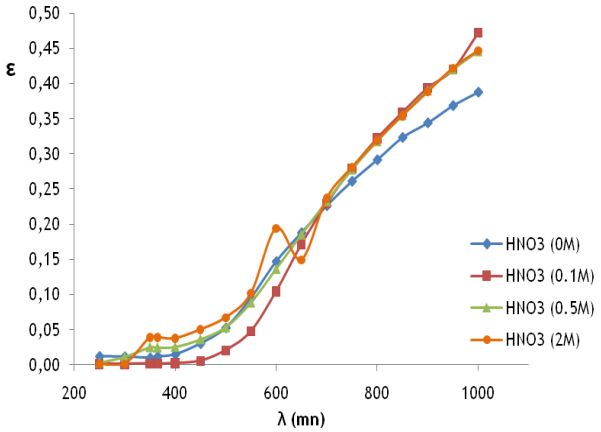


Figura 14: Absorvância molar da Silica, para diferentes comprimentos de onda (nm).

No caso das partículas com centro magnético e uma camada exterior de Sílica, estas apresentam uma absorção mais eficaz quando dispersas numa solução de HNO_3, com concentração igual a 0.1 M, mais concretamente para um comprimento de onda igual a 365 nm. No entanto, o comportamento deste tipo de nanopartículas é semelhante para as diferentes concentrações de HNO_3.

A Titânia comercial, designada por Degussa P25, é comummente utilizada como base de comparação com o TiO_2, utilizado como camada exterior das nanopartículas ferromagnéticas utilizadas na fotocatálise (Raj *et al.*, 2009).

Assim, é também analisada a absorvância da Degussa P25, apresentada nas Figuras 15 e 16, para diferentes comprimentos de onda, de modo a compreender qual a melhor radiação visível para activar a fotocatálise destas nanopartículas.

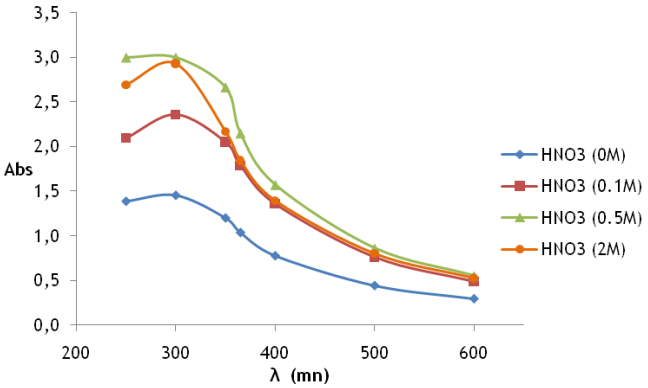


Figura 15: Absorvância da Degussa P25, para diferentes comprimentos de onda (nm).

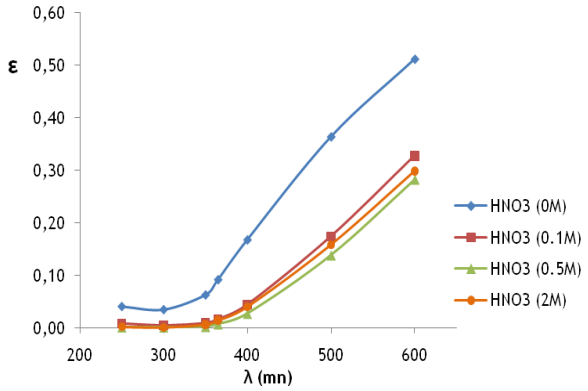


Figura 16: Absorvância da Degussa P25, para diferentes comprimentos de onda (nm).

No caso da Degussa P25, a solução de HNO_3 com concentração igual a 0,5 M é a que permite uma melhor absorção, com um pico de absorvância máxima para 300 nm, tal como seria de esperar visto estas nanopartículas apresentarem uma fotocatálise mais eficiente na presença de radiação Ultravioleta. No entanto, o comportamento das nanopartículas é muito semelhante na presença de diferentes concentrações de HNO_3, para diferentes comprimentos de onda.

4.3 Análise do tamanho das nanopartículas

O tamanho das partículas foi medido por um equipamento designado por *Particle Size Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation (BTC), 90 Plus*.

Na Tabela 2 pode verificar-se a aglomeração das nanopartículas ferromagnéticas com uma camada intermédia de sílica e uma camada exterior de TiO_2, utilizadas na fotocatálise, uma vez que estas oscilam de tamanho, à medida que o tempo passa.

Tabela 2: Análise do tamanho das nanopartículas, a longo do tempo

tempo (s)	Diâmetro das nanopartículas (nm)
10	28,00
21	31,55
30	30,00
60	40,00

O facto de ocorrer aglomeração das nanopartículas pode condicionar uma fotocatálise eficaz, visto estas estarem todas juntas e não se dispersarem pela água, para efectuar o seu tratamento.

4.4 Fotocatálise sem pré-tratamento inicial

O problema da fotocatálise não resultar poderá estar no pré-tratamento da água com HNO_3 até obter um pH igual a 3, após aquecimento até 50 °C.

Deste modo, efectua-se um tratamento inicial com fotocatálise, sem qualquer pré-tratamento, e os resultados já estão de acordo com o esperado e pretendido para efectuar um tratamento eficiente da água e posterior reutilização das mesmas nanopartículas ferromagnéticas inúmeras vezes.

Tabela 3: Reutilização das nanopartículas e respectiva redução de CQO

Número de utilizações	tempo (hr)	CQO (g/L)	ΔCQO (%)
1	2	39,46	37,37
	24	36,00	42,86
2	2	34,00	46,03
	24	34,00	46,03
3	2	36,00	42,86
	24	36,00	42,86
4	2	40,00	36,51
	24	38,40	39,05
5	2	34,50	45,24
	24	33,90	46,19
6	1	37,80	40,00
	3	37,50	40,48

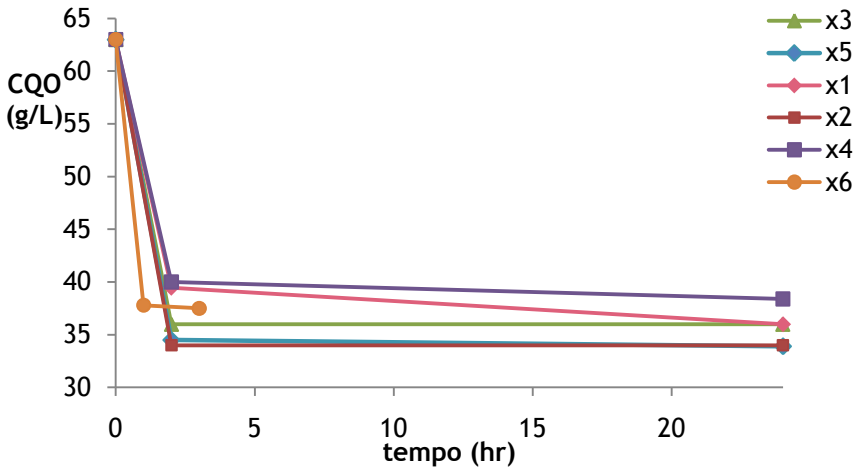


Figura 17: CQO (g/L) em função do tempo (hr), com utilização das mesmas nanopartículas ferromagnéticas seis vezes para efectuar a fotocatálise.

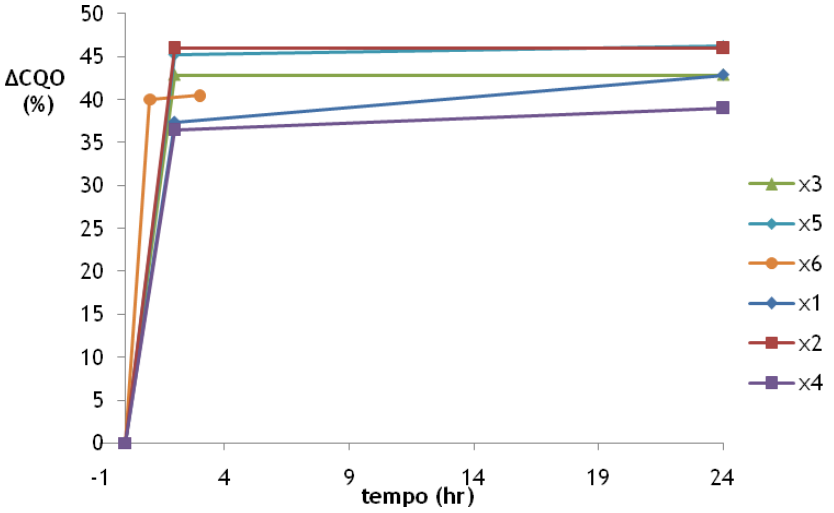


Figura 18: Redução de CQO (ΔCQO, %) em função do tempo (hr), com utilização das mesmas nanopartículas ferromagnéticas seis vezes para efectuar a fotocatálise.

Tal como seria de esperar, a fotocatálise realizada com nanopartículas ferromagnéticas e radiação UV, apresenta redução significativa de CQO, de acordo com o pretendido. A sua reutilização para o tratamento de diferentes amostras de água não influência a redução de CQO, visto apresentar aproximadamente a mesma redução de carência química de oxigénio (CQO) em todas as utilizações dessas mesmas nanopartículas.

4.5 Análise da massa de sedimentação após fotocatálise

A Tabela 4 mostra a relação da massa de sedimentação após tratamento fotocatalítico e diferentes valores de pH.

Tabela 4: Massa de sedimentação após fotocatálise e tratamento com do pH com HNO_3

Condições	Massa de sedimentação (g/L)					
	x1	x2	x3	x4	x5	x6
Sem adição de HNO3	10,400	10,418	12,760	15,676	14,896	15,676
T = 50 °C/ pH = 3	7,600	5,490	8,414	10,594	7,752	10,594
T = 50 °C/ pH = 2,5	11,400	5,774	9,484	12,618	8,856	12,618
Massa de sedimentação	2,800	4,928	4,346	5,082	7,144	5,082

Após o tratamento fotocatalítico da água residual, trata-se esta com HNO_3 de modo a baixar o valor do pH inicial e provocar sedimentação das partículas dispersas na própria água. De facto, o melhor pH para ocorrer a sedimentação das partículas ocorre quando o seu valor é igual 3 e são necessários aproximadamente 0,4 mL de HNO_3 (70%).

