

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

**Aplicação da Fotocatálise Heterogênea
para Degradação de Benzeno e Fenol em
um Reator Contínuo do Tipo Labirinto**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fernanda Vargas e Silva

Porto Alegre

2007

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

**Aplicação da Fotocatálise Heterogênea
para Degradação de Benzeno e Fenol em
um Reator Contínuo do Tipo Labirinto**

Fernanda Vargas e Silva

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

Área de concentração: Cinética, Reatores e
Cátalise

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Marla Azario Lansarin

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Porto Alegre

2007

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto*, elaborada por Fernanda Vargas e Silva , como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFRGS (PPGEQ) e aos professores do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) pela oportunidade e pelo excelente ensinamento que me foi dado durante este estudo.

À Prof^a. Dr^a. Marla Azario Lansarin, minha orientadora, pela confiança, dedicação e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Celso Camilo Moro por todo o apoio e ensinamento.

Aos meus colegas Melissa e Sílvio pela ajuda e companheirismo.

Às bolsistas de Iniciação Científica Juliana Paranhos e Danielle Gibbon pela amizade e auxílio na realização dos ensaios.

À funcionária Sirley, agradeço pela ajuda durante a realização dos experimentos.

Aos meus amigos por todo o carinho e apoio que sempre me deram durante estes anos.

À minha família por todo o amor e por sempre acreditarem em mim, estando ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Resumo

Neste trabalho, foi realizado o estudo da cinética das degradações fotocatalíticas de benzeno e de fenol, em solução aquosa, com concentrações iniciais de cerca de 30 e 50 mgL⁻¹, respectivamente. Empregou-se um reator Slurry em bateladas, tendo como fonte de irradiação lâmpadas compactas de luz negra e vapor de mercúrio. O catalisador utilizado foi TiO₂ P25 (Degussa). Na seqüência foi projetado e montado um reator fotocatalítico tipo Labirinto, o qual foi empregado para degradar fenol.

As concentrações de benzeno foram determinadas em um cromatógrafo à gás com FID (Detector de Ionização de Chama). Os ensaios mostraram que a transferência de massa de benzeno para o ar é um processo importante e interfere nos resultados, dificultando a reprodutibilidade dos experimentos. Observou-se, também, que o principal produto da degradação do benzeno é o fenol.

A determinação das concentrações de fenol foram feitas pelo método colorimétrico baseado na reação com a 4-aminoantipirina e analisadas por espectrofotometria. Foram avaliadas as influências dos processos de evaporação, adsorção, variação do volume da mistura reacional, fonte de irradiação e fotólise na taxa da reação de fotodegradação desta substância. A degradação fotocatalítica de fenol segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com uma constante cinética aparente 0,0013 min⁻¹, sendo possível degradar 70% da concentração inicial de fenol em 33h.

Na seqüência um reator contínuo do tipo labirinto foi projetado, construído e operado, tendo como fonte de irradiação lâmpadas de luz negra tubulares. Neste reator o catalisador (TiO₂ P25) foi imobilizado em placas de vidro, as quais formam o seu fundo. A influência da altura da camada de líquido sobre as placas de catalisador e do processo de transferência de massa foram avaliadas. Além disso, determinou-se a Distribuição de Tempo de Residência neste reator, tendo-se constatado que sua macromistura é

intermediária entre aquela de um reator ideal contínuo, agitado (CSTR) e aquela de um reator tubular com escoamento em plug flow (PFR). Quando a reação de degradação fotocatalítica de fenol é conduzida em um reator Labirinto, ocorre a desativação do catalisador pela deposição de uma substância não identificada na sua superfície; o mesmo não foi observado no reator slurry.

A desativação do catalisador foi avaliada usando-se catalisador (TiO_2 P25) imobilizado em placa de vidro. Esta placa foi submetida a ensaios de degradação de fenol, os quais procuraram reproduzir as condições experimentais existentes no Reator Labirinto. A desativação do catalisador por depósito na superfície, quando se degrada fenol, é um processo bastante rápido, tendo a atividade alcançado 22% da inicial em 15h.

Abstract

In this work, the study of photocatalytic degradation kinetics of benzene and phenol in aqueous solution, with initial concentration of 30 mgL^{-1} and 50 mgL^{-1} , respectively was made. It was used a slurry reactor in batch, using as irradiation sources black light bulb and mercury lamps. The catalyst used was TiO_2 P25 (Degussa). In sequence, it was projected and built a photocatalytic reactor type labyrinth, which was used to degrade phenol.

The concentrations of benzene were determined in a gas chromatographer equipped with FID (Flame Ionization Detector). The experiments showed that mass transfer of benzene to the air is an important process and interferes in the results, hindering thereproductibility. It was also observed that the main product of the benzene degradation is phenol.

To determine the concentrations of phenol, a colorimetric method based on 4-aminoantipyrine reaction was used, analyzed by spectrophotometry. The influences of the evaporation and adsorption processes, variation of reactional volume, irradiation source and photolysis were evaluated. The photocatalytic reaction follows a pseudo-first order with a apparent kinetics constant equal to 0.013 min^{-1} , being possible to degrade 70% of phenol's initial concentration in 33h.

In sequence, a continuous reactor type labyrinth was projected, built and used, having as irradiation source tubular black light bulb lamps. In this

reactor, the catalyst (TiO_2 P25) was immobilized in glass plates, which form the bottom of the reactor. The influence of the liquid layer height above the glass plates and the mass transfer process were evaluated. Besides, it was determined the Residence Time Distribution (RTD) in this reactor, having verified that its macromix is between a continuous stirred tank reactor (CSTR) and a plug flow reactor (PFR). When the photocatalytic reaction is carried out in a labyrinth reactor using phenol, the deactivation occurs by the deposition of a substance non-identified on the catalyst surface; the same process was not observed in the slurry reactor.

The catalyst's deactivation process was evaluated using TiO_2 immobilized in a glass plate. This plate was exposed to phenol degradation experiments, which had the purpose of simulate the experimental conditions of the labyrinth reactor. The deactivation of the catalyst by the deposition on its surface, when degrades phenol, is a process very quick, having the activity reaches 22% of its initial in 15h.

Sumário

Introdução	1
Revisão Bibliográfica	5
1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	5
1.1.1 Uso direto da Radiação UV (Fotólise).....	7
1.1.2 Uso do Ozônio (O ₃).....	7
1.1.2.1 Uso do O ₃ /UV	8
1.1.3 Uso do Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV)	8
1.1.4 Processo Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺).....	9
1.2 Fotocatálise Heterogênea.....	10
1.2.1 Cinética das Reações Fotocatalíticas	14
1.2.1.1 Influência da fonte de irradiação na cinética fotocatalítica	15
1.2.2 Reatores Fotocatalíticos.....	16
1.2.2.1 Reatores fotocatalíticos com catalisadores em suspensão	16
1.2.2.2 Reatores fotocatalíticos com catalisadores imobilizados	18
1.3 Degradação Fotocatalítica de Benzeno.....	24
1.3.1 Informações sobre o Benzeno	24
1.3.2 Degradação Fotocatalítica de Benzeno	26
1.4 Degradação Fotocatalítica de Fenol.....	28
1.4.1 Informações sobre o Fenol.....	28
1.4.2 Degradação Fotocatalítica de Fenol.....	30
1.4.2.1 Estudo sobre mecanismos de degradação de fenol	30
1.4.2.2 Estudos da degradação fotocatalítica de fenol	33
Materiais e Métodos.....	36
2.1 Reagentes e catalisador	36
2.2 Determinação da Irradiação das Lâmpadas.....	37
2.2.1 Determinação da Irradiação das Lâmpadas de Luz Negra Compactas	37
2.2.2 Determinação da Irradiação das Lâmpadas de Vapor de Mercúrio	37
2.3 Metodologia empregada nos ensaios de degradação de benzeno	39
2.3.1 Coleta, centrifugação e conservação das amostras de benzeno	40
2.3.2 Análise das amostras de benzeno por Cromatografia Gasosa	40
2.3.3 Ensaios Preliminares à degradação de benzeno	41
2.3.3.1 Análise espectrofotométrica do filme PVC.....	41
2.3.3.2 Curvas de Calibração Cromatográfica	41
2.3.3.3 Testes de evaporação	42
2.3.4 Degradação fotocatalítica de benzeno	42
2.3.5 Determinação de espécies fenólicas por Cromatografia Gasosa....	42
2.4 Metodologia dos ensaios de degradação de fenol	43
2.4.1 Coleta, centrifugação e conservação das amostras de fenol	44
2.4.2 Determinação da concentração de fenol.....	45
2.4.3 Ensaios preliminares à degradação de fenol	45

2.4.3.1	Análise das perdas por evaporação.....	46
2.4.3.2	Análise da adsorção de fenol na superfície do catalisador	46
2.4.3.3	Fotólise direta	46
2.4.4	Avaliação dos Parâmetros Ótimos para degradação de fenol	46
2.4.4.1	Influência da concentração de catalisador em suspensão	46
2.4.4.2	Influência do volume da mistura reacional.....	47
2.4.4.3	Influência da Fonte de Irradiação.....	47
2.4.5	Ensaio de Longa Duração.....	47
2.5	Construção e Modelagem do Reator Labirinto	48
2.5.1	Construção do Reator Labirinto	48
2.5.2	Imobilização do Catalisador	49
2.5.3	Análise da Macromistura do Reator Labirinto	50
2.5.3.1	Ensaio para determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR)	50
2.6	Degradação de fenol no reator labirinto	50
2.6.1	Determinação da irradiação das lâmpadas	50
2.6.2	Análise da influência da altura da camada de líquido	50
2.6.3	Influência da Transferência de Massa.....	51
2.6.4	Degradação de fenol no reator labirinto	51
2.6.5	Ensaio de desativação do catalisador impregnado	51
Resultados e Discussões.....		53
3.1	Determinação da irradiação das lâmpadas	53
3.2	Ensaio preliminares à degradação de benzeno.....	54
3.2.1	Análise Espectrofotométrica do filme de PVC.....	54
3.2.2	Curvas de calibração para análise cromatográfica	54
3.2.3	Testes de evaporação.....	56
3.2.4	Ensaio para determinação de compostos fenólicos intermediários.....	58
3.3	Ensaio preliminares à degradação de fenol.....	60
3.3.1	Método colorimétrico para determinação de fenóis totais	60
3.3.2	Análise das perdas por evaporação.....	61
3.3.3	Determinação do erro experimental.....	61
3.3.4	Análise da adsorção do fenol na superfície do catalisador	62
3.3.5	Fotólise direta.....	63
3.4	Ensaio de degradação fotocatalítica de fenol	65
3.4.1	Obtenção da cinética da reação.....	66
3.4.2	Influência da concentração de catalisador na suspensão	68
3.4.3	Influência do volume da mistura reacional	69
3.4.4	Influência da Fonte de Irradiação	71
3.4.5	Ensaio de Longa Duração.....	72
3.5	Projeto, Construção e Modelagem do Reator Labirinto.....	73
3.5.1	Projeto e construção do reator labirinto.....	73
3.5.2	Modelagem do Reator Labirinto	76
3.5.2.1	Ensaio de determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) - Teste de traçador com injeção pulso.....	76
3.6	Ensaio Preliminares à Degradação de Fenol no Reator Labirinto	80
3.6.1	Determinação da Irradiação das Lâmpadas.....	80

3.6.2 Análise da influência da altura da camada de líquido	80
3.6.3 Degradação de Fenol no Reator Labirinto	81
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	85
Referências Bibliográficas	87
Apêndice A	94
A.1 Ensaios preliminares à degradação fotocatalítica de benzeno	94
A.2 Experimentos de degradação fotocatalítica de benzeno.....	95
A.3 Ensaios preliminares à degradação fotocatalítica de fenol	96
A.4 Degradação fotocatalítica de fenol no reator slurry.....	98
A.5 Modelagem do reator labirinto.....	102