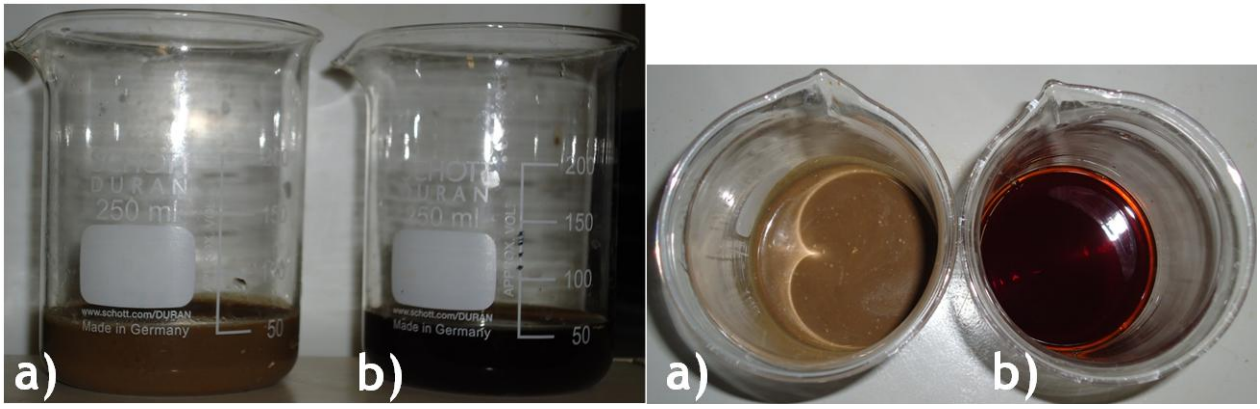


Figura 19: a) Água residual de uma fábrica de azeite sem qualquer tratamento. **b)** Água residual após tratamento com fotocatálise e posterior floculação.

No entanto, o valor de CQO não se altera após a sedimentação das nanopartículas, é praticamente o mesmo que se obtem só com a fotocatálise. Na Figura 19a), está presente a água residual proveniente de uma fábrica de azeite sem qualquer tratamento e na Figura 19b) é apresentada a mesma água após tratamento fotocatalítico e floculação provocada por acidificação com HNO_3. Como se pode verificar pela Figura 19, a água residual após tratamento fotocatalítico e posterior sedimentação das partículas suspensas na solução, apresenta uma cor mais translúcida e com uma densidade inferior. A sua coloração também sofre grandes alterações, uma vez que passa de castanho-escuro para vermelho-escuro.

4.6 Curva de calibração da solução de Azul-de-Metileno

A curva de calibração da solução de Azul-de-Metileno é obtida pela medição da absorvância para diferentes concentrações de solução de Azul-de-Metileno. Para isso utiliza-se um equipamento *Dr. Lange* (Lasa 100), e por comparação também se mede a absorvância num espectrofotómetro. Assim, a partir da curva de calibração é possível determinar o valor de concentração, calculado a partir da absorvância medida. Para isso foi utilizado um comprimento de onda fixo e igual a 480 nm.

Tabela 5: Resultados para a curva de Calibração da solução de Azul-de-Metileno, com Dr. Lange (Lasa 100) e espectrofotómetro, para diferentes concentrações de Azul-de-Metileno, para um comprimento de onda igual a 480 nm

[Azul-de-Metileno] (g/L)	Absorvância	
	Dr. Lange	Espectrofotómetro
0,00	0,000	0,000
0,01	0,115	0,101
0,02	0,168	0,123
0,03	0,217	0,145
0,04	0,333	0,194
0,05	0,380	0,283
0,06	0,487	0,349
0,07	0,555	0,418
0,08	0,651	0,476
0,09	0,769	0,564
0,10	1,018	0,828

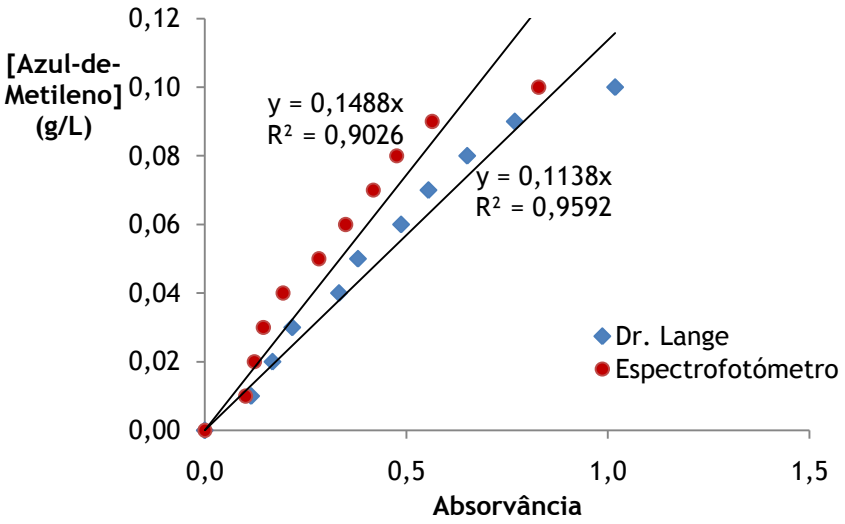


Figura 20: Curva de calibração da solução de azul-de-metileno, com absorvância obtida no Dr. Lange e no espectrofotómetro.

4.6.1 Teste das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2, "novas" e reutilizadas, na presença radiação ultravioleta

Para testar o comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com uma camada exterior de TiO_2, "novas" e reutilizadas inúmeras vezes, foi utilizada uma água sintética, mais concretamente uma solução de azul-de-metileno, com uma concentração inicial igual a 0,1 g/L, na presença de radiação Ultravioleta com uma potência de 45 W, sendo utilizados apenas 14,82 W (ver Anexo 4), aproximadamente, no decorrer da reacção.

Para isso, foi medida a absorvância e calculada a concentração a partir da curva de calibração obtida pelo equipamento *Dr. Lange*:

[Azul-de-Metileno] = 0,1138.Absorvância

Tabela 6: Avaliação das nanopartículas ferromagnéticas na presença de uma solução de azul-de-metileno

tempo (minutos)	Nanopartículas "NOVAS"		Nanopartículas REUTILIZADAS	
	Absorvãncia	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
0	1,018	1,158	1,018	1,158
5	0,790	0,899	0,848	0,965
10	0,768	0,874	0,840	0,956
15	0,758	0,863	0,837	0,953
20	0,747	0,850	0,835	0,950
25	0,738	0,840	0,828	0,942
30	0,736	0,838	0,817	0,930
35	0,724	0,824	0,811	0,923
40	0,720	0,819	0,803	0,914
45	0,717	0,816	0,791	0,900
50	0,715	0,814	0,788	0,897
55	0,710	0,808	0,764	0,869
60	0,703	0,800	0,749	0,852
120	0,702	0,799	0,736	0,838
ΔCQO (%)	31,04		27,70	

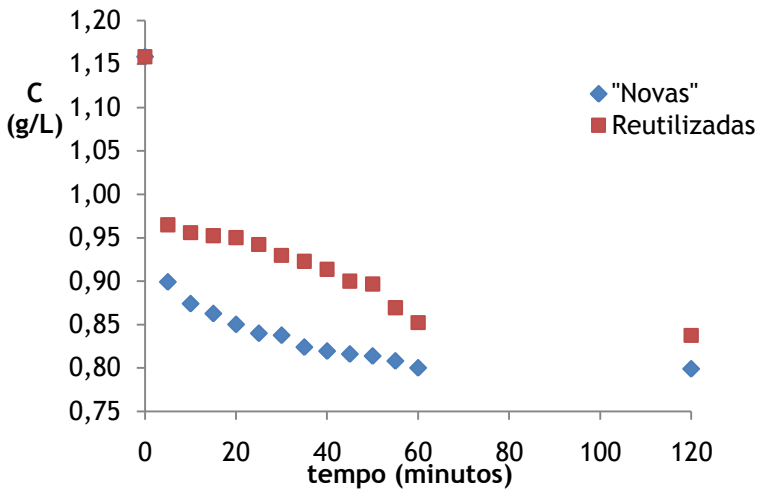


Figura 21: Avaliação das nanopartículas ferromagnéticas na presença de uma solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo.

Pela análise das nanopartículas ferromagnéticas com uma camada externa de TiO_2, o seu comportamento após várias utilizações é igual ao das nanopartículas utilizadas pela primeira vez. O que vem a comprovar que as nanopartículas podem ser reutilizadas muitas vezes para a fotocatálise de diferentes soluções iniciais. Assim, a redução de CQO das nanopartículas apresenta um valor igual a 31,04% e as nanopartículas reutilizadas apresentam uma redução de 27,70%.

A Figura 22 mostra que as nanopartículas "novas" e reutilizadas apresentam cores diversas, no entanto as suas propriedades não são alteradas, uma vez que efectuam sempre uma fotocatálise eficaz.

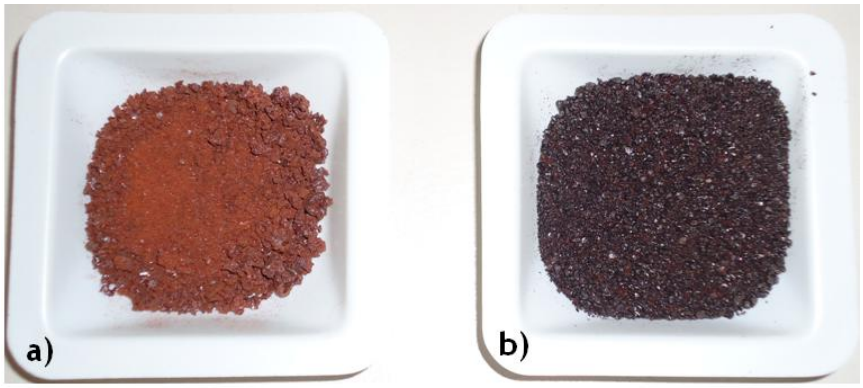


Figura 22: Nanopartículas de $Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ **a)** Nanopartículas "Novas". **b)** Nanopartículas Reutilizadas

4.6.2 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de radiação Ultravioleta

Para perceber o comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas de TiO_2, como a Degussa P25, o TiO_2-N (1:4) e o TiO_2-N (1:10), foi utilizada a radiação Ultravioleta com uma potência de 45 W. No entanto, apenas 14,82 W (ver Anexo 4) são utilizados na fotocatálise da solução.

Tabela 7: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença de radiação ultravioleta

tempo (minutos)	"Degussa" P25		TiO2-N (1:10)		TiO2-N (1:4)	
	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
0	1,018	1,158	1,018	1,158	1,018	1,158
5	1,010	1,149	1,003	1,141	0,890	1,013
10	1,007	1,146	0,870	0,990	0,766	0,872
15	1,001	1,139	0,821	0,934	0,755	0,859
20	0,983	1,119	0,797	0,907	0,750	0,854
25	0,970	1,104	0,745	0,848	0,748	0,851
30	0,962	1,095	0,740	0,842	0,746	0,849
35	0,943	1,073	0,733	0,834	0,739	0,841
40	0,921	1,048	0,669	0,761	0,717	0,816
45	0,897	1,021	0,658	0,749	0,704	0,801
50	0,843	0,959	0,641	0,729	0,698	0,794
55	0,842	0,958	0,640	0,728	0,697	0,793
60	0,840	0,956	0,639	0,727	0,684	0,778
ΔCQO (%)	17,49		37,23		32,81	

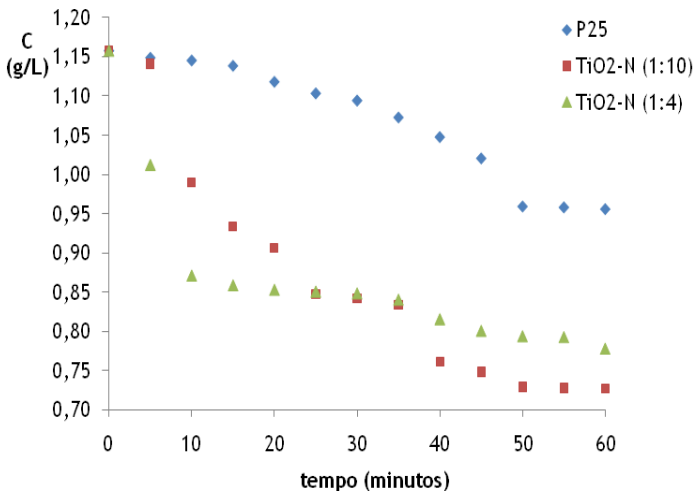


Figura 23: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença de radiação ultravioleta, ao longo do tempo.

Na presença de radiação ultravioleta, as nanopartículas mais eficientes na degradação da concentração da solução sintética de azul-de-metileno correspondem ao TiO_2 dopado com nitrogénio, com uma proporção de 1 (TTIP) para 10 (NH_3), com uma redução total de CQO de 37,23%.

4.6.3 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de uma lâmpada de Tungsténio

Foi efectuado o mesmo estudo do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas de TiO_2, como a Degussa P25, o TiO_2-N (1:4) e o TiO_2-N (1:10), com a presença de uma lâmpada de Tungsténio, com 230 V e 100 W de potência. No entanto, apenas é aproveitada 7,5 W (ver Anexo 4) desta potência para proporcionar a fotocatálise.

Tabela 8: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada de Tungsténio

tempo (minutos)	"Degussa" P25		TiO2-N (1:10)		TiO2-N (1:4)	
	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
0	1,018	1,158	1,018	1,158	1,018	1,158
5	1,016	1,156	0,987	1,123	0,735	0,836
10	1,011	1,151	0,822	0,935	0,724	0,824
15	1,009	1,148	0,798	0,908	0,710	0,808
20	1,007	1,146	0,788	0,897	0,704	0,801
25	1,005	1,144	0,769	0,875	0,698	0,794
30	1,001	1,139	0,768	0,874	0,694	0,790
35	0,930	1,058	0,764	0,869	0,692	0,787
40	0,913	1,039	0,762	0,867	0,689	0,784
45	0,910	1,036	0,757	0,861	0,679	0,773
50	0,849	0,966	0,748	0,851	0,678	0,772
55	0,782	0,890	0,747	0,850	0,675	0,768
60	0,780	0,888	0,745	0,848	0,644	0,733
ΔCQO (%)	23,38		26,82		36,74	

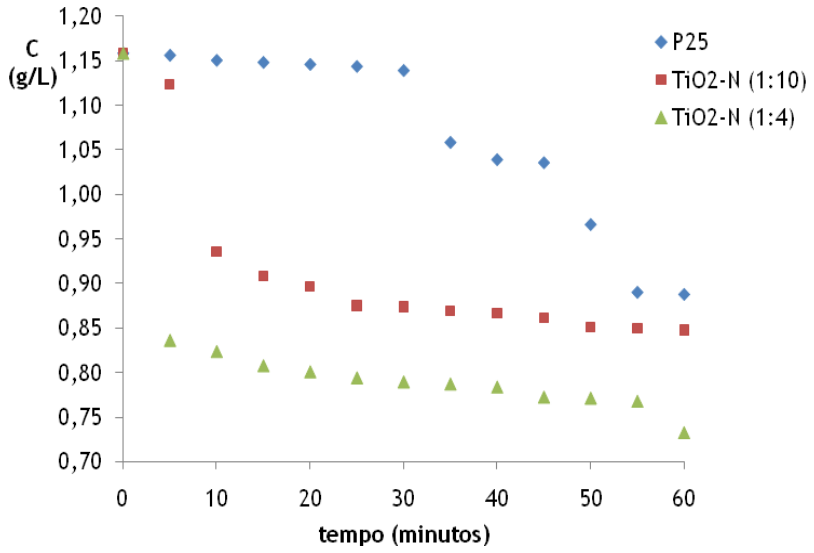


Figura 24: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada de Tungsténio, ao longo do tempo.

De acordo com a análise da Figura 24, as nanopartículas de TiO_2-N (1:4) são as que apresentam uma eficiência mais eficiente na fotocatálise, com a capacidade de uma redução total de carência química de oxigénio de 36,74%.

4.6.4 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de uma lâmpada LED Azul

Promoveu-se também a fotocatálise de diferentes nanopartículas de TiO_2, como a Degussa P25, o TiO_2-N (1:4) e o TiO_2-N (1:10), com radiação de uma lâmpada LED Azul, com uma potência de 20 W. Mas apenas 10 W (ver Anexo 4) são utilizados na fotocatálise da solução sintética de azul-de-metileno.

Tabela 9: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Azul

tempo (minutos)	P25		TiO2-N (1:10)		TiO2-N (1:4)	
	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
0	1,018	1,158	1,018	1,158	1,018	1,158
5	1,015	1,155	0,712	0,810	0,701	0,798
10	1,010	1,149	0,709	0,807	0,649	0,739
15	1,003	1,141	0,703	0,800	0,648	0,737
20	0,993	1,130	0,697	0,793	0,631	0,718
25	0,972	1,106	0,684	0,778	0,615	0,700
30	0,964	1,097	0,677	0,770	0,594	0,676
35	0,917	1,044	0,661	0,752	0,587	0,668
40	0,901	1,025	0,650	0,740	0,558	0,635
45	0,875	0,996	0,638	0,726	0,553	0,629
50	0,861	0,980	0,632	0,719	0,540	0,615
55	0,843	0,959	0,629	0,716	0,528	0,601
60	0,829	0,943	0,624	0,710	0,524	0,596
ΔCQO (%)	18,57		38,70		48,53	

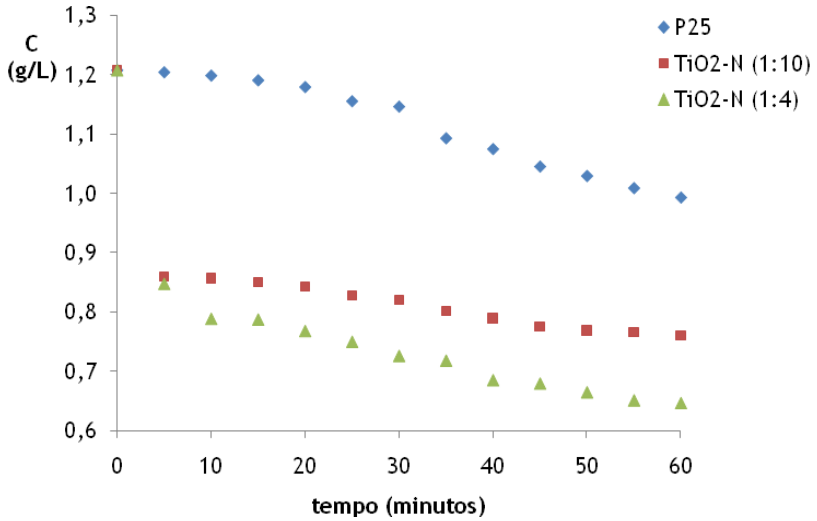


Figura 25: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Azul, ao longo do tempo.

Na presença de uma lâmpada LED Azul, onde a fotocatálise ocorre na presença de 10 W, as nanopartículas mais eficazes correspondem ao TiO_2-N (1:4), com uma redução total de CQO igual a 48,53%.

4.6.5 Análise do comportamento de fotocatálise de diferentes nanopartículas, na presença de uma lâmpada LED Branca

Para finalizar a análise do comportamento da fotocatálise de diferentes nanopartículas de TiO_2, como a Degussa P25, o TiO_2-N (1:4) e o TiO_2-N (1:10) numa solução sintética de azul-de-metileno, utilizou-se uma lâmpada LED Branca, com uma potência de 2 W. Mas apenas 1 W (ver Anexo 4) são utilizados na fotocatálise.