Lista de figuras

Figura 1.1: Excitação de uma partícula de TiO ₂ (Adaptado de NOGUEIRA & JARDIM, 1997).	11
Figura 1.2: Esquema para imobilização de catalisadores (Adaptado de MOZIA et al., 2005).	14
Figura 1.3: Esquema de um reator fotocatalítico utilizando catalisador na forma suspensa (TIBURTIUS et al., 2005).	17
Figura 1.4: Esquema de um reator hexagonal anular (Adaptado de GOGATE & PANDIT, 2004)	17
Figura 1.5: Reator fotocatalítico tubular (Adaptado de Gimeno et al., 2005).	18
Figura 1.6: Esquema de um reator batelada utilizando catalisador imobilizado (Adaptado de TUPRAKAY & LIENGCHAREMSIT, 2005)	18
Figura 1.7: Esquema de um reator multi-lâmpadas de leito fixo com catalisador imobilizado (Adaptado de Alexiadis & Mazzarino, 2005)	19
Figura 1.8: Esquema de um reator de leito fixo com fonte UV central (Adaptado de ALEXIADIS & MAZZARINO, 2005).	19
Figura 1.9: Esquema de um reator fotocatalítico estudado por Krýza et al. (2006).	20
Figura 1.10: (a) Vista superior (b) Vista lateral de um reator do tipo Labirinto (Adaptado de MOZIA et al., 2005)	20
Figura 1.11: Reator rotativo (a) fonte de UV artificial (b) fonte de UV solar (Adaptado de TOYODA et al., 2000).	21
Figura 1.12: Esquema do sistema fotocatalítico utilizado (Adaptado de SANTOS & KONDO, 2006).	21
Figura 1.13: Reator fotocatalítico utilizado para testes do filme imobilizado (Adaptado de BISPO, 2005).	22
Figura 1.14: Esquema do reator fotocatalítico anular (Adaptado de BISPO, 2005).	22
Figura 1.15: Sistema utilizado para o Reator Fotocatalítico Tubular (Adaptado de LING et al., 2004).	23
Figura 1.16: Reator Fotocatalítico Tubular (Adaptado de LING et al., 2004).	23
Figura 1.17: Esquema de um reator fotocatalítico de leito fluidizado: (a) com fonte UV. interna, (b) com fonte UV. externa (Adaptado de KANKI et al., 2005)	24
Figura 1.18: Degradação do benzeno (PARK & CHOI, 2005)	26
Figura 1.19: Mecanismo de ataque do benzeno pelo radical livre •OH (OPPENLÄNDER, 2003).	26
Figura 1.20: Reação de regeneração do benzeno (PARK & CHOI, 2005)	27
Figura 1.21: Esquema do processo adsorção/fotocatálise. (a) Processo de fotocátálise (b) Processo de adsorção (Adaptado de CRITTENDEN et al., 1997).	28
Figura 1.22: Mecanismo de adsorção do fenol na superfície do TiO ₂ (ZIOILLI & JARDIM, 1998)	30
Figura 1.23: Mecanismo de degradação de fenol (Adaptado de KANKI et al., 2005).	30

Figura 1.24: Mecanismo de mineralização do fenol proposto por Sobcszynski et al. (2004).....	31
Figura 1.25: Mecanismo série-paralelo proposto por Salaiques.....	31
Figura 1.26: Mecanismo de degradação de fenol e formação de intermediários (Adaptado de PEIRÓ et al., 2001).....	32
Figura 1.27: Degradação de fenol e formação de intermediários (CHEN et al., 2002).....	33
Figura 1.28: Reator tipo Labirinto (Adaptado de KUMARA et al., 1999).....	34
Figura 2.1: Aparato para medida da irradiação das lâmpadas de luz negra compactas.....	37
Figura 2.2: Aparato utilizado na medição da irradiação das lâmpadas de vapor de mercúrio.....	38
Figura 2.3: Aparato experimental para degradação de benzeno.....	40
Figura 2.4: Frasco de armazenamento do tipo <i>ependorf</i>	40
Figura 2.5: Espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Fonte: Catálogo Técnico PHILIPS).....	44
Figura 2.6: Aparato experimental utilizado para degradação de fenol.....	44
Figura 2.7: Montagem do reator labirinto.....	49
Figura 2.8: Vista superior do reator labirinto.....	49
Figura 3.1: Análise do filme de PVC : (a) sentido horizontal, (b) sentido vertical.....	54
Figura 3.2: Cromatograma para identificação do benzeno ($t_r=3,7$ min).....	55
Figura 3.3: Curva de calibração para concentrações de benzeno.....	55
Figura 3.4: Decaimento por evaporação ($V=1$ L, $T=25^\circ\text{C}$).....	56
Figura 3.5: Decaimento por fotocatalise heterogênea ($V=1$ L, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300\text{mg L}^{-1}$).....	57
Figura 3.6: Cromatograma de identificação do fenol ($t_r=8,7$ min).....	58
Figura 3.7: Formação de intermediários fenólicos ($V=1$ L, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300\text{mg L}^{-1}$).....	59
Figura 3.8: Cromatograma de identificação de compostos fenólicos formados.....	59
Figura 3.9: Curva de calibração espectrofotométrica para o fenol.....	60
Figura 3.10: Análise da variação da concentração de fenol por evaporação ($V=1$ L, $C_0=50\text{mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$).....	61
Figura 3.11: Variação da concentração (C/C_0) de fenol por adsorção ($V=1$ L, $C_0=50\text{mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300\text{mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{L s}^{-1}$).....	63
Figura 3.12: Variação da concentração de fenol (C/C_0) devido à fotólise ($V=1$ L, $C_0=50\text{mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{L s}^{-1}$, $I_0=0,702\text{mW cm}^{-2}$).....	64
Figura 3.13: Espectro de absorção de uma solução 50mg L^{-1} de fenol.....	64
Figura 3.14: Varredura de transmitância dos diversos materiais analisados.....	65
Figura 3.15: Curva da influência da concentração de catalisador em suspensão ($V=1$ L, $C_0=50\text{mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{L s}^{-1}$, $I_0=0,702\text{mW cm}^{-2}$).....	68
Figura 3.16: Análise da variação do volume reacional ($\blacklozenge=0,4$ L, $\blacksquare=1$ L, $C_0=50\text{mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300\text{mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{L s}^{-1}$, $I_0=0,702\text{mW cm}^{-2}$).....	69

Figura 3.17: Curva de decaimento da concentração (C/C_0) de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L ⁻¹ , $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s ⁻¹ , $I_0 = 0,702$ mW cm ⁻²).....	70
Figura 3.18: Determinação da constante experimental de taxa de reação para o fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L ⁻¹ , $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s ⁻¹ , $I_0 = 0,702$ mW cm ⁻²).....	71
Figura 3.19: Relação entre a taxa inicial e a incidência luminosa ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L ⁻¹ , $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s ⁻¹).....	72
Figura 3.20: Decaimento da concentração de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L ⁻¹ , $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s ⁻¹ , $I_0=0,702$ mW cm ⁻²).	72
Figura 3.21: Reator labirinto montado	75
Figura 3.22: Reator Labirinto com solução e borbulhamento de ar	75
Figura 3.23: Regiões estagnada presentes no escoamento em um Reator Labirinto (Adaptado de Levenspiel, 1974).....	76
Figura 3.24: Curva $C(t)$ (RB, $V=0,007$ L, $[\text{RB}]_0 = 1000$ mg L ⁻¹ , $v_0=1,5$ L min ⁻¹) ¹⁾	77
Figura 3.25: Curva $E(t)$ (RB, $V=0,007$ L, $[\text{RB}]_0 = 1000$ mg L, $v_0=1,5$ L min ⁻¹)	77
Figura 3.26: Curva $tE(t)$ (RB, $V=0,007$ L, $[\text{RB}]_0 = 1000$ mg L ⁻¹ , $v_0=1,5$ L min ⁻¹) ¹⁾	78
Figura 3.27: Sistema de Labirintos em série	79
Figura 3.28: (a) TiO ₂ fresco (b) TiO ₂ após 46,5 horas de irradiação (Reator Labirinto)	83

Lista de tabelas

Tabela 1: Comparação entre fotorreatores	3
Tabela 1.1: Potencial de Oxidação de compostos	6
Tabela 1.2: Efeitos da exposição ao benzeno (REIS, 1996).....	25
Tabela 2.1: Método cromatográfico de análise de amostras de benzeno	41
Tabela 2.2: Parâmetros do método cromatográfico de análise de amostras de fenol	43
Tabela 3.1: Irradiação das lâmpadas	53
Tabela 3.2: Degradação fotocatalítica de fenol ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}= 0.013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	62
Tabela 3.3: Comparação entre fontes de irradiação	71
Tabela 3.4: Dimensão das placas e massa de catalisador impregnada.....	74
Tabela 3.5: Influência da altura da camada de líquido.....	80
Tabela 3.6: Conversão obtida na degradação de fenol no reator labirinto ($C_0 = 50\text{mg L}^{-1}$).....	82
Tabela 3.7: Conversões obtidas para a degradação do fenol ($C_0 = 50\text{mgL}^{-1}$, $V=0,2\text{ L}$, $I_0 = 0,702\text{mW cm}^{-2}$)	84
Tabela A.1: Dados para a curva de calibração cromatográfica para o benzeno	94
Tabela A.2: Dados para os testes de evaporação ($V=1\text{L}$, $T= 25^\circ\text{C}$)	94
Tabela A.3: Degradação fotocatalítica de benzeno ($V=1\text{L}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2] = 300\text{ mg L}^{-1}$).....	95
Tabela A.4: Curva de formação de intermediários fenólicos.....	95
Tabela A.5: Dados da curva de calibração espectrofotométrica para o fenol	96
Tabela A.6: Dados da análise das perdas por evaporação.....	96
Tabela A.7: Dados da análise da variação da concentração por adsorção ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$).....	97
Tabela A.8: Dados para análise dos ensaios de fotólise direta ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	97
Tabela A.9: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1\text{ mL}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 200\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	98
Tabela A.10: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 400\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	98
Tabela A.11: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 500\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	99
Tabela A.12: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 1000\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	99
Tabela A.13: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1\text{ L}$, $C_0= 50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702\text{ mW cm}^{-2}$).....	99

Tabela A.14: Degradação fotocatalítica de fenol ($V=0,4$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , T=30°C, [TiO ₂]= 300 mg L ⁻¹ , pH=6,5, $v_{ar}=0,013$ L s ⁻¹ , $I_0 = 0,702$ mW cm ⁻²).....	100
Tabela A.15: Influência da Fonte de Irradiação ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , T=30°C, [TiO ₂]= 300 mg L ⁻¹ , pH=6,5, $v_{ar}=0,013$ L s ⁻¹).....	101
Tabela A.16: Ensaio de longa duração ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L ⁻¹ , T=30°C, [TiO ₂]= 300 mg L ⁻¹ , pH=6,5, $v_{ar}=0,013$ L s ⁻¹ , $I_0 = 0,702$ mW cm ⁻²).....	101
Tabela A.17: Teste de traçador – injeção pulso (Rodamina B, $V=0,007$ L, $C_0 = 1000$ mg L ⁻¹ , $v_0 = 1,5$ Lmin ⁻¹).....	102

Lista de símbolos

A_{irr}	Área Externa de Catalisador Irradiado, $[cm^2]$
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C(t)	Curva de Concentração do Traçador
C/C ₀	Concentração Normalizada
C _f	Concentração de Fenol, $[mg L^{-1}]$
C _i	Concentração do Composto “i”, $[mg L^{-1}]$
C _{i0}	Concentração Inicial do Composto “i”, $[mg L^{-1}]$
C _j	Concentração dos “j” Compostos, $[mg L^{-1}]$
C _{o-DHB}	Concentração de Fenol orto-substituído, $[mg L^{-1}]$
DTR	Distribuição do Tempo de Residência
E(t)	Função Distribuição do Tempo de Residência
e _{abs}	Erro Absoluto
e _{rel}	Erro Relativo
e ⁻ _(BC)	Elétron da Banda de Condução
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
FID	Detector de Fotoionização
h ⁺ _(BV)	Vacância Positiva na Banda de Valência
hv	Radiação Incidente
I	Irradiação, $[mW cm^{-2}]$
k	Constante Cinética de Reação, $[mg (L min)^{-1}]$
K	Constante de Adsorção na Superfície do Catalisador, $[L mg^{-1}]$
K _{ap}	Constante Aparente de Taxa de Reação, $[min^{-1}]$
k _{CSTR}	Constante cinética prevista para o CSTR, $[min^{-1}]$
k _{exp}	Constante Experimental de Taxa de Reação, $[min^{-1}]$
k _f	Constante de Taxa para a Degradação do Fenol, $[min^{-1}]$
k _{f-CO2}	Constante de Taxa de Conversão de Fenol à CO ₂ , $[min^{-1}]$
k _{f-oDHB}	Constante de Taxa de Conversão de Fenol à Fenol orto-substituído, $[min^{-1}]$

K_j	Constante de Adsorção dos “j” compostos presentes na amostra, $[L\ mg^{-1}]$
K_{o-DHB}	Constante de Adsorção do Fenol orto-substituído, $[Lmg^{-1}]$
k_{PFR}	Constante prevista para o PFR, $[min^{-1}]$
k_i''	Constante Aparente de Degradação do Composto “i”, $[min^{-1}]$
k_s	Constante Aparente de Taxa no Reator Slurry
n	Número de Amostras
n_R	Número de Reatores
•OH	Radical Livre Hidroxila
OIT	Organização Internacional do Trabalho
POAs	Processos Oxidativos Avançados
$-r_f$	Taxa de Degradação de Fenol, $[mg\ (L\ min)^{-1}]$
$-r_i$	Taxa de Degradação do Composto “i”, $[mg\ (L\ min)^{-1}]$
SC	Semicondutor
t	Tempo, $[min]$
t_m	Tempo Médio de Residência, $[min]$
t_r	Tempo de Retenção, $[min]$
UV	Radiação Ultravioleta
V	Volume Total do Reator, $[L]$
V_{irr}	Volume de Reator Irradiado, $[L]$
V_0	Vazão, $[L\ min^{-1}]$
x	Valor da Amostra
X_a	Conversão
X_{fenol}	Conversão de fenol
x_f	Concentração de Fenol na Curva de Calibração
x_m	Valor Médio das Amostras
y_f	Absorbância das Amostras de Fenol
W_{irr}	Massa de Catalisador Irradiado, $[g_{c,irr}]$

Letras Gregas

Σ	Função Somatório
----------	------------------

α Expoente da Irradiação

τ Tempo Espacial , *[min]*

Sub Índice

ads Adsorvido

Introdução

A preservação do meio ambiente, em especial dos mananciais aquíferos, é uma das maiores preocupações da humanidade. O tratamento de efluentes e a recuperação das águas são essenciais, uma vez que o consumo e o fornecimento de água limpa e potável são os requisitos principais para a manutenção da saúde da população.

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Águas, cerca de 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas apresenta alto grau de contaminação, principalmente por efluentes urbanos, e por lixívia dos lixões e de agrotóxicos (TIBURTIUS et al., 2004).

A contaminação das águas por compostos orgânicos acarreta sérios riscos à saúde da população, pois muitos destes compostos apresentam um elevado grau de toxicidade. Entre estes encontram-se o benzeno e os compostos fenólicos.

As indústrias do ramo petroquímico são as principais usuárias de benzeno como matéria prima e, por tal razão, verifica-se que a maior incidência de contaminação por benzeno é devido ao vazamento de tanques de combustíveis e de petróleo. Os compostos aromáticos compõem de 10 a 59% da gasolina (massa/massa), enquanto que os componentes alifáticos se encontram em uma parcela de 41 a 62%. Os compostos aromáticos apresentam maior toxicidade que os componentes alifáticos, com mesmo número de carbonos, por possuírem maior

mobilidade e serem de três a cinco vezes mais solúveis em água. Além disso, a gasolina aditivada brasileira contém cerca de 20 a 25% de etanol em sua composição, aumentando a solubilidade destes compostos e, conseqüentemente, sua migração nos corpos hídricos (TIBURTIUS et al., 2004).

O fenol é obtido a partir da decomposição de compostos orgânicos, como a fusão alcalina do ácido benzosulfônico, oxidação do cumeno, hidrólise do clorobenzeno. É produzido a partir de alcatrão e especialmente através da degradação do benzeno. É comumente usado como solvente por apresentar alta afinidade tanto com a água quanto com óleo, sendo encontrado também em efluentes de processos industriais de fabricação de resinas, materiais isolantes, tintas e corantes, indústrias têxteis (poliéster) e produtos farmacêuticos como ácido acetilsalicílico (Aspirina) e o paracetamol (CESCONETTO, 2002; MORITA et al., 1993; VILLASEÑOR et al, 2002; WHO, 1994; WHO, 1999).

Devido à gravidade destas contaminações e a freqüente ocorrência de acidentes ambientais, a cada dia, intensificam-se as buscas por novas tecnologias capazes de degradar totalmente estas moléculas.

Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando por serem tecnologias limpas e eficientes, pois podem degradar totalmente moléculas orgânicas, ao invés de simplesmente removê-las de fase, como ocorrem nos processos convencionais (adsorção, arraste, etc.).

A fotocatalise heterogênea é um destes processos, e se caracteriza por, através da irradiação de uma partícula de catalisador, geralmente um semicondutor, gerar o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente altamente oxidante, de baixa seletividade, que ataca rápida e indiscriminadamente as moléculas orgânicas, oxidando-as a compostos menores, podendo oxidá-las à CO_2 e H_2O .

O TiO_2 na forma alotrópica anatase é o semicondutor mais utilizado como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea por apresentar alta área superficial, alta densidade de sítios ativos superficiais, baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH, ser biológica e quimicamente inerte,

resistente à corrosão física e química e insolúvel em água. (CHEN et al., 2002; KATAOKA, 2003; KONSTANTINOUS & ALBANIS, 2003; LATHASREE et al., 2004; PIRKANNIEMI et al., 2002; ZIOLLI & JARDIM, 1998).

Diferentes tipos de fotorreatores têm sido estudados (CRITTENDEN et al., 1997; TOYODA et al., 2000; BISPO, 2005; GIMENO et al., 2005; etc.), encontrando-se entre eles o Reator Labirinto (KUMARA et al., 2005; GRZECHULSKA & MORAWSKI, 2005; MOZIA et al., 2005). Este reator diferencia-se por apresentar a melhor relação superfície irradiada / volume da solução, como pode ser visto na Tabela 1. Nesta Tabela, R representa o raio de um Reator Slurry cilíndrico e o raio externo dos reatores tubulares, L representa o comprimento dos reatores, r representa o raio da lâmpada que é colocada no centro de um reator tubular e h a altura de líquido que recobre o fundo de um reator Labirinto.

Tabela 1: Comparação entre fotorreatores

<i>Reator</i>	<i>Área irradiada (A)</i>	<i>Volume da solução (V)</i>	<i>Relação (A/V)</i>	<i>Relação (A/V)* para 1 L de solução e R=0,05m e L= 0,14m r=0,015m, h=0,01m</i>
Slurry	πR^2	$\pi R^2 L$	1/L	7
Tubular com as lâmpadas por fora	$2\pi R L$	$\pi R^2 L$	2/R	40
Tubular com lâmpada central	$2\pi r L$	$\pi R^2 L - \pi r^2 L$	$2r/(R^2 - r^2)$	13
Labirinto	A	A x h	1/h	100

* dimensões típicas

Não foram encontradas publicações onde a Engenharia de Reatores tenha sido aplicada aos Reatores Labirinto. Os trabalhos já mencionados (KUMARA et al., 2005; GRZECHULSKA & MORAWSKI, 2005; MOZIA et al., 2005) foram direcionados ao estudo e à caracterização dos catalisadores imobilizados que formavam o fundo destes reatores. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é contribuir para preencher esta lacuna. Para tanto, verificou-se a viabilidade da aplicação do processo de fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como catalisador, na degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto.

No primeiro capítulo encontra-se a revisão bibliográfica, onde são apresentadas informações sobre os processos oxidativos avançados, fatores e parâmetros que influenciam o processo de fotocatalise heterogênea, além de informações sobre a toxicidade dos compostos benzeno e fenol e sobre a degradação destes compostos em solução aquosa.

No segundo capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, desde a escolha do método analítico, determinação dos fatores que podem influenciar na degradação, obtenção dos parâmetros ótimos e levantamento dos dados cinéticos e a com base nestes dados, o projeto, a construção, a modelagem e a partida do reator Labirinto.

No terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos e no quarto, e último, capítulo são apresentadas as conclusões sobre a viabilidade da aplicação deste processo e sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A estão apresentadas todas as tabelas que originaram os gráficos apresentados no terceiro capítulo.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo estão reunidas informações sobre os Processos Oxidativos Avançados (POAs), bem como informações sobre toxicologia e os sistemas fotocatalíticos utilizados para a degradação de benzeno e fenol.

1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias extremamente eficientes para o tratamento de efluentes, uma vez que estes processos destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase (KONSTANTINOU & ALBANIS, 2003). Se dividem em dois tipos: os de sistema homogêneo, como os que utilizam de H_2O_2 , O_3 , UV, etc. e os sistemas heterogêneos, que usam catalisadores. Caracterizam-se pela geração e utilização do radical livre hidroxila ($\bullet OH$), agente fortemente oxidante, com alta reatividade (NOGUEIRA & JARDIM, 1997). Este radical, quando comparado aos oxidantes convencionais, como peróxido de hidrogênio ou $KMnO_4$, apresenta um maior potencial de oxidação. A Tabela 1.1 mostra o potencial de oxidação de diversos compostos (GOGATE & PANDIT, 2004; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Tabela 1.1: Potencial de Oxidação de compostos

<i>Espécie</i>	<i>Potencial Redox (V)</i>
•OH	2,80
Ozônio	2,07
H ₂ O ₂	1,77
ClO ₂	1,57
MnO ₄ ⁻	1,68
Cl ₂	1,36
I ₂	0,54

Adaptado de DEZOTTI, 2003; TEIXEIRA E JARDIM, 2004.

A principal característica do radical •OH é a baixa seletividade: uma vez gerado, reage rápida e indiscriminadamente com qualquer molécula orgânica, seja em reações de adição à ligação dupla ou por abstração de hidrogênio de compostos orgânicos alifáticos. As equações 1.1 e 1.2, apresentam estas reações, e nelas Ar representa os compostos aromáticos e R representa as cadeias carbônicas alifáticas.



Estas degradações fazem com que as moléculas orgânicas dos poluentes se transformem em moléculas mais simples, tais como CO₂ e H₂O. Dentre os processos oxidativos avançados, os mais comumente usados para a geração do radical livre •OH são os que envolvem o uso direto da radiação UV (fotólise), o uso de ozônio, ozônio/UV, uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), H₂O₂/UV, as reações de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) e a fotocatalise heterogênea (UV/SC) (GOGATE & PANDIT, 2004; NOGUEIRA et al., 1997; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

1.1.1 Uso direto da Radiação UV (Fotólise)

A radiação ultravioleta (UV) se divide em 3 bandas de emissão (TEIXEIRA & JARDIM, 2004):

- UV-C: emissão entre 100 e 280 nm;

- UV-B: emissão entre 280 e 315 nm;

- UV-A: emissão entre 315 e 400 nm.

As bandas mais comumente usadas para remediação e desinfecção de águas são a UV-A (365 nm), também conhecida como UV-próximo ou luz negra e a UV-C (254 nm), que é geralmente obtida pelas lâmpadas germicidas (DEZOTTI, 2003).