Tabela 10: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Branca

tempo (minutos)	"Degussa" P25		TiO2-N (1:10)		TiO2-N (1:4)	
	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
0	1,018	1,158	1,018	1,158	1,018	1,158
5	1,010	1,149	0,714	0,813	0,638	0,726
10	0,891	1,014	0,712	0,810	0,603	0,686
15	0,886	1,008	0,691	0,786	0,598	0,681
20	0,869	0,989	0,690	0,785	0,597	0,679
25	0,827	0,941	0,689	0,784	0,584	0,665
30	0,824	0,938	0,684	0,778	0,566	0,644
35	0,817	0,930	0,678	0,772	0,563	0,641
40	0,793	0,902	0,670	0,762	0,556	0,633
45	0,788	0,897	0,659	0,750	0,555	0,632
50	0,758	0,863	0,658	0,749	0,549	0,625
55	0,756	0,860	0,642	0,731	0,544	0,619
60	0,754	0,858	0,633	0,720	0,513	0,584
ΔCQO (%)	25,93		37,82		49,61	

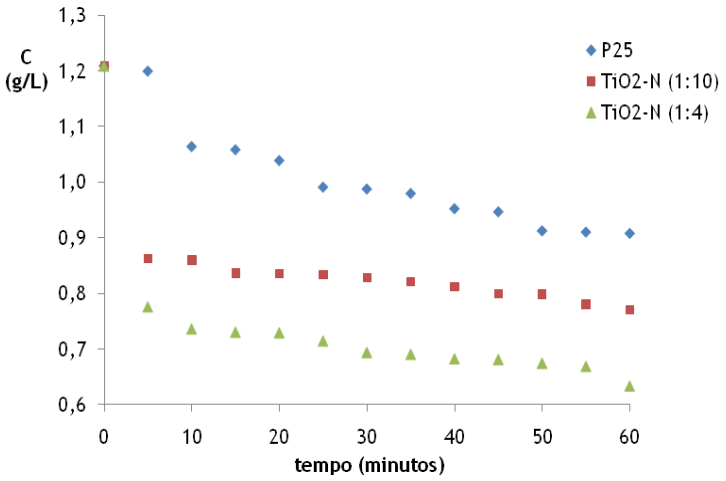


Figura 26: Análise da concentração de diferentes nanopartículas na presença da lâmpada LED Branca, ao longo do tempo.

4.6.6 Análise do comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de radiação Ultravioleta

No sentido de perceber se as nanopartículas ferromagnéticas com uma camada exterior de TiO_2-N, com dois procedimentos diversos, apresentavam uma estrutura consistente, de forma a poderem ser reutilizadas inúmeras vezes no tratamento de águas residuais, foram colocadas numa solução sintética de água de azul-de-metileno, com radiação ultravioleta para activar a fotocatálise.

Tabela 11: Análise da redução de CQO com nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N

Número de utilizações	tempo (minutos)	$Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$-N amarelo		$Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$-N branco	
		Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
1	0	1,018	1,158	1,018	1,158
	30	0,786	0,894	0,781	0,889
	60	0,766	0,872	0,747	0,850
	120	0,765	0,871	0,737	0,839
ΔCQO (%)		24,85		27,60	
2	0	1,018	1,158	1,018	1,158
	30	0,928	1,056	0,894	1,017
	60	0,913	1,039	0,891	1,014
	120	0,910	1,036	0,890	1,013
ΔCQO (%)		10,61		12,57	

Assim, como se pode verificar pela Tabela 11, as nanopartículas apresentam actividade fotocatalítica na primeira utilização. No entanto, quando são reutilizadas, apesar de apresentar alguma actividade, não é suficiente para promover uma fotocatálise eficiente.

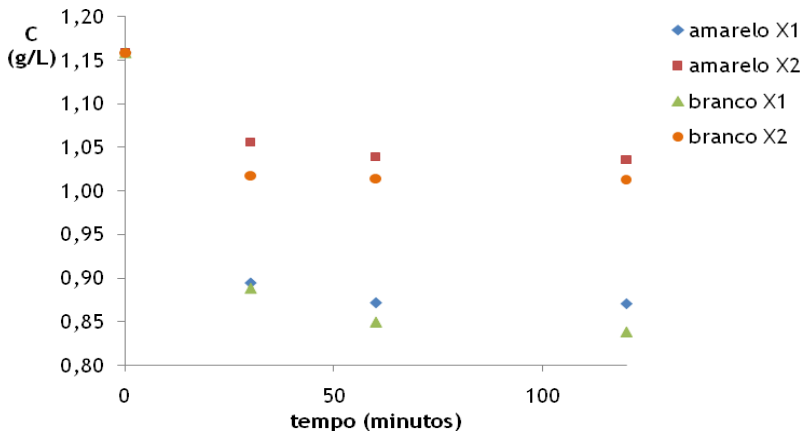


Figura 27: Diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo.

4.6.7 Análise do comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de lâmpada de Tungsténio

No caso da utilização de uma lâmpada de Tungsténio, para activar a fotocatálise das partículas ferromagnéticas com TiO_2-N, os resultados são apresentados na Tabela 12, onde se pode verificar alguma actividade fotocatalítica na primeira utilização. Mas a reutilização das mesmas tem uma actividade praticamente nula, ou seja, o seu re-uso não é viável.

Tabela 12: Análise da redução de CQO com nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N

Número de utilizações	tempo (minutos)	Fe2O3/SiO2/TiO-N amarelo		Fe2O3/SiO2/TiO-N branco	
		Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
1	0	1,018	1,158	1,018	1,158
	30	0,849	0,966	0,796	0,906
	60	0,804	0,915	0,781	0,889
	120	0,801	0,912	0,780	0,888
ΔCQO (%)		21,32		23,38	
2	0	1,018	1,158	1,018	1,158
	30	0,863	0,982	0,855	0,973
	60	0,879	1,000	0,850	0,967
	120	0,876	0,997	0,848	0,965
ΔCQO (%)		13,95		16,70	

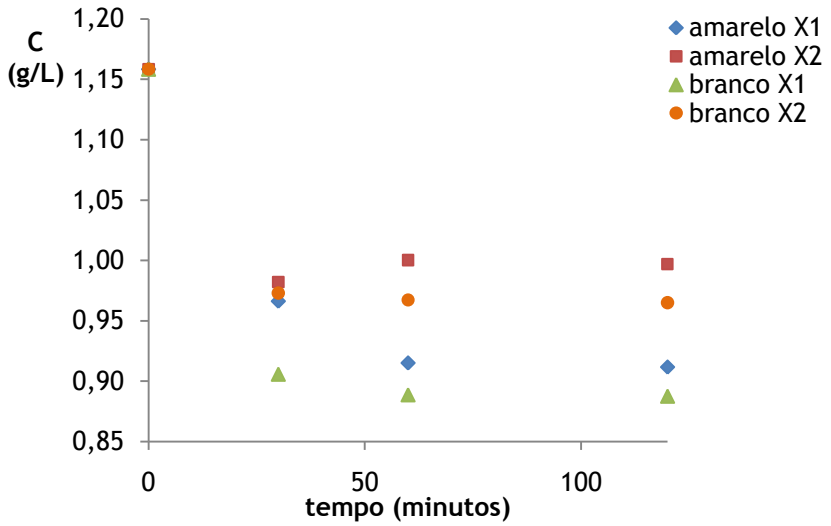


Figura 28: Diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo.

4.6.8 Análise do comportamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de LED Azul

As nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N também foram testadas na presença de radiação de uma lâmpada LED Azul, que apesar de apresentar uma potência de 40 W, apenas são utilizados 20 W na fotocatálise.

Tabela 13: Análise da redução de CQO com nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N

Número de utilizações	tempo (minutos)	Fe2O3/SiO2/TiO-N amarelo		Fe2O3/SiO2/TiO-N branco	
		Absorvância	C (g/L)	Absorvância	C (g/L)
1	0	1,018	1,158	1,018	1,158
	30	0,789	0,898	0,801	0,912
	60	0,763	0,868	0,781	0,889
	120	0,704	0,801	0,773	0,880
ΔCQO (%)		30,84		24,07	
2	0	1,018	1,158	1,018	1,158
	30	0,916	1,042	0,916	1,042
	60	0,905	1,030	0,909	1,034
	120	0,901	1,025	0,903	1,028
		11,49		11,30	

Como se pode verificar na Tabela 13, as nanopartículas apresentam a melhor actividade fotocatalitica na presença de radiação de uma lâmpada LED Azul, na primeira utilização. No entanto, a segunda utilização das mesmas não é eficiente.

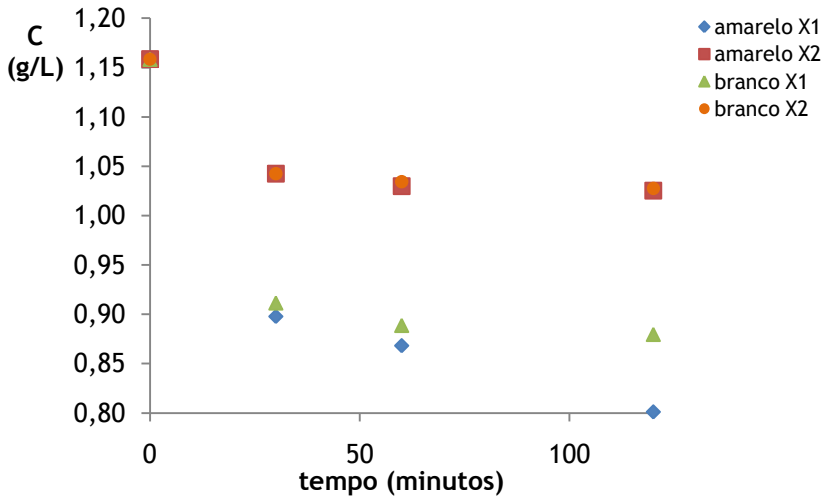


Figura 29: Diminuição da concentração da solução de azul-de-metileno, ao longo do tempo.

4.7 Fotocatálise das partículas ferromagnéticas com TiO_2-N em água residual, na presença de radiação LED Azul

De acordo com os resultados obtidos pela análise efectuada numa solução sintética de azul-de-metileno, a melhor radiação para activar as nanopartículas de TiO_2-N corresponde à lâmpada LED Azul, com 20 W (de acordo com o Anexo 4).

Para isso, sujeitou-se uma amostra de água residual proveniente da produção de azeite, a 1,5 g/L de nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N como camada exterior.