Este processo é caracterizado pela degradação das moléculas unicamente pela radiação UV, sendo mais seletivo, uma vez que cada molécula apresenta um comprimento de onda de absorção de radiação UV característico e, quando comparado aos sistemas que envolvem a geração de $\bullet\text{OH}$, apresenta baixa eficiência (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

1.1.2 Uso do Ozônio (O_3)

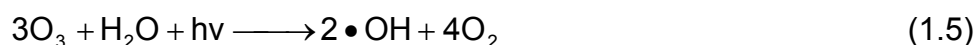
O ozônio apresenta um alto poder oxidante ($E^0 = 2,07 \text{ V}$) e a oxidação das moléculas através de seu uso pode ocorrer seguindo dois mecanismos de reação: o ataque direto do ozônio via adição eletrofílica ou o ataque indiscriminado através dos radicais livres gerados pela decomposição do ozônio. Através do processo de fotólise do ozônio há a formação de radicais hidroxilas, conforme mostrado nas equações 1.3 e 1.4, porém, este processo só ocorrerá quando houver emissão de radiação UV no comprimento de onda de 185 nm. (DEZOTTI, 2003; GOGATE & PANDIT, 2004; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; TIBURTIUS et al., 2004).



Os radicais gerados atacam as moléculas orgânicas, formando compostos de cadeias carbônicas menores, podendo levar à total mineralização das moléculas (entenda-se por mineralização a degradação completa dos poluentes). Porém, uma das desvantagens do processo, além do alto custo, é a possibilidade de formação de compostos intermediários resistentes. Desta forma, a eficiência do processo de oxidação por ozônio será dependente do pH da solução e da molécula orgânica a ser degradada (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

1.1.2.1 Uso do O₃/UV

O ozônio em solução absorve radiação na faixa de comprimento de onda UV-C (254nm), gerando radicais livres •OH, conforme mostrado na Equação 1.5:



A degradação de moléculas orgânicas através da combinação O₃/UV pode ocorrer a partir de três processos: a fotólise pela radiação UV, a ozonização direta e a oxidação pelos radicais •OH gerados. Estes radicais •OH podem também recombinar-se, formando peróxido de hidrogênio que, sob fotólise ou combinando-se com o O₃, geram mais radicais livres, conforme mostrado nas equações 1.6 e 1.7 (TIBURTIUS et al., 2004, TEIXEIRA & JARDIM, 2004).



Desta forma, a eficiência do processo combinado O₃/UV está intimamente ligada à fonte de irradiação UV utilizada, uma vez que esta deverá emitir no comprimento de onda adequado para desencadear as reações de geração dos radicais acima mencionadas.

1.1.3 Uso do Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂, H₂O₂/UV)

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) apresenta um potencial de oxidação de 1,8V e, quando em solução e exposto à radiação UV-C, no comprimento de onda de 220 nm, o peróxido se decompõe com rendimento quântico igual a 1, formando radicais

livres hidroxilas, conforme mecanismo mostrado na Equação 1.8 (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).



Assim, a eficiência do processo utilizando peróxido de hidrogênio está intimamente ligada à fonte de irradiação utilizada, devendo esta ser previamente escolhida. Quando se utiliza lâmpadas de vapor de mercúrio, por exemplo, altas concentrações de peróxido são necessárias. Porém, altas concentrações de peróxido no meio podem ser prejudiciais, uma vez que o H_2O_2 reage com o radical livre, destruindo-o, reduzindo a eficiência do processo, conforme mostrado na Equação 1.9 (GOGATE & PANDIT, 2004; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).



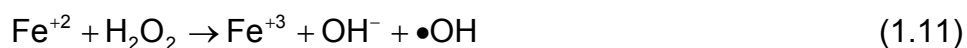
Outro fator que influencia o desempenho do processo é o pH do meio. Em pH alcalino, há o favorecimento da decomposição do peróxido de hidrogênio, conforme mostrado na Equação 1.10.



Por tal razão, para cada molécula a ser tratada, deve ser analisada a quantidade de peróxido ideal, a fonte de irradiação a ser usada e o pH do meio reacional, visando a otimização do processo degradativo (GOGATE & PANDIT, 2004).

1.1.4 Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$)

O processo de oxidação baseado nos reagentes de Fenton é considerado um processo muito simples, que combina o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons de ferro, em meio ácido, resultando em um forte oxidante, conforme mostrado na Equação 1.11 (ANDREOZZI et al., 1999; GOGATE & PANDIT, 2004; TIBURTIUS et al., 2004).

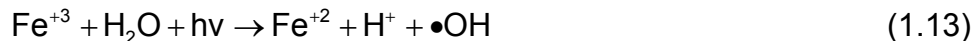


Uma vez gerado o radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, duas reações podem ocorrer: a degradação da molécula orgânica ou, na ausência da mesma, a formação do íon férrico pela oxidação do Fe^{2+} , conforme mostrado na Equação 1.12 (DEZOTTI, 2003).



Devido ao aparecimento de produtos intermediários resistentes às etapas de oxidação posteriores devido à complexação destes intermediários com os íons férricos, muitas vezes esse processo pode não levar a mineralização total da molécula (GOGATE & PANDIT, 2004).

Uma melhoria na eficiência pode ser alcançada através da combinação das reações de Fenton com a radiação UV, denominado processo Foto-Fenton. Neste processo ocorre o aumento da geração de radicais livres pela fotorredução dos íons férrico, conforme mostrado na Equação 1.13 (TIBURTIUS et al., 2004).



1.2 Fotocatálise Heterogênea

O termo fotocatalise heterogênea se refere a processos que utilizam fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores. (DEZOTTI, 2003).

Este processo se baseia na irradiação de um semicondutor inorgânico, geralmente TiO_2 , através da luz solar ou artificial. Estes semicondutores apresentam duas regiões de energia: a banda de valência (BV), região de mais baixa energia e a banda de condução (BC) região de mais alta energia. A região existente entre essas bandas é chamada “*band gap*” (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Quando este semicondutor absorve energia ($h\nu$) igual ou superior a energia de seu “*band gap*”, ocorre excitação eletrônica, fazendo com que um elétron seja promovido da BV para a BC, gerando uma vacância positiva, conforme mostrado na

Equação 1.14 (HERRMANN, 2005; NOGUEIRA & JARDIM, 1997; TIBURTIUS et al., 2004; ZIOLLI & JARDIM, 1998).



Nesta equação, SC representa a partícula de semicondutor, $h\nu$ é a radiação incidente, $e^{-}_{(BC)}$ é o elétron livre presente na banda de condução e $h^{+}_{(BV)}$ é a vacância positiva gerada na banda de valência do semicondutor.

A Figura 1.1 mostra o esquema de excitação de uma partícula de semicondutor através da presença de radiação, indicando suas bandas de condução (BC) e de valência (BV) e as gerações de radicais livres responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas.

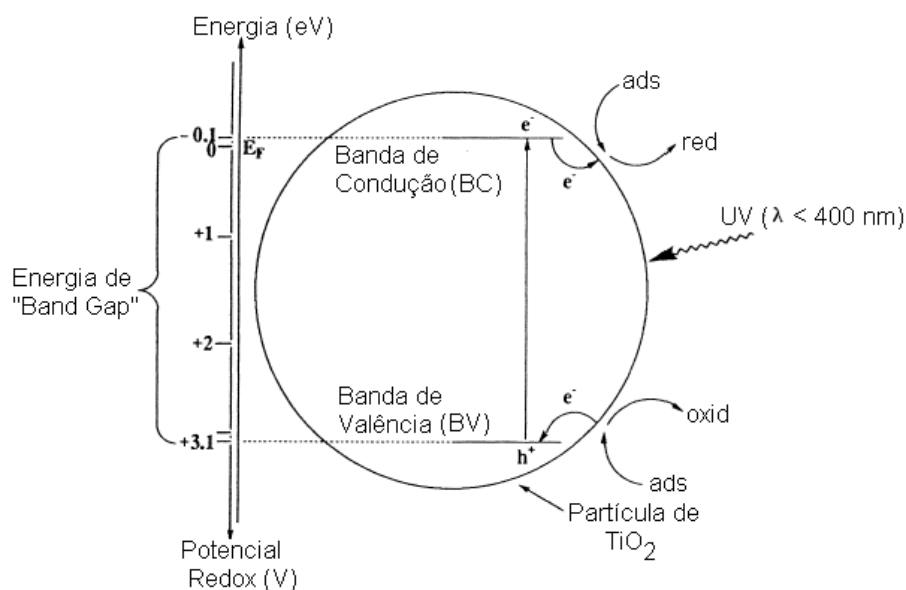


Figura 1.1: Excitação de uma partícula de TiO_2 (Adaptado de NOGUEIRA & JARDIM, 1997).

Este par elétron-vacância apresenta um potencial oxidante bastante elevado (2,9V), podendo oxidar a maioria dos poluentes encontrados em efluentes (PIRKANNIEMI et al., 2002).

O processo de fotocatalise heterogênea ocorre através das etapas descritas a seguir (HERRMANN, 1999; PIRKANNIEMI et al., 2002).

1. Difusão dos reagentes para a superfície da partícula de catalisador.
2. Adsorção dos reagentes na superfície.
3. Reação na superfície.
4. Dessorção dos produtos.
5. Difusão dos produtos da superfície.

Os radicais livres hidroxilas podem ser gerados através da reação entre a vacância gerada e a água adsorvida na superfície do semiconductor ou entre a vacância e o grupo OH⁻ adsorvido na superfície do semiconductor, conforme mostrado nas equações 1.15 e 1.16 (ANDREOZZI et al., 1999; NOGUEIRA & JARDIM, 1997; PIRKANNIEMI et al., 2002; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; TIBURTIUS et al., 2004).



A eficiência do sistema reacional está diretamente ligada às possíveis recombinações do par elétron-vacância, as quais transformam energia em calor, conforme mostrado na Equação 1.17, havendo, assim, a necessidade de se retirar o elétron da banda de condução do meio reacional (HERRMANN, 2005; NOGUEIRA & JARDIM, 1997).



Por tal razão, muitas vezes utiliza-se aeração artificial, uma vez que o O₂ fornecido atuará com um aceptor deste elétron, gerando o radical superóxido $\bullet O_2^-$ ou o radical hidroperoxila ($\bullet HO_2$), podendo desencadear uma série de reações que favorecerão a geração de radicais livres $\bullet OH$, conforme mostrado nas equações 1.18 a 1.25 (SOARES, 2005).

Formação do radical superóxido:



Formação do radical hidroperoxila



Formação do peróxido de hidrogênio



Formação de $\bullet\text{OH}$ pela decomposição do peróxido de hidrogênio



Diversos óxidos como TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 e alguns sulfetos como ZnS , CdS são utilizados como semicondutores no processo fotocatalítico (PIRKANNIEMI et al., 2002; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O TiO_2 pode se apresentar em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite. A forma anatase é a mais ativa. Sua formação é favorecida em temperaturas abaixo de 600°C , fato que pode explicar sua alta área superficial e sua alta densidade de sítios ativos superficiais (HERRMANN, 2005). Apresenta uma energia de “band gap” de cerca de 3,2 eV, que corresponde a energia de absorção de fótons na região do UV-próximo ($\sim 390\text{nm}$). Por apresentar baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH, ser biológica e

quimicamente inerte, resistente à corrosão física e química e insolúvel em água, é o semicondutor mais comumente utilizado no processo de fotocatalise heterogênea (CHEN et al., 2002; KATAOKA, 2003; KONSTANTINOU & ALBANIS, 2003; LATHASREE et al., 2004; PIRKANNIEMI et al., 2002; ZIOLLI & JARDIM, 1998).

O processo de fotocatalise heterogênea pode se dar de duas maneiras: com a presença de finas partículas de catalisadores suspensas no meio reacional ou na forma imobilizada.

A maior desvantagem encontrada ao utilizar-se catalisadores sólidos suspensos é a dificuldade de remoção do catalisador do meio, devido ao pequeno diâmetro das partículas. Além disso, uma redução na taxa de degradação fotocatalítica pode ocorrer devido à deposição das partículas ao longo da superfície da fonte de irradiação e também através do aumento da opacidade do meio, diminuindo a eficiência da penetração da luz (ALEXIADIS & MAZZARINO, 2005; GOGATE & PANDIT, 2004).

Assim sendo, muitas vezes opta-se pela utilização de catalisadores imobilizados ou suportados. A principal vantagem desta configuração é o fato de não haver mistura entre o efluente e o catalisador, eliminando a etapa posterior de separação (GOGATE & PANDIT, 2004). A Figura 1.2 mostra o esquema de imobilização de partículas de catalisadores na parede do reator.

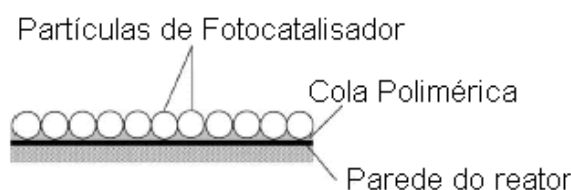


Figura 1.2: Esquema para imobilização de catalisadores (Adaptado de MOZIA et al., 2005).

1.2.1 Cinética das Reações Fotocatalíticas

A cinética das reações fotocatalíticas se ajusta ao Modelo de Langmuir – Hinshelwood, com a taxa de degradação variando com a concentração, conforme mostrado na Equação 1.26.

$$-r_i = \frac{-dC_i}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1.26)$$

onde $-r_i$ é a taxa de degradação do composto i , em mg (L min)^{-1} , k é a constante cinética da reação, em mg (L min)^{-1} , K é a constante de equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador, em L mg^{-1} , C_i é a concentração do composto i , em mg L^{-1} e t é o tempo de reação, em min (BISPO, 2005; GOGATE & PANDIT, 2004; HERRMANN, 2005; KONSTANTINO & ALBANIS, 2003; SOBCZYNSKI et al., 2004).

Para soluções diluídas, onde a concentração do composto i é inferior a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o termo KC no denominador da Equação 1.29 é negligenciável e a cinética se torna de pseudoprimeira ordem, conforme mostrado na Equação 1.27 (KONSTANTINO & ALBANIS, 2003).

$$\frac{-dC_i}{dt} = kKC_i \quad (1.27)$$

A integração matemática da Equação 1.27 permite obter o valor da constante aparente da reação (k_{ap}), conforme mostrado na Equação 1.28, pois no gráfico de $\ln C_0/C$ versus tempo, a inclinação da reta corresponde à k_{ap} .

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = kKt = k_{ap}t \quad (1.28)$$

Nesta equação, C_{i0} representa a concentração inicial do composto i , em mg L^{-1} e k_{ap} representa a constante aparente da reação, em min^{-1} .

1.2.1.1 Influência da fonte de irradiação na cinética fotocatalítica

Um dos principais fatores que influenciam a cinética das reações fotocatalíticas é a fonte de irradiação, uma vez que determina a formação do par elétron-vacância. Segundo mostrado na literatura, a constante aparente se relaciona com a intensidade de irradiação de uma maneira não-linear, conforme mostrado na Equação 1.29:

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{ap}} I^{\alpha} \quad (1.29)$$

onde α pode apresentar valores entre 0,5 quando utilizadas altas intensidades de irradiação e 1,0 para baixas intensidades (HERRMANN, 1999; HOFFMANN et al., 2005). Chen & Ray (1999) utilizaram uma lâmpada de vapor de mercúrio PHILIPS 125 W, cuja emissão de radiação, na configuração reacional apresentada, variava entre 1,5 e 2,4 mW cm⁻². Com essa irradiação, para a degradação de fenol, o valor de α foi estimado em 0,82.

1.2.2 Reatores Fotocatalíticos

A viabilidade e a eficiência de um reator fotocatalítico dependem fortemente da distribuição da irradiação da luz, determinada através de fatores como: tipo de lâmpada, geometria do sistema reator-lâmpada, propriedades óticas do meio, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação, de modo a maximizar a ativação das partículas de catalisador (ALEXIADIS & MAZZARINO, 2005; PAREEK, 2005).

1.2.2.1 Reatores fotocatalíticos com catalisadores em suspensão

Os reatores comumente utilizados no processo de fotocatalise heterogênea são baseados em semicondutores sólidos dispersos na fase líquida, sendo irradiados por luz UV direta ou indiretamente. A homogeneidade do sistema é alcançada através de agitadores magnéticos ou mecânicos e também através de aeração artificial que, além de captar os elétrons, auxilia na dispersão do catalisador (GOGATE & PANDIT, 2004).

A Figura 1.3 mostra um reator fotocatalítico do tipo tanque agitado, utilizando catalisador na forma suspensa. Uma lâmpada de vapor de mercúrio envolta em um tubo de quartzo é a fonte de radiação UV utilizada neste sistema, sendo imersa na solução de modo a obter o máximo aproveitamento da radiação. Este reator é equipado com camisa de circulação de água para o resfriamento do meio reacional. Pode ser utilizada, ainda, aeração artificial como captador de elétrons.

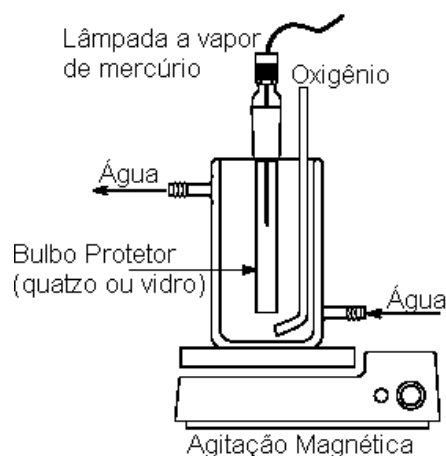


Figura 1.3: Esquema de um reator fotocatalítico utilizando catalisador na forma suspensa (TIBURTIUS et al., 2005).

A Figura 1.4 mostra o esquema de um reator hexagonal anular, onde o catalisador pode se apresentar na forma suspensa ou imobilizada no bulbo de quartzo que envolve a fonte de radiação UV. (GOGATE & PANDIT, 2004).

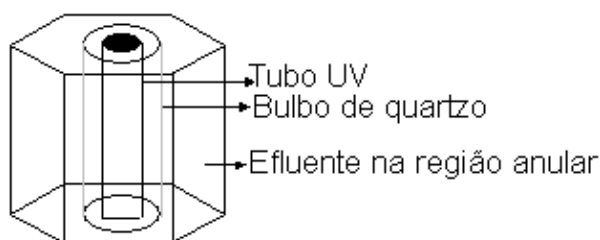


Figura 1.4: Esquema de um reator hexagonal anular (Adaptado de GOGATE & PANDIT, 2004)

Gimeno et al. (2005) estudaram a degradação fotocatalítica de fenol em um reator tubular feito de borossilicato, utilizando catalisador em suspensão. A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 700 W, envolta em um tubo de quartzo com água de refrigeração, imersa no meio do reator. A Figura 1.5 mostra o reator utilizado neste trabalho.

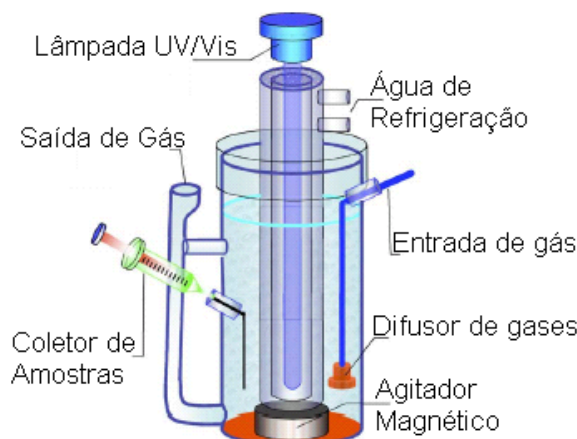


Figura 1.5: Reator fotocatalítico tubular (Adaptado de Gimeno et al., 2005).

1.2.2.2 Reatores fotocatalíticos com catalisadores imobilizados

Alguns reatores podem apresentar o catalisador na forma imobilizada, conforme descrito a seguir.

Na Figura 1.6, um reator fotocatalítico do tipo batelada apresenta o catalisador imobilizado em resina polimérica. A fonte de UV é colocada cerca de 5 cm acima do topo do reator. O sistema reator-lâmpada foi inserido em uma caixa preta para evitar entrada de quaisquer outras fontes de irradiação.

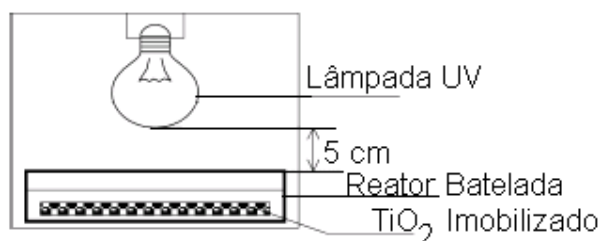


Figura 1.6: Esquema de um reator batelada utilizando catalisador imobilizado (Adaptado de TUPRAKAY & LIENGCHAREMSIT, 2005)

A Figura 1.7 mostra o esquema de um reator de leito fixo com catalisador imobilizado. Caracteriza-se por um vaso cilíndrico contendo um leito catalítico e diversas lâmpadas de UV. O leito é composto de material transparente (quartzo ou borossilicato) coberto com uma fina camada de semicondutor (TiO_2). A espessura da camada de catalisador deve ser fina o suficiente para permitir que a luz incidente passe através do catalisador, tornando possível a ativação do processo em um grande volume do leito (ALEXIADIS & MAZZARINO, 2005).

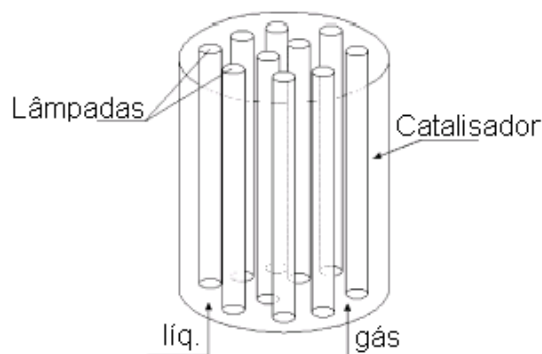


Figura 1.7: Esquema de um reator multi-lâmpadas de leito fixo com catalisador imobilizado (Adaptado de Alexiadis & Mazzarino, 2005)

A Figura 1.8 mostra um reator de leito fixo com apenas uma fonte U.V central, as partículas que formam este leito e a camada de catalisador imobilizado.

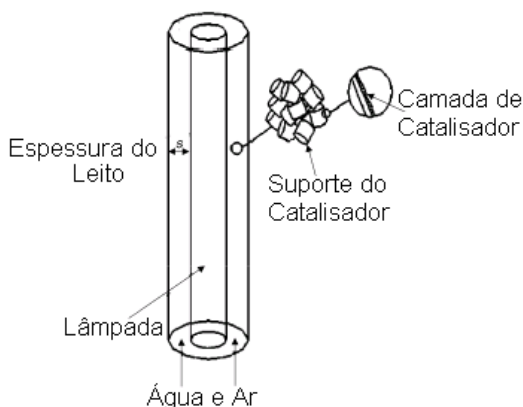


Figura 1.8: Esquema de um reator de leito fixo com fonte UV central (Adaptado de ALEXIADIS & MAZZARINO, 2005)

Krýza et al. (2006) estudaram a degradação fotocatalítica de ácido fórmico, ácido oxálico, 4-clorofenol e o herbicida MONURON (3-(4-clorofenil)-1,1 dimetiluréia) em um reator de PMMA (polimetilmetacrilato) do tipo bandeja, apresentando o catalisador TiO_2 P25 (Degussa) impregnado em finas camadas, sobre placas de vidro, operando de modo batelada, sendo recirculado através de uma bomba. Este reator foi iluminado com três lâmpadas ultravioletas de 11 W. A Figura 1.9 mostra o esquema do reator utilizado no trabalho mencionado.

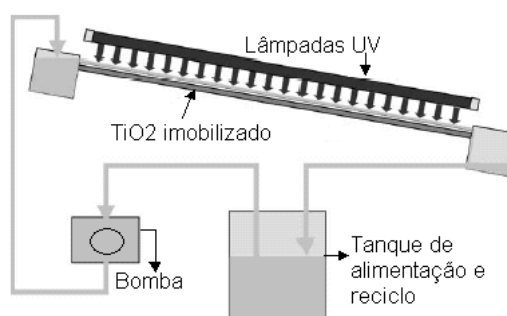


Figura 1.9: Esquema de um reator fotocatalítico estudado por Krýza et al. (2006).