Como se trabalhou com uma nova amostra de água residual, o seu valor inicial de CQO é diferente, apresentando um valor igual a 46 g/L e um pH inicial igual a 3,7.

Assim, foi efectuada uma análise do funcionamento das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N e a sua reutilização. Para activar as nanopartículas ferromagnéticas utilizou-se HNO_3 a 0,1M.

Tabela 14: Carência química de oxigénio e respectiva redução, ao longo do tempo

Número de utilizações	tempo (minutos)	CQO (g/L)	ΔCQO (%)
1	60	30,60	33,48
	90	30,00	34,78
2	60	29,19	36,54
	90	27,90	39,35

Pela análise da Tabela 14, verifica-se que as nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N apresentam actividade fotocatalítica na presença de radiação LED Azul, diminuindo o valor da CQO da água residual proveniente de uma fábrica de azeite.

A reutilização, onde as nanopartículas ferromagnéticas são activadas pela sua dispersão em HNO_3 0,1M, apresenta uma actividade maior do que a primeira utilização. O que pode significar que estas nanopartículas podem ser reutilizadas inúmeras vezes na realização da fotocatálise. Assim, passado 90 minutos, a redução de CQO é igual a 34,78% na primeira utilização e é igual a 39,35% na segunda utilização das mesmas.

4.8 Comprimento de onda para diferentes nanopartículas

A partir de análises exteriores ao laboratório da *La Sapienza*, foi possível obter a energia necessária para activar a fotocatálise das nanopartículas em estudo, de modo a perceber qual o melhor comprimento de onda para activar a fotocatálise dessas mesmas nanopartículas.

Tabela 15: Análise da energia necessária para activar as nanopartículas em estudo

NANOPARTÍCULAS	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Tipo de Radiação
Degussa P25	3,2	385	Ultravioleta
TiO2	3,2	385	Ultravioleta
TiO2-N	2,8	440	LED Azul/Ultravioleta

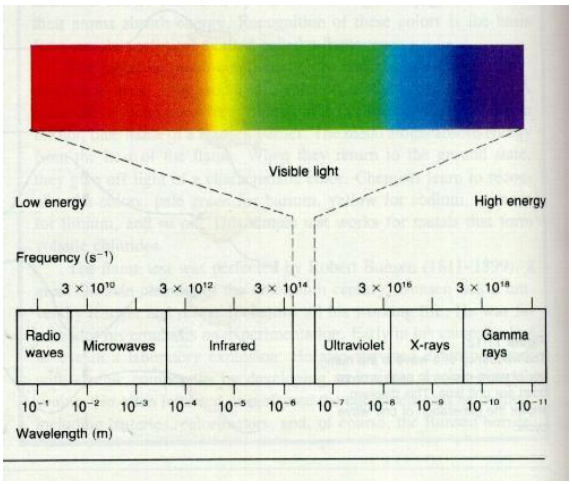


Figura 30: Espectro da luz visível (Intiridesigns, 2011)

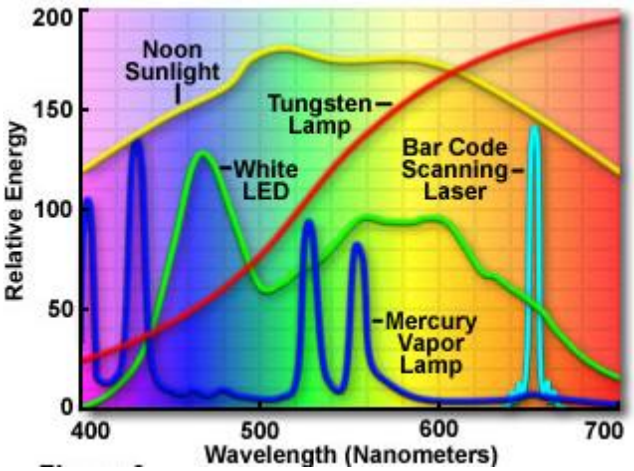


Figura 30: Espectro da radiação LED (L.I.P.I., 2011)

De acordo com a Figura 31, referente ao espectro de radiação LED, é possível observar que a LED Azul corresponde a uma grande gama da radiação solar. Assim, na activação das nanopartículas de TiO_2-N pode ser utilizada a radiação solar, que é um recurso gratuito e torna o processo de fotocatálise mais rentável para as indústrias que pretendem utilizar a fotocatálise no tratamento de águas residuais

5 CONCLUSÃO

Inicialmente, a água residual proveniente de uma fábrica de azeite apresenta um pH igual a 3,7 e um valor de carência química de oxigénio igual a 63 g/L. Após pré-tratamento com HNO_3 (70%) até obter um pH igual a 3, promove-se a floculação das partículas de maiores dimensões que posteriormente sedimentam. A água residual pré-tratada com ácido nítrico é sujeita a fotocatálise, que é activada por radiação Ultravioleta, com o objectivo de diminuir o valor de CQO. Para isso, utilizam-se nanopartículas com um centro de Ferro, uma camada intermédia de Sílica e a camada exterior é composta por TiO_2. Estas nanopartículas são ferromagnéticas com o objectivo de as reutilizar inúmeras vezes no tratamento da água residual. No entanto, a sua reutilização não apresentou eficiência, de acordo com o pretendido. Ou seja, a redução total de CQO na primeira utilização foi igual a 63,33%, enquanto que na segunda utilização das mesmas nanopartículas houve uma redução total de apenas 47,75%.

Procedeu-se, então, a uma fotocatálise da água residual sem pré-tratamento inicial com HNO_3, com o mesmo tipo de nanopartículas, de modo a tentar perceber se estas podem ser reutilizadas na diminuição do valor de CQO. Assim, obteve-se o resultado pretendido, ou seja, as mesmas nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2, podem ser utilizadas muitas vezes e apresentam sempre a mesma actividade fotocatalítica. Deste modo, foram utilizadas as mesmas nanopartículas seis vezes e a redução de CQO apenas com a fotocatálise teve sempre um valor aproximado de 40%. Desta forma, é possível reutilizar as mesmas nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 inúmeras vezes, o que significa que se trata de um processo mais económico e rentável a longo prazo.

Para a activação das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 é necessária radiação Ultravioleta, que corresponde apenas a uma parte da luz visível. Para isso, estudou-se a hipótese de efectuar nanopartículas com capacidade de absorver na zona do espectro visível. Assim, promoveu-se o estudo de nanopartículas de TiO_2 dopado com nitrogénio, para diferentes tipos de radiação. Após perceber os diferentes comportamentos, de acordo com diferentes tipos de radiação, tentou-se efectuar nanopartículas ferromagnéticas com uma camada exterior de TiO_2-N, de modo a puderem ser utilizadas inúmeras vezes tal como as primeiras nanopartículas utilizadas. No entanto, apesar de estas partículas apresentarem actividade fotocatalítica quando sujeitas a uma solução sintética de azul-de-metileno, não são eficientes quando são reutilizadas, para qualquer tipo de radiação a que são submetidas.

Também se efectuou um teste com água residual resultante de uma fábrica de azeite, para perceber a actividade fotocatalítica das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, na presença de radiação LED Azul, e o seu possível sucesso na reutilização. Os resultados foram muito positivos, uma vez que apesar de apresentar resultados pouco eficientes na reutilização quando testadas numa solução sintética de azul-de-metileno, a reutilização numa água residual é eficaz, com resultados iguais aos obtidos na primeira utilização. Isto pode dever-se ao facto de se utilizar HNO_3 0,1 M na activação das nanopartículas quando se utilizam na fotocatálise da água residual. No entanto, o HNO_3 não pode ser utilizado quando se testam as nanopartículas numa solução sintética de azul-de-metileno porque altera as propriedades iniciais da própria solução e não se proporciona a fotocatálise.

No entanto, tem que ser efectuado um estudo mais aprofundado de modo a perceber qual o melhor processo para efectuar este tipo de nanopartículas ferromagnéticas, com capacidade de serem utilizadas inúmeras vezes e tornarem o processo mais rentável e económico. Uma vez que, para além de utilizar sempre as mesmas nanopartículas, a fotocatálise pode ser activada por radiação solar, no caso especifico destas nanopartículas com TiO_2-N.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Este projecto tem como principal objectivo efectuar nanopartículas ferromagnéticas, de modo a serem aproveitadas inúmeras vezes e promoverem sempre uma fotocatálise eficiente.

Relativamente às nanopartículas ferromagnéticas com uma camada externa de TiO_2, estas efectuam uma fotocatálise eficiente e podem ser reutilizadas muitas vezes, uma vez que não há uma diferença da sua actividade à medida que vão sendo utilizadas, activadas pela radiação ultravioleta.

No caso das nanopartículas ferromagnéticas com uma camada externa de TiO_2-N, estas não são eficientes na sua reutilização, quando testadas numa solução de azul-de-metileno. No entanto, quando são testadas numa água residual resultante de uma fábrica de azeite podem ser posteriormente reutilizadas.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

O problema do funcionamento ineficaz das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 na sua reutilização, podia estar relacionado com a fonte de radiação emitida para promover a fotocatálise. Então, foram medidas as absorvâncias das diferentes fases das nanopartículas de modo a perceber qual o melhor comprimento de onda para cada fase dessas mesmas nanopartículas, dispersas numa solução de HNO_3 com diferentes concentrações. Mediu-se a diferente absorvância do Ferro, Sílica e Degussa P25, para soluções de HNO_3 com concentrações diferentes. Assim, percebeu-se qual a melhor solução que dispersa as diferentes nanopartículas e qual o melhor comprimento de onda para activar essas mesmas nanopartículas.

Também foram medidos os tamanhos das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 e verificou-se aglomeração das mesmas, ao longo do tempo. Assim, se for evitada essa aglomeração, a actividade fotocatalítica é maior e mais eficiente.

Foram efectuadas nanopartículas de TiO_2 dopado com nitrogénio, que foram testadas numa solução sintética de azul-de-metileno, de modo a perceber se apresentavam actividade fotocatalítica na presença de diferentes tipos de radiação, para depois ser possível efectuar nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

As nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2 têm que ser activadas por radiação ultravioleta, enquanto que as nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N podem ser activadas pela radiação solar. Assim, é mais lucrativo a nível industrial se forem utilizados recursos naturais, sem qualquer tipo de custo.

No entanto, tem que ser efectuado um estudo mais aprofundado sobre o funcionamento destas nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, de modo a ser viável a sua reutilização inúmeras vezes.

Também se deve analisar a viabilidade das nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, no tratamento de águas residuais provenientes de outro tipo de indústrias, para além de águas residuais provenientes de uma fábrica de azeite.

6.4 Apreciação final

Relativamente às nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2, estas apresentam uma actividade fotocatalítica relevante e podem ser reutilizadas inúmeras vezes no tratamento de águas residuais.

Em relação às nanopartículas ferromagnéticas com TiO_2-N, estas não funcionam quando são testadas numa solução sintética de azul-de-metileno. No entanto, quando testadas numa água residual resultante de uma fábrica de azeite, a sua reutilização é tão eficiente como a primeira utilização.

Nesse sentido, podem ser efectuados muitos e variados estudos que possam desenvolver este tipo de nanopartículas, uma vez que pode ser aproveitado um recurso natural como activador das nanopartículas, não sendo necessário utilizar energia alternativa na sua activação, o que torna o processo mais económico.

Referências

Abazovic, N. D., Montone, A., Mirenghi, L., *TiO_2 Doped with Nitrogen: Synthesis and Characterization*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8, 613-618, 2008.

Abramson, S., Srithammavanh, L., Siaugue, J.-M., Horner, O., Xu, X., Cabuil, V., *Nanometric core-shell-shell γ-Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2 particles*, Journal of Nanoparticle Research, 11, 459-465, 2009.

Aktas, E. S., Imre, S., Ersoy, L., *Characterization and lime treatment of olive mill wastewater*, Water Research, 35, 2336–2340, 2000.

Araña, J., Melián, J. A. H., Rodríguez, J. M. D., Díaz, O. G., Viera, A., Peña, J. P., Sosa, P.M. M., Jiménez, V. E., *TiO_2-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater*, Catalysis Today, 76, 279–289, 2002.

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*, Science, 293, 2001.

Bowering, N., Walker, G. S., Harrison, P. G., *Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25*, Applied Catalysis B: Environmental, 62, 208–216, 2006.

Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C. S., Stout, J., Gole, J. L., *Enhanced Nitrogen Doping in TiO2* Nanoparticles, Nano Letters, 3, 1049-1051, 2003.

Caimei, F., Peng, X., Yanping, S., *Preparation of Nano-Ti02 Doped with Cerium and Its Photocatalytic Activity*, Journal of Rare Earths, 24, 309-313, 2006.

Cañizares, P., Lobato, J., Paz, Rodrigo, M.A., Sáez, C., *Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater*, Chemosphere, 67, 832–838, 2007.

Castro, J. P., Faria, P., *Oxidação Química com Reagente de Fenton*, Projecto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, 2001.

Chen, F., Xie, Y., Zhao, J., Lu, G., *Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalalyst under visible and UV irradiation*, Chemosphere, 44, 1159-1168, 2001.

Decreto Legislativo No.152, *Norme in Materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche*, Norme in Materia Ambientale, parte terza, 3 de Abril de 2006.

Gad-Allah, T. A., Kato, S., Satokawa, S., Kojima, T., *Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO2/SiO2/Fe3O4): Parametric and kinetic studies*, Desalination, 244, 1–11, 2009.

Gao, Y., Chen, B., Li, H., Ma, Y., *Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties*, Materials Chemistry and Physics, 80, 348-355, 2003.

Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Cáceres, J. , Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R., *Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO2 photocatalysis and solar photo-Fenton*, Solar Energy, 77, 567–572, 2004.

Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., *Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A* review, Applied Catalysis A: General, Science Direct, 359, 25–40, 2009.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, Applied Catalysis B: Environmental, 31, 145–157, 2001.

Hurum, D. C., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C., *Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO2: Surface versus Lattice Mechanisms*, The Journal of Physical Chemistry B, 109, 977-980, 2005.

Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., Sugihara, S., *Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping*, Applied Catalysis B: Environmental, 42, 403–409, 2003.

In, S., Orlov, A., Berg, R., García, Pedrosa-Jimenez, F., S., Tikhov, M. S., Wright, D. S., Lambert, R. M., *Effective Visible Light-Activated B-Doped and B,N-Codoped TiO2 Photocatalysts*, Journal of the American Chemical Society, 129, 13790-13791, 2007.

Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., *Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO2-xNx Powders*, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 5483-5486, 2003.

Janus, M., Morawski, A.W., *New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition*, Applied Catalysis B: Environmental, 75, 118–123, 2007.

Klosek, S., Raftery, D., *Visible Light Driven V-Doped TiO2 Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol*, The Journal of Physical Chemistry B, 105, 2815-2819, 2001.

Kobayakawa, K., Murakami, Y., Sato, Y., *Visible-light active N-doped TiO2 prepared by heating of titanium hydroxide and* urea, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170, 177–179, 2005.

Kosowska, B., Mozia, S., Morawski, A. W., Grzmil, B., Janus, M., Kalucki, K., *The preparation of TiO_2-nitrogen doped by calcination of TiO_2-xH_2O under ammonia atmosphere for visible light* photocatalysis, Solar Energy Materials & Solar Cells, 88, 269–280, 2005.

Kuo, W. S., Ho, P. H., *Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water*, Chemosphere, 45, 77-83, 2001.

Kwon, C. H., Shin, H., Kim, J. H., Choi, W. S., Yoon, K. H., *Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide*, Materials Chemistry and Physics, 86, 78–82, 2004.

Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M., *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*, Applied Catalysis B: Environmental, 39, 75–90, 2002.

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

Lanciotti, R., Gianotti, A, Baldi, D., Angrisani, R., Suzzi, G, Mastrocola, D., Guerzoni, M.E., *Use of Yarrowia lipolytica strains for the treatment of olive mill wastewater*, Bioresource Technology, 96, 317-322, 2005.

Li, D., Haneda, H., Hishita, S., Ohashi, N., *Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO2 Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification*, Chemistry of Materials, 17, 2596-2602, 2005.

Li, H., Zhang, X., Huo, Y., Zhu, J., *Supercritical Preparation of a Highly Active S-Doped TiO2 Photocatalyst for Methylene Blue Mineralization*, Environmental Science & Technology, 41, 4410-4414, 2007.

Marques, I. P., *Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation*, Desalination, 137, 233-239, 2001.

Mitoraj, D., Kisch, H., *The Nature of Nitrogen-Modified Titanium Dioxide Photocatalysts Active in Visible Light*, Angewandte Chemie, 47, 9975 –9978, 2008.

Morgan, D. L., Zhu, H.-Y., Frost, R. L., Waclawik, E. R., *Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25*, Chemistry of Materials, 20, 3800–3802, 2008.

Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M. *Morphology of a TiO2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*, Journal of Catalysis, 203, 82–86, 2001.

Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., *Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81, 1475–1485, 2006.

Pillai, S. C., Periyat, P., George, R., McCormack, D. E., Seery, M. K., Hayden, H., Colreavy, J., Corr, D., Hinder, S. J., *Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO2* Photocatalyst, The Journal of Physical Chemistry B, 111, 1605-1611, 2007.

Raj, K. J. A., Viswanathan, B., *Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase of rutile*, Indian Journal of Chemistry, 48 A, 1378-1382, 2009.

Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., Frades, J., *Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent*, The Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 1873-1880, 2001.

Tachikawa, T., Fujitsuka, M., Majima, T., *Mechanistic Insight into the TiO2 Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts*, The Journal of Physical Chemistry C, 111, 5259-5275, 2007.

Turano, E., Curcio, S., Paola, M., Calabrò, V., Iorio, G., *An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater*, Journal of Membrane Science, 209, 519–531, 2002.

Wang, J., Zhu, W., Zhang, Y., Liu, S., *An Efficient Two-Step Technique for Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Synthesizing: Visible-Light-Induced Photodecomposition of Methylene Blue*, The Journal of Physical Chemistry C, 111, 1010-1014, 2007.

Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., Shi, J., Hu, M. Z.-C., *Effects of Particle Size of TiO2 on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 373-379, 1999.

Intiridesigns, intiridesigns.com/articles/color.php, acedido a 11 de Junho de 2011

L.I.P.I., www.liparanormalinvestigators.com/light.shtml, acedido a 11 de Junho de 2011.

Anexo 1 Tabela da Legislação Ambiental

Tabella 3

Valori limiti di emissione in acque superficiali e in fognatura

n.	Parametri	unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria (*)
1	pH		5,5 – 9,5	5,5 – 9,5
2	temperatura	°C	(1)	(1)
3	colore		non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
4	odore		non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
5	materiali grossolani		assenti	assenti
6	solidi sospesi totali (2)	mg/L	≤ 80	≤ 200
7	BOD_5 (come O_2) (2)	mg/L	≤ 40	≤ 250
8	COD (come O_2) (2)	mg/L	≤ 160	≤ 500
9	alluminio	mg/L	≤ 1	≤ 2,0
10	arsenico	mg/L	≤ 0,5	≤ 0,5
11	bario	mg/L	≤ 20	–
12	boro	mg/L	≤ 2	≤ 4
13	cadmio	mg/L	≤ 0,02	≤ 0,02
14	cromo totale	mg/L	≤ 2	≤ 4
15	cromo VI	mg/L	≤ 0,2	≤ 0,20
16	ferro	mg/L	≤ 2	≤ 4
17	manganese	mg/L	≤ 2	≤ 4
18	mercurio	mg/L	≤ 0,005	≤ 0,005
19	nichel	mg/L	≤ 2	≤ 4