O estudo realizado por Mozia et al. (2005), mostrou a degradação de diversos poluentes orgânicos em um reator do tipo labirinto. Este reator caracteriza-se pela presença de divisões internas de larguras iguais, formando os canais por onde o efluente deverá passar. A ativação das partículas de catalisador se dá, geralmente, através de lâmpadas localizadas acima do reator. Foram utilizadas seis lâmpadas, totalizando 140 W. A altura da camada de líquido sobre o catalisador imobilizado no fundo do reator foi cerca de 1cm. As Figuras 1.10 (a) e (b) mostram as vistas superior e lateral deste tipo de reator, respectivamente.

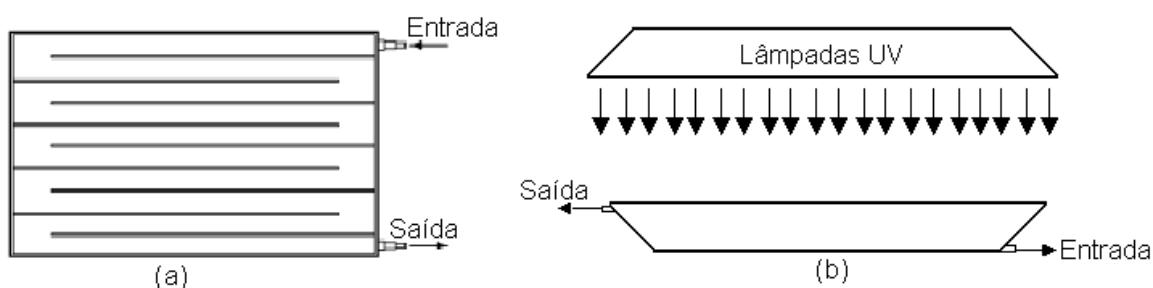


Figura 1.10: (a)Vista superior (b) Vista lateral de um reator do tipo Labirinto

(Adaptado de MOZIA et al., 2005)

Segundo Mozia et al. (2005), este tipo de reator é mais eficiente quando utiliza catalisadores imobilizados (TiO_2), pois quando em suspensão, causa opacidade no meio reacional, dificultando a penetração da luz.

Toyoda et al. (2000) estudaram a degradação de fenol em reator com TiO_2 impregnado no cilindro rotativo do reator. As fontes de irradiação utilizadas neste trabalho foram duas lâmpadas ultravioletas de mercúrio de 6 W e a luz solar sem nenhum sistema concentrador de luz, segundo mostra a Figura 1.11 .

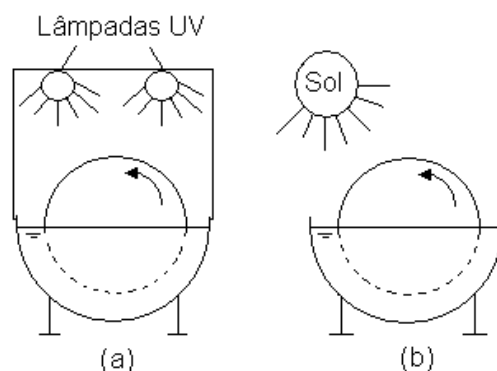


Figura 1.11: Reator rotativo (a) fonte de UV artificial (b) fonte de UV solar (Adaptado de TOYODA et al., 2000).

Santos & Kondo estudaram a degradação de clorofórmio e fenol em um reator construído em forma de canaleta de concreto, com TiO_2 imobilizado. Para a imobilização do catalisador, foi elaborada uma massa de cimento, TiO_2 , areia e água sendo, posteriormente fixada no concreto através de resina epóxi. A solução a ser degradada era circulada pela canaleta através de uma bomba peristáltica. Para a irradiação da solução foi utilizada uma lâmpada germicida de 30 W. A Figura 1.12 mostra o esquema do sistema fotocatalítico utilizado.

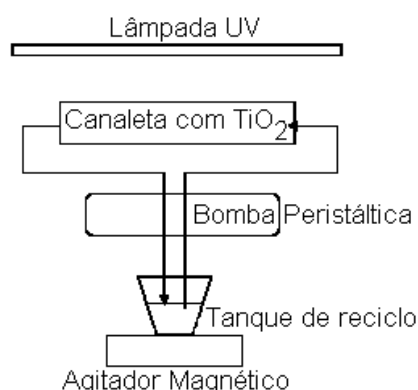


Figura 1.12: Esquema do sistema fotocatalítico utilizado (Adaptado de SANTOS & KONDO, 2006).

Bispo (2005) estudou a modelagem matemática de um reator fotocatalítico anular com TiO_2 imobilizado na superfície interna, com lâmpada no centro do reator. Os testes de atividade fotocatalítica do filme de TiO_2 foram feitos utilizando placas

circulares de borossilicato com TiO_2 imobilizado. Neste teste, foram degradados 0,2 L de solução de clorofórmio, sendo a altura da camada de líquido acima da placa de cerca de 0,04 m. Estes experimentos foram realizados em um reator encamisado, sem reciclo, iluminado por uma lâmpada de 15 W, conforme mostrado na Figura 1.13. A Figura 1.14 mostra o esquema do reator fotocatalítico anular desenvolvido.

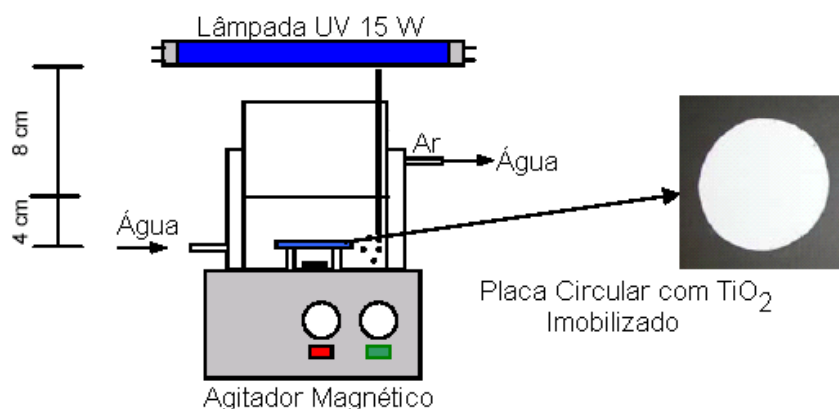
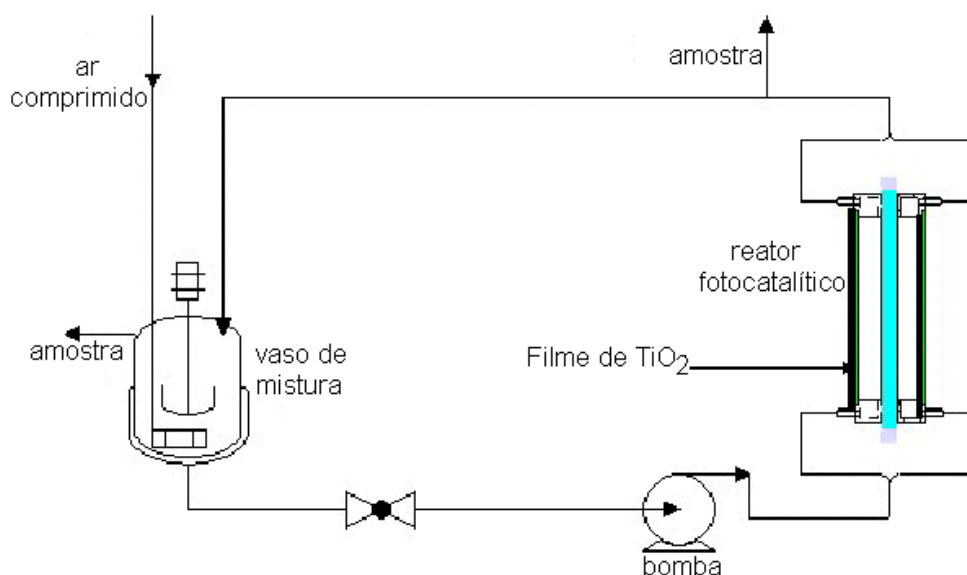


Figura 1.13: Reator fotocatalítico utilizado para testes do filme imobilizado (Adaptado de BISPO, 2005)

Figura 1.14: Esquema do reator fotocatalítico anular (Adaptado de BISPO, 2005)



Ling et al. (2004) estudaram o desempenho de um reator fotocatalítico tubular operando em modo de recirculação com TiO_2 impregnado em tubos de vidro. A Figura 1.15 mostra o aparato experimental utilizado para o reator tubular. Este reator consistia de 10 tubos de vidro com diâmetro interno de 0,013 m, diâmetro externo de 0,015 m e comprimento de 0,25 m. O catalisador foi impregnado na superfície externa do tubo através do método sol-gel. A solução a ser degradada era bombeada para dentro dos tubos, os quais foram dispostos em filas e conectados através de tubos de silicone, conforme mostrado na Figura 1.16. Como fontes de irradiação, foram utilizadas duas lâmpadas UV. O desempenho do reator tubular foi testado através da degradação fotocatalítica do azul de metileno.

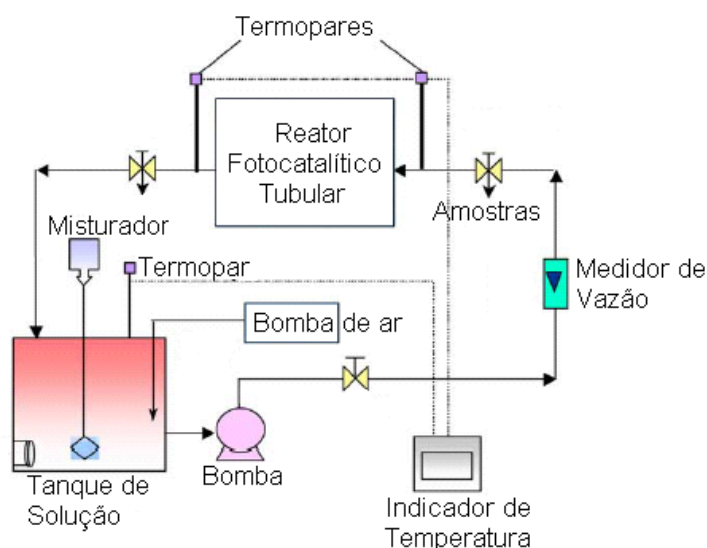


Figura 1.15: Sistema utilizado para o Reator Fotocatalítico Tubular (Adaptado de LING et al., 2004).

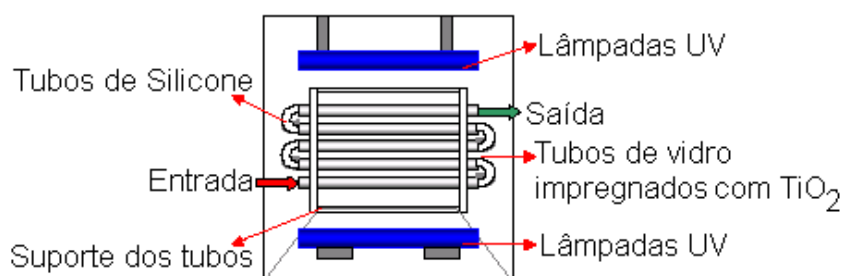


Figura 1.16: Reator Fotocatalítico Tubular (Adaptado de LING et al., 2004)

Reatores fotocatalíticos de leito fluidizado podem ser eficientemente aplicados para degradação de poluentes orgânicos. O estudo realizado por Kanki et al. (2005), utilizou um reator de leito fluidizado que consistia em um vaso retangular, podendo

apresentar fontes de radiação UV dentro ou fora do reator, como pode ser visto na Figura 1.17. O uso das fontes de UV do lado externo do reator permitiu verificar a viabilidade de aplicação do processo para uso da radiação solar. Neste reator, finas camadas de catalisador revestiam esferas cerâmicas porosas que compunham o leito fluidizado. A fluidização ocorria através de aeração pelo fundo do reator.