n.	Parametri	unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria (*)
20	piombo	mg/L	≤ 0,2	≤ 0,3
21	rame	mg/L	≤ 0,1	≤ 0,4
22	selenio	mg/L	≤ 0,03	≤ 0,03
23	stagno	mg/L	≤ 10	
24	zinco	mg/L	≤ 0,5	≤ 1,0
25	cianuri totali (come CN)	mg/L	≤ 0,5	≤ 1,0
26	cloro attivo libero	mg/L	≤ 0,2	≤ 0,3
27	solfuri (come H_2S)	mg/L	≤ 1	≤ 2
28	solfiti (come SO_3)	mg/L	≤ 1	≤ 2
29	solfati (come SO_4) (3)	mg/L	≤ 1000	≤ 1000
30	cloruri (3)	mg/L	≤ 1200	≤ 1200
31	fluoruri	mg/L	≤ 6	≤ 12
32	fosforo totale (come P) (2)	mg/L	≤ 10	≤ 10
33	azoto ammoniacale (come NH_4) (2)	mg /L	≤ 15	≤ 30
34	azoto nitroso (come N) (2)	mg/L	≤ 0,6	≤ 0,6
35	azoto nitrico (come N) (2)	mg/L	≤ 20	≤ 30
36	grassi e olii animali/vegetali	mg/L	≤ 20	≤ 40
37	idrocarburi totali	mg/L	≤ 5	≤ 10
38	fenoli	mg/L	≤ 0,5	≤ 1
39	aldeidi	mg/L	≤ 1	≤ 2
40	solventi organici aromatici	mg/L	≤ 0,2	≤ 0,4
41	solventi organici azotati (4)	mg/L	≤ 0,1	≤ 0,2
42	tensioattivi totali	mg/L	≤ 2	≤ 4
43	pesticidi fosforati	mg/L	≤ 0,10	≤ 0,10
44	pesticidi totali (esclusi i fosforati) (5)	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,05
45	tra cui: – aldrin	mg/L	≤ 0,01	≤ 0,01
46	– dieldrin	mg/L	≤ 0,01	≤ 0,01
47	– endrin	mg/L	≤ 0,002	≤ 0,002
48	– isodrin	mg/L	≤ 0,002	≤ 0,002
49	solventi clorurati (5)	mg/L	≤ 1	≤ 2
50	*escherichia coli* (4)	UFC/100 mL	nota	
51	saggio di tossicità acuta (5)		il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 50% del totale	il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 80% del totale

Anexo 2 Cálculos suplementares relativos ao ponto 3.1

Cálculos preliminares necessários para a preparação das soluções utilizadas para efectuar as nanopartículas ferromagnéticas com um núcleo de Fe_2O_3, SiO_2 como camada intermédia e TiO_2 na camada exterior:

- **Na_2SO_3 (98%)**

C_1 = 1 M = 1 mol/L

V_1 = 100 mL

n (Na_2SO_3) = C_1 x V_1 = 1 x 0,1 = 0,1 mol

M (Na_2SO_3) = 126,05 g/mol

m = n x M(Na_2SO_3) = 0,1 x 126,05 = 12,6 g

m = 12,6/0,98 = 12,9 g (porque é uma solução 98%)

- **NH_4OH (30%)**

M (NH_4OH) = 35,04 g/mol

m = 0,85 x M(NH_4OH) = 0,85 x 35,04 = 28,789 g

m = 29,789/0,3 = 99,29 g em 1000 g de H_2O (porque é uma solução 30%)

Anexo 3 Protocolo da CQO

LANGE
FOR WATER QUALITY

LCK 914 5 – 60 g/l

Lichtgeschützt aufbewahren
Stocker à l'abri lumière
Conservare al riparo dalla luce
In het donker bewaren
Protect against light

Lagerhinweis
Stabilité
Conservazione
Houdbaarheid
Storage
+15°C ..... +25°C

NL

LCK 914 CZV
Chemisch zuurstof verbruik

Let a.u.b. op de "Uitgave datum" (zie datatabel) en lees de "Opmerking!". Veiligheidsadvies en houdbaarheids-datum op de verpakking.

Principe
Oxideerbare stoffen reageren met een zwavelzure kaliumdichromaatoplossing in aanwezigheid van zilversulfaat als katalysator. Chloride wordt met kwiksulfaat gemaskeerd. Gemeten wordt de groene kleur van het Cr^{3+}.

Toepassingsgebied
Afvalwater, procesanalyse

Storingen
De methode kan worden toegepast in water-monsters met een chloridegehalte van maximaal 10000 mg/l.
De meetresultaten zijn via een plausibiliteitsonder-zoek te controleren (verdunning en/of standaard-additie).

Opmerking!
In vergelijking met de klassieke CZV kuvettentest (CZV klassiek) is de hogere ontsluitingstemperatuur en korte ontsluitingstijd een belangrijk kenmerk van de HT-CZV.
In de praktijk wordt een vergelijking met de klassieke methode geadviseerd om er zeker van te zijn dat de HT-CZV voor de eigen monsters vergelijkbare resultaten oplevert.

GB

LCK 914 COD
Chemical Oxygen Demand

Please check the "Edition Date" (see data table) and read the "Note". Safety advice and expiry date on package.

Principle
Oxidizable substances react with sulphuric acid – potassium dichromate solution in the presence of silver sulphate as a catalyst. Chloride is masked by mercury sulphate. The green coloration of Cr^{3+} is evaluated.

Range of Application
Waste water, process analysis

Interferences
The method can be used for water samples with chloride concentrations of up to 10000 mg/l.
The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

Note
In contrast to the classic COD Cuvette Test (COD classic) the HT-COD is characterised by a higher digestion temperature and shorter digestion time.
Users are advised to carry out a comparison with the COD classic, in order to be sure that the results obtained from their own samples when using the HT-COD are comparable to the standard.

Datatabel / Data table

LP2W	06/2000
LCK 914 *) • F1 = 0 • F2 = 30.4 • K = -1.83	
CADAS 30/30S/50/50S	09/2001
LCK 914 *) • λ: 605 nm • Prp.: 1 • F1 = 0 • F2 = 30.38 • K = -3.07	
ISIS 6000/9000	09/2001
LCK 914 *) • λ: 610 nm • Prp.: 1 • F1 = 0 • F2 = 30.9 • K = -3.085	
CADAS 100 / LPG 210	06/2000
LCK 914 *) • λ: 605 nm • F1 = 30.6 • K = -2.22	
CADAS 200	09/2001
LCK 914 *) • E1W1 • C1 = E1+F1-F2 • W1 = 605 nm • F1 = 30.13 • F2 = 3.013	

*) CZV klassiek / HT
COD classic / HT

LANGE
FOR WATER QUALITY

LCK 914 5 – 60 g/l

Lichtgeschützt aufbewahren
Stocker à l'abri lumière
Conservare al riparo dalla luce
In het donker bewaren
Protect against light

Lagerhinweis
Stabilité
Conservazione
Houdbaarheid
Storage
+15°C ..... +25°C

D

LCK 914 CSB
Chemischer Sauerstoffbedarf

Bitte "Ausgabedatum" (s. Datentabelle) und "Hinweis" beachten. Sicherheitshinweise und Verfallsdatum auf der Packung.

Prinzip
Oxidierbare Stoffe reagieren mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silber-sulfat als Katalysator. Chlorid wird mit Quecksilber-sulfat maskiert. Ausgewertet wird die Grünfärbung des Cr^{3+}.

Anwendungsbereich
Abwasser, Prozessanalytik

Störungen
Die Methode ist bis zu einem Chloridgehalt von 10000 mg/l in der Wasserprobe anwendbar. Messergebnisse sind durch eine Plausibilitäts-kontrolle zu überprüfen (Verdünnung und/oder Aufstockung).

Hinweis
Im Vergleich zum klassischen CSB Küvetten-Test (CSB classic) zeichnet sich der HT-CSB durch eine höhere Aufschlusstemperatur und kürzere Aufschlusszeit aus.
Für die Praxis wird der Vergleich mit dem CSB classic empfohlen, um sicherzustellen, dass der HT-CSB für die eigenen Proben vergleichbare Ergebnisse zur Norm liefert.

F

LCK 914 DCO
Demande Chimique en Oxygène

Vérifier la date d'édition (voir table des données) et lire la "Remarque". Conseils de securité et date de péremption sur l'emballage.

Principe
Les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique, en présence de sulfate d'argent. Le chlorure est masqué avec du sulfate de mercure. La coloration verte du Cr^{3+} sera déterminée photométriquement.

Domaine d'application
Eaux de rejet, analyses en mode contenu

Perturbations
Cette méthode est applicable pour des échantillons d'eau ayant une teneur en chlorure de 10000 mg/l max. Les résultat de mesures sont à vérifier par un contrôle de plausibilité (dilution et/ou addition).

Remarque
En comparaison avec les Tests en Cuve DCO classiques (DCO classiques), le HT-DCO offre une température de désagrégation plus élevée, ainsi qu'un temps de désagrégation réduit.
Dans la pratique, la comparaison avec les DCO classiques est recommandée, afin de vous assurer que le HT-DCO fournit des résultats analogues dans les normes pour les différents échantillons.

I

LCK 914 COD
Domanda Chimica di Ossigeno

Si prega di verificare la "Data di Edizione" (vedi tabella dati) e di leggere le "Note". Avvertenze e data di scadenza sulla confezione.

Principio
Reazione con soluzione di acido solforico e dicromato potassico più solfato di argento quale catalizzatore. I cloruri vengono mascherati col solfato di mercurio. La colorazione verde del Cr^{3+} viene letta fotometricamente.

Applicazione
Acque di scarico, analisi di processo

Interferenze
Il metodo è valido per un contenuto di cloruri nel campione fino a 10000 mg/l.
I risultati sono da verificare con un controllo (diluizione e/o soluzione additiva).

Note
In rapporto all'analisi classica del COD, con i test in cuvetta Dr. Lange, l'HT-COD esegue l'ossidazione a una temperatura più alta e in tempi più rapidi.
E' consigliato ogni tanto eseguire del COD secondo la metodologia classica Dr. Lange (2h, 148°C) oltre che con l'HT-COD per accertarsi che i risultati siano confrontabili.