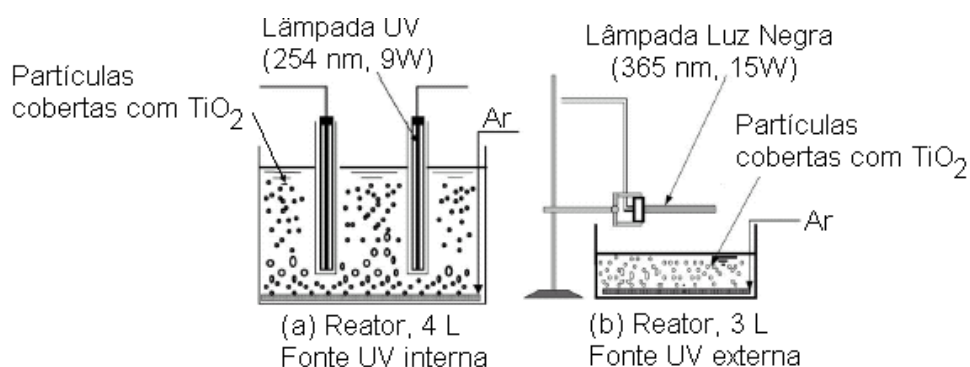


Figura 1.17: Esquema de um reator fotocatalítico de leito fluidizado: (a) com fonte UV. interna, (b) com fonte UV. externa (Adaptado de KANKI et al., 2005)

1.3 Degradação Fotocatalítica de Benzeno

1.3.1 Informações sobre o Benzeno

O benzeno é o mais simples dos hidrocarbonetos aromáticos, sendo sua fórmula C_6H_6 . É um líquido incolor que apresenta um baixo ponto de ebulição ($80,1^\circ C$) (MORITA et al., 1993). É altamente inflamável e por apresentar uma elevada pressão de vapor, evapora rapidamente (BRASKEM, 2005).

A exposição à baixas concentrações de benzeno pode causar uma redução reversível nas células sanguíneas, porém quando a concentração deste contaminante é significativamente maior que 10 mg L^{-1} no ar (CRIOS, 2005), pode ocasionar depressão irreversível na medula óssea, como anemia aplástica, sendo geralmente fatal (SNIDER, 2000). A exposição crônica ao benzeno também está relacionada a danos cromossômicos, que são os responsáveis pelo desenvolvimento das características hereditárias. A Tabela 1.2 mostra os efeitos causados nos seres humanos devido a exposição ao benzeno em função da concentração e do tempo de exposição.

Tabela 1.2: Efeitos da exposição ao benzeno (REIS, 1996).

<i>Concentração (mg L⁻¹)</i>	<i>Tempo de Exposição</i>	<i>Efeitos</i>
25	8 h	Nenhum
50 a 100	6h	Sonolência, dores de cabeça
500	1h	Irritação de brônquios e laringe, tosse, rouquidão e edema pulmonar
7000	30 minutos	Depressão do Sistema Nervoso Central, convulsão, coma, possibilidade de morte
20000	5 minutos	Morte

O benzeno é facilmente absorvido pela pele e pelos tecidos e, por ser lipossolúvel, liga-se ao tecido adiposo e também às estruturas protéicas dos seres vivos podendo, desta maneira, ser facilmente transferido a outros seres, através da cadeia alimentar (TIBURTIUS et al., 2004).

Antigamente, não havia muita preocupação com a saúde das pessoas que estavam expostas à este composto, porém, hoje em dia, existem diversas restrições legais para seu uso e manuseio. A Agência de Proteção ao Meio Ambiente Norte Americana estabelece que, para a água potável, o limite máximo de concentração de benzeno deve ser de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 2006). No Brasil, a Portaria Ministerial 518/2004 estabelece que, para a água potável, o benzeno deve estar neste mesmo limite de concentração (FUNASA). A ação cancerígena deste composto foi reconhecida pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST n°3), de 10 de março de 1994. Em 05 de agosto de 1998 o governo brasileiro aprovou a INSS/DSS n°607 “Norma Técnica sobre Intoxicação Ocupacional pelo Benzeno”. A Organização Internacional do Trabalho (OIT) assinou no dia 02 de junho de 1971 o decreto 136 “Proteção contra os Riscos de Intoxicação Provocados pelo Benzeno”, que estipula a concentração máxima permitida em 25 mg L^{-1} na atmosfera do lugar de trabalho onde houverem trabalhadores expostos a esse composto.

O benzeno apresenta grande estabilidade nas ligações carbono-carbono, devido a deslocalização da nuvem eletrônica, sendo um dos compostos aromáticos

mais difíceis de se degradar (TIBURTIUS et al., 2004). Devido a ineficiência dos processos convencionais (biológicos) para degradar tais poluentes orgânicos, chamados de recalcitrantes, tecnologias novas vêm recebendo atenção especial. Os processos oxidativos avançados vêm ganhando espaço, por serem considerados processos limpos e sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA & JARDIM, 1997)

1.3.2 Degradação Fotocatalítica de Benzeno

A degradação fotocatalítica de benzeno se dá, geralmente através do ataque do radical livre $\bullet\text{OH}$ às insaturações do anel, formando o radical intermediário hidroxiciclohexadienil. O principal produto formado pela oxidação do benzeno é o fenol. As Figuras 1.18 e 1.19 mostram os possíveis mecanismos de ataque ao benzeno pelo radical livre $\bullet\text{OH}$ (OPPENLÄNDER, 2003; PARK & CHOI, 2005; TIBURTIUS et al., 2005).

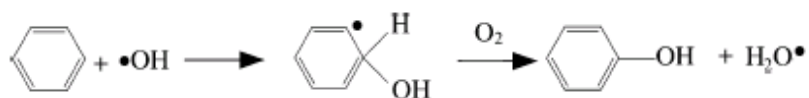


Figura 1.18: Degradação do benzeno (PARK & CHOI, 2005)

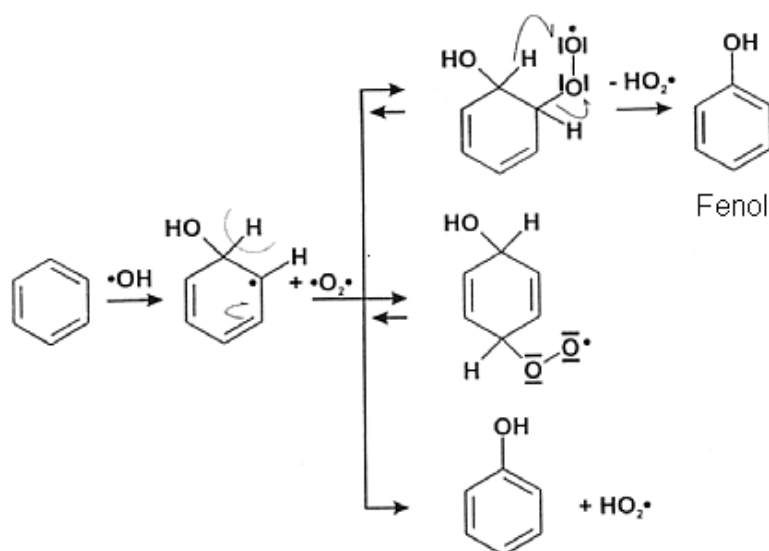


Figura 1.19: Mecanismo de ataque do benzeno pelo radical livre $\bullet\text{OH}$ (OPPENLÄNDER, 2003).

Um dos fatores importantes no mecanismo de degradação do benzeno é a presença de um composto capaz de retirar o elétron da banda de condução. A Figura 1.20 mostra a reação de regeneração do benzeno, através da reação entre o radical intermediário hidroxiciclohexadienil (HCHD) formado e o elétron da banda de condução, diminuindo o rendimento da degradação de benzeno.

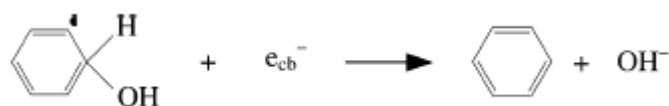


Figura 1.20: Reação de regeneração do benzeno (PARK & CHOI, 2005)

Crittenden et al. (1997) comprovaram a eficiência da combinação adsorção/fotocatálise no tratamento de águas contaminadas por benzeno. O processo se baseou na passagem da corrente contaminada através de um leito recheado com material adsorvente. No momento de regenerar o adsorvente, foi feita a passagem de água quente em contra-corrente, retirando os contaminantes adsorvidos. Esta corrente foi, então, passada através de um reator de leito fixo recheado com sílica-gel revestida com fotocatalisador (1% Pt-TiO₂), iluminado por radiação solar, para a degradação destes poluentes. A análise do efluente contaminado indicou uma concentração inicial de benzeno na ordem de 840 µg L⁻¹. A corrente oriunda do sistema fotocatalítico foi analisada e não foi detectada a presença de benzeno, evidenciando a eficiência deste sistema para total degradação deste composto. A Figura 1.21 mostra o sistema fotocatalítico utilizado.

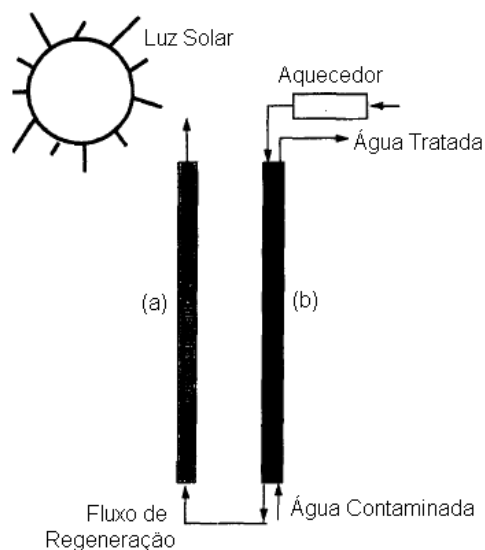


Figura 1.21: Esquema do processo adsorção/fotocatálise. (a) Processo de fotocatalise (b) Processo de adsorção (Adaptado de Crittenden et al., 1997).

Segundo Tiburtius et al. (2005) o processo de degradação de benzeno pode ser analisado através da concentração de espécies fenólicas presentes. Estes autores utilizaram diversos Processos Oxidativos Avançados, sendo o processo fotofenton muito eficiente para a degradação deste composto, apresentando espécies fenólicas logo nos primeiros minutos, sendo totalmente degradado em tempos menores que 30 minutos de reação. Os demais processos (Fotocatálise Heterogênea, H_2O_2/UV e Fenton) apresentaram velocidades de formação e degradação menores.

1.4 Degradação Fotocatalítica de Fenol

1.4.1 Informações sobre o Fenol

O fenol é um composto orgânico aromático cuja fórmula é C_6H_6O . À temperatura ambiente apresenta-se como cristais brancos que se tornam rosa ou vermelhos se expostos à luz e ao ar. É inflamável, altamente corrosivo, levemente solúvel em água (67 g L^{-1}), porém a 68°C , é inteiramente solúvel em água. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos, especialmente em etanol. É um composto levemente ácido, apresentando pKa com valor aproximado de 9,90 e com pH próximo a 6,0 (MARTINS & CARDOSO, 2005; LUTTREL, 2003; WHO, 1994, WHO, 1999).

Sua obtenção é dada a partir da decomposição de compostos orgânicos, como a fusão alcalina do ácido benzossulfônico, oxidação do cumeno, hidrólise do clorobenzeno, produzido a partir de alcatrão e especialmente através da degradação do benzeno (CESCONETTO, 2002; MORITA et al., 1993; WHO, 1999). É comumente usado como solvente por apresentar alta afinidade tanto com a água quanto com óleo, sendo encontrado também em efluentes de processos industriais de fabricação de resinas, materiais isolantes, tintas e corantes, indústrias têxteis (poliéster) e produtos farmacêuticos como ácido acetilsalicílico (Aspirina) e o paracetamol (CESCONETTO, 2002; VILLASEÑOR et al., 2002; WHO, 1994; WHO, 1999).

O fenol é rapidamente absorvido por qualquer meio, sendo distribuído para os tecidos, tais como mucosas gastrointestinais, pulmão, rins, fígado, mucosas dos olhos, etc. A maior parte do fenol absorvido pelo organismo é excretada através da urina em até 24 horas como fenol livre ou como seus metabólitos (LUTTREL, 2003; WHO, 1994; WHO, 1999).

O fenol pode ser detectado e quantificado através de cromatografia gasosa em combinação com detectores por ionização de chama ou por HPLC em combinação com detecção UV. Os limites de detecção destes métodos são de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ no ar e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na urina. (WHO, 1994). Métodos colorimétricos também são comumente usados para detecção deste composto. O Método Fotométrico Direto, baseado na reação com a 4-aminoantipirina, gera um composto colorido na presença de fenol, fenol orto e meta-substituído, em uma faixa de pH de $7,9 \pm 0,1$ (APHA, 1998).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução nº357/2005, que estabelece padrões para lançamento de efluente nos corpos hídricos determina como concentração máxima permitida de fenóis totais (que reagem com a 4-aminoantipirina) $0,5 \text{mgL}^{-1}$.

1.4.2 Degradação Fotocatalítica de Fenol

O processo de degradação fotocatalítica inicia pela adsorção do composto na superfície do catalisador, conforme mencionado no item 1.2. A Figura 1.22 mostra o processo de adsorção do fenol na superfície do TiO_2

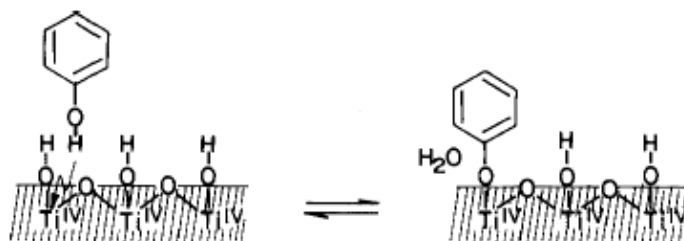


Figura 1.22: Mecanismo de adsorção do fenol na superfície do TiO_2 (ZIOLLI & JARDIM, 1998)

1.4.2.1 Estudo sobre mecanismos de degradação de fenol

Como todos os processos fotocatalíticos, a degradação do fenol se dá devido ao ataque direto do radical livre $\bullet\text{OH}$ ao anel aromático. Diversos autores apresentam possíveis mecanismos de degradação do fenol e seus intermediários baseados em resultados experimentais, porém, ainda não se tem certeza de qual seja o mecanismo completo. A Figura 1.23 mostra o mecanismo de degradação de fenol proposto por Kanki et al. (2005).

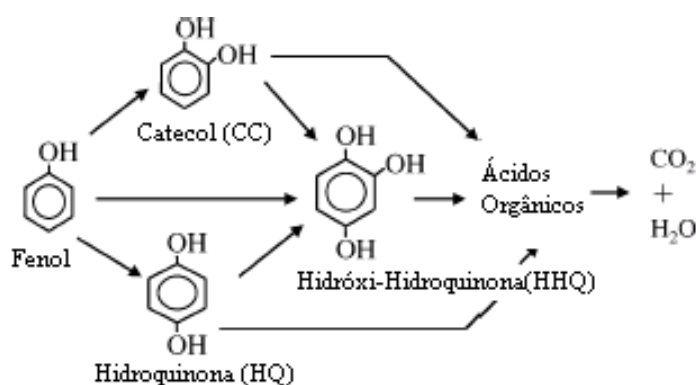


Figura 1.23: Mecanismo de degradação de fenol (Adaptado de KANKI et al., 2005)

Sobczynski et al. (2004) estudaram a mineralização do fenol e a formação de seus compostos intermediários utilizando fotocatalise com TiO_2 . A Figura 1.24 mostra o possível mecanismo de mineralização do fenol.

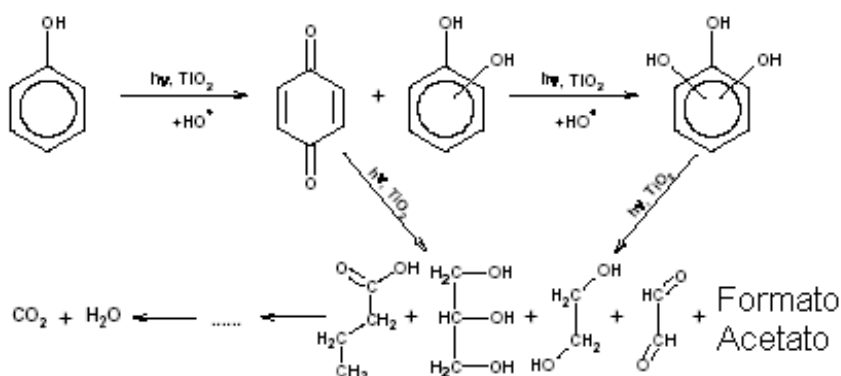


Figura 1.24: Mecanismo de mineralização do fenol proposto por Sobczynski et al. (2004).

Salaices (2002) projetou um reator slurry anular concêntrico para investigar a transmissão da radiação UV-próxima através da suspensão de catalisador e avaliar as condições experimentais que aumentavam a eficiência energética da fotodegradação. Para a avaliação do efeito dos diversos parâmetros operacionais, o fenol foi escolhido como molécula-teste a ser degradada. Com base nas espécies intermediárias identificadas, um mecanismo de degradação do tipo série-paralelo foi proposto, conforme mostrado na Figura 1.25.

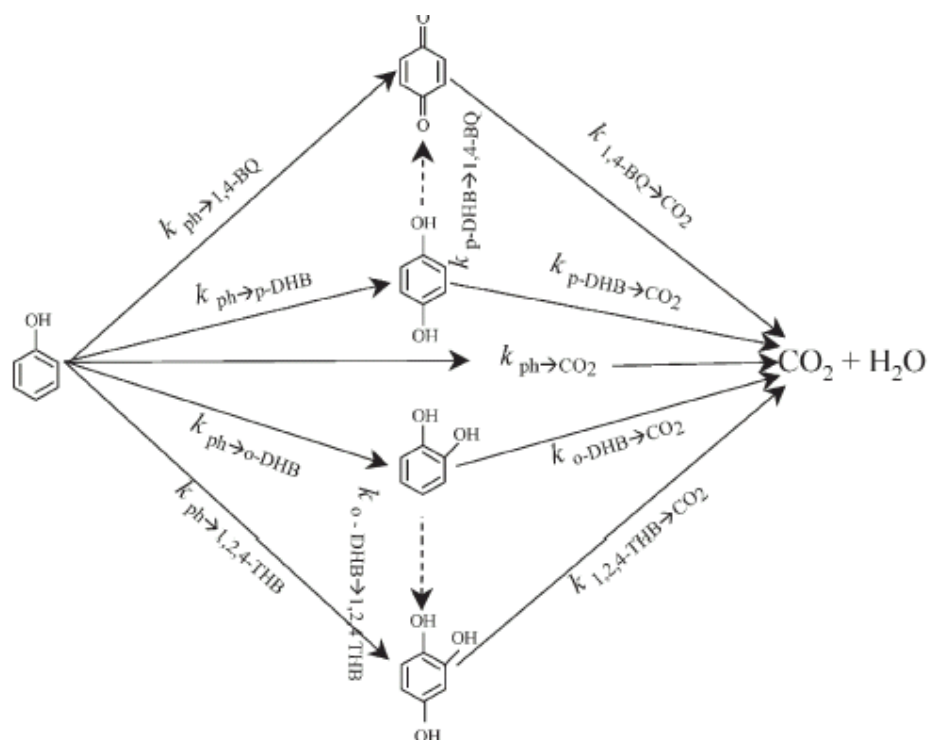


Figura 1.25: Mecanismo série-paralelo proposto por Salaices.

Peiró et al. (2001) estudaram a degradação fotocatalítica de compostos fenólicos (fenol, guaicacol, 2-clorofenol e catecol) em solução aquosa de TiO_2 . Estes experimentos foram feitos em um reator cilíndrico de Pyrex. As amostras foram analisadas por HPLC, GC/MS e HPLC/MS, sendo detectados diversos compostos intermediários. A Figura 1.26 apresenta o mecanismo proposto neste trabalho.

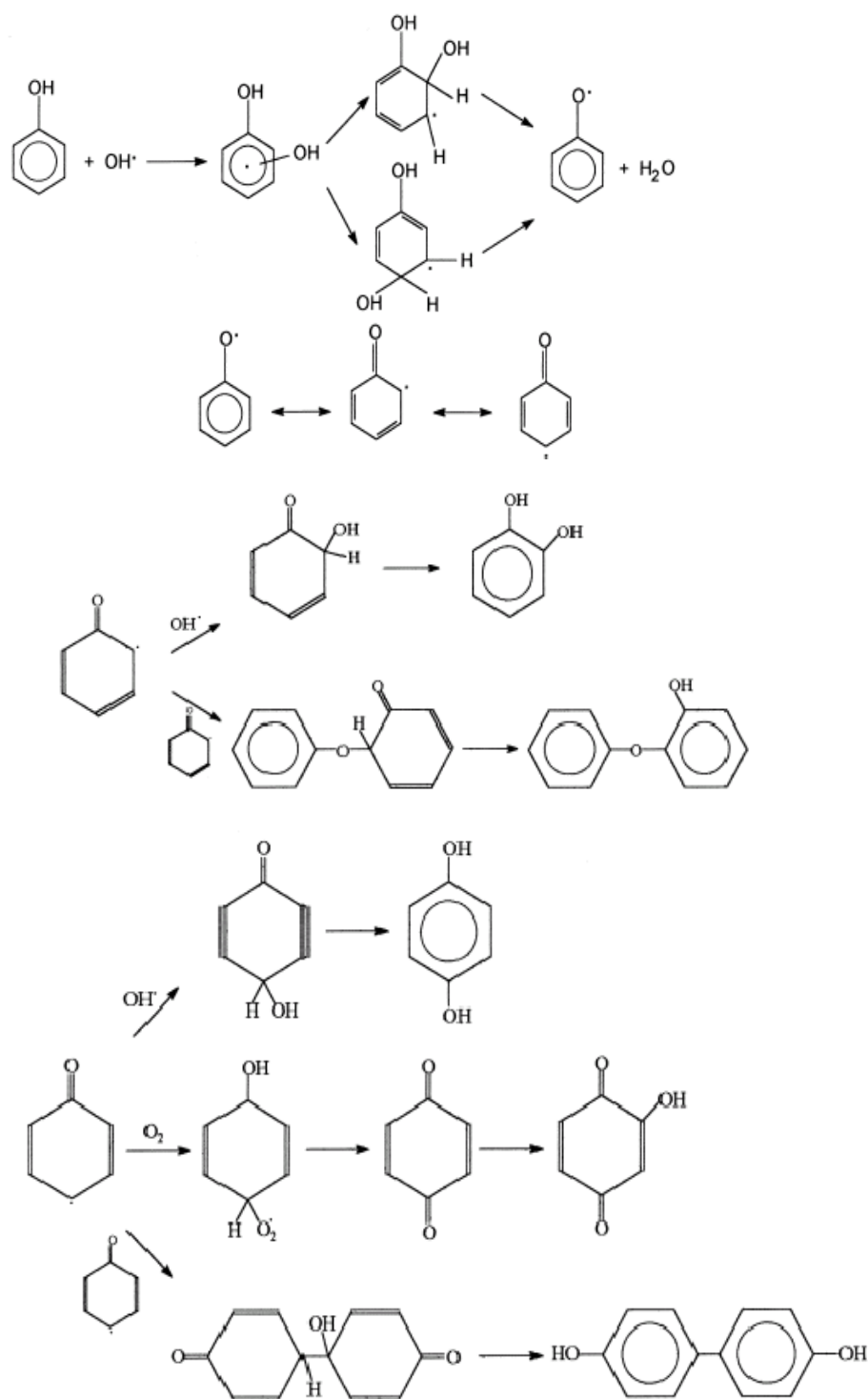


Figura 1.26: Mecanismo de degradação de fenol e formação de intermediários (Adaptado de PEIRÓ et al., 2001)

Chen et al. (2002) estudaram a fotodegradação de fenol em um reator slurry Pyrex utilizando TiO_2 suportado em zeólitas (ZSM-5). As amostras foram analisadas por HPLC e foram detectados como produtos principais o catecol