Datentabelle / Table des données / Tabella dati

LP2W	06/2000
LCK 914 *) • F1 = 0 • F2 = 30.4 • K = -1.83	
CADAS 30/30S/50/50S	09/2001
LCK 914 *) • λ: 605 nm • Prp.: 1 • F1 = 0 • F2 = 30.38 • K = -3.07	
ISIS 6000/9000	09/2001
LCK 914 *) • λ: 610 nm • Prp.: 1 • F1 = 0 • F2 = 30.9 • K = -3.085	
CADAS 100 / LPG 210	06/2000
LCK 914 *) • λ: 605 nm • F1 = 30.6 • K = -2.22	
CADAS 200	09/2001
LCK 914 *) • E1W1 • C1 = E1+F1-F2 • W1 = 605 nm • F1 = 30.13 • F2 = 3.013	

*) CSB classic / HT
DCO classiques / HT

LCK 914 09/2001

1

Bodensatz durch Schwenken in Schwebe bringen.

Mélanger le contenu pour avoir une solution homogène.

Agitare delicatamente per sospendere il fondo.

Bezinking door schudden, in suspensie brengen.

Rring the sediment into suspension by inverting a few times.

2

0.2 ml Probe ***vorsichtig*** pipettieren.

Pipetter ***0.2 ml*** d'échantillon ***avec précaution***.

Pipettare ***attentamente 0.2 ml*** di campione.

0.2 ml monster ***voorzichtig*** pipetteren.

Carefully pipette ***0.2 ml*** sample.

3

Küvette verschließen, von außen gut säubern.

Fermer la cuve et nettoyer l'extérieur de celle-ci.

Tappare la cuvetta, pulirla bene esternamente.

Kuvet sluiten, van buiten goed reinigen.

Close cuvette, thoroughly clean the outside.

4

Schwenken.

Mélanger.

Mescolare.

Zwenken.

Invert.

5a Classic 148°C 2h

Im Thermostaten erhitzen.
a) CSB classic: ***2 Std*** bei ***148°C***
b) HT 200 S: ***15 min*** im Standardprogramm ***HT***

Chauffer dans le thermostat.
a) DCO classique: ***2 h*** à ***148°C***
b) HT 200 S: ***15 min*** avec le programme standard ***HT***

Riscaldare nel termostato.
a) COD classica: ***2 h*** a ***148°C***
b) HT 200 S: ***15 min*** nel programma standard ***HT***

In het thermostaat verhitten.
a) CZV klassiek: ***2 h*** bij ***148°C***
b) HT 200 S: ***15 min*** in standaard-programma ***HT***

Heat in the thermostat.
a) COD classic: ***2 h*** at ***148°C***
b) HT 200 S: in standard program ***HT*** for ***15 min***

5b HT 200S 15 min

6a 2x

Heiße Küvette entnehmen.
a) CSB classic: ***2 x vorsichtig*** schwenken.
b) HT 200 S: Nach Freigabe der Verriegelung ***2 x vorsichtig*** schwenken.

Sortir la cuve ***chaude***.
a) DCO classique: Retourner ***2 x avec précaution***.
b) HT 200 S: Après le deverrouillage, retourner ***2 x avec précaution***.

Estrarre la cuvetta ***calda***.
a) COD classica: Agitare ***delicatamente 2 volte***.
b) HT 200 S: Dopo il rilascio del dispositivo di bloccaggio, agitare ***delicatamente 2 volte***.

Het ***hete*** kuvet eruit nemen.
a) CZV klassiek: ***2x voorzichtig*** zwenken.
b) HT 200 S: Na de vrijgeving van de afsluitbeveiliging. ***2x voorzichtig*** zwenken.

Remove the ***hot*** cuvette.
a) COD classic: ***Carefully*** invert ***twice***.
b) HT 200 S: After the lock opens, ***carefully*** invert ***twice***.

6b 2x

7a

Auf Raumtemperatur abkühlen.
a) CSB classic: im Küvettenständer
b) HT 200 S: im Thermostaten

Laisser refroidir à température ambiante.
a) DCO classique: dans le support de cuve
b) HT 200 S: dans le thermostat

Lasciare raffreddare a temperatura ambiente.
a) COD classica: in un portacuvetta
b) HT 200 S: nel termostato

Laten afkoelen tot kamertemperatuur.
a) CZV klassiek: in kuvettenstandaard
b) HT 200 S: in thermostaat

Allow to cool to room temperature.
a) COD classic: in a cooling rack
b) HT 200 S: in the thermostat

7b

8

CSB classic: Küvette außen gut säubern und auswerten.
HT 200 S: Feststoffteilchen müssen vor der Auswertung vollständig abgesetzt sein! Küvette außen gut säubern und auswerten.

DCO classique: Bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.
HT 200 S: Les résidus doivent être complètement éliminés avant l'évaluation. Bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

COD classica: Pulire bene la cuvetta esternamente e leggere.
HT 200 S: Prima dell'analisi il sedimento deve essersi completamente depositato. Pulire bene la cuvetta esternamente e leggere.

CZV klassiek: Kuvet van buiten goed reinigen en meten.
HT 200 S: De nog aanwezige vaste stof moet voor de meting volledig bezonken zijn. Kuvet van buiten goed reinigen en meten.

COD classic: Clean the outside of the cuvette and evaluate.
HT 200 S: Sediment must be completely settled before evaluation is carried out. Clean the outside of the cuvette and evaluate.

Auswertung / Evaluation / Lettura / Meting

	Analysenküvette 1 Cuve d'analyse Cuvetta d'analisi Analyse-kuvet Sample cuvette
Barcode [1]	✔

[1] LASA 50 / 100
XION 500
CADAS 30 / 50 / 30S / 50S / 200 Barcode
ISIS 9000
DR 2800 / DR 3800 / DR 5000

	Eprom 1	Test 2 - anwählen - choisir - selezionare - oproepen - select	Kontrollnr. 3 No. de contrôle No. di controllo Controlegetal Control no.	Analysenküvette 4 Cuve d'analyse Cuvetta d'analisi Analyse-kuvet Sample cuvette
LASA 10 / 20	_ : 46	CSB *) / HTCSB *) LCK 914	1	✔

*) DCO / COD / CZV

	Filter 1 Filtre Filtro Filter Filter	Test 2 - anwählen - choisir - selezionare - oproepen - select	Kontrollnr. 3 No. de contrôle No. di controllo Controlegetal Control no.	Leerwert (dest. Wasser) 4 Valeur à blanc (l'eau dist.) Bianco (acqua dist.) Blanko (gedest. water) Blank-value (dist. water) Null	Analysenküvette 5 Cuve d'analyse Cuvetta d'analisi Analyse-kuvet Sample cuvette Ergebnis
LP2W	605 nm	Test __	1	LCW 919	✔

	Filter 1 Filtre Filtro Filter Filter	Eprom 2	Mode 3	Test 4 - anwählen - choisir - selezionare - oproepen - select	Kontrollnr. 5 No. de contrôle No. di controllo Controlegetal Control no.	Analysenküvette, grüne Taste 6 Cuve d'analyse, touche verte Cuvetta d'analisi, tasto verde Analyse-kuvet, groene toets Sample cuvette, green key
CADAS 200 Basis	--	_ : 46	--	914	1	✔
ISIS 6000	--	_ : 46	[2]	914	1	✔
LASA 30	605 nm	--	Dr. Lange	914	1	✔

[1] KÜVETTEN-TEST
[2] TEST EN CUVE
[3] CUVETTE-TEST
[4] KUVETTENTEST
[5] CUVETTE TEST

	Mode 1	Symbol 2 Symbole Simbolo Symbool Symbol	Kontrollnr. 3 No. de contrôle No. di controllo Controlegetal Control no.	Leerwert (dest. Wasser) 4 Valeur à blanc (l'eau dist.) Bianco (acqua dist.) Blanko (gedest. water) Blank-value (dist. water) NULL	Analysenküvette 5 Cuve d'analyse Cuvetta d'analisi Analyse-kuvet Sample cuvette MESS
CADAS 100 LPG210	TEST	914	1	LCW 919	✔

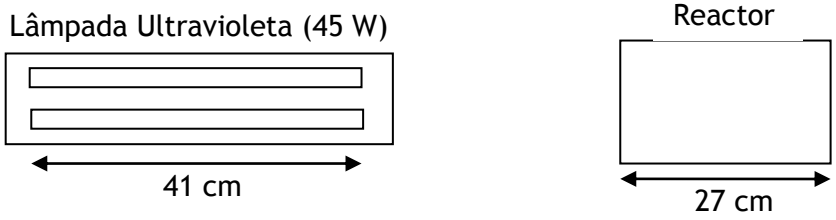
AD 914 H / Duc/Jade burgund / 2

Anexo 4 Tipos de Radiação

Para perceber qual a potência efectiva que realmente promove a fotocatálise, foram efectuados alguns cálculos, uma vez que as fontes de luz apresentam um valor de potência que, na realidade, não corresponde ao valor real que depois é emitido para o exterior.

- **Radiação Ultravioleta (UV)**

A lâmpada de radiação ultravioleta apresenta uma potência igual a 45 W. No entanto, apenas 50% dessa energia é aproveitada, uma vez que a restante é dispersa e não é utilizada para promover a actividade da fotocatálise, ou seja, apenas 22,5 W. Como a lâmpada é maior que o reactor utilizado, também foram efectuados cálculos relativos à diferença de cotas entre a lâmpada e o tamanho do reactor, assim:



P = (27 x 22,5) / 41 = 14,82 W

Logo, para promover a fotocatálise, são utilizados apenas 14,82 W.

- **Lâmpada de Tungsténio**

No caso da lâmpada de Tungsténio, em forma de bolbo, tem uma potência igual a 100 W, mas apenas 15% desta potência é aproveitada, o que equivale a dizer que apenas 15 W são utilizados. No entanto, como a lâmpada apresenta uma forma de bolbo, apenas 50% desses 15 W contribuem para a activação da fotocatálise. Assim, no total a potência que promove actividade fotocatalítica corresponde a 7,5 W.

- **LED Azul/LED Branca**

As lâmpadas LED, tanto a LED Azul como a LED Branca, apenas 70% da sua potência é aproveitada pelo exterior. Desses 70% que são aproveitados para o exterior, 70% são utilizados para activar a fotocatálise.

LED	Potência inicial (W)	Potência (W) 70%	Potência final (W) 70%
LED Branca	2	1,4	1
LED Azul	20	14	10
	40	28	20

Assim, a potência final é aquela que realmente é utilizada para activar as nanopartículas, de modo a promover a fotocatálise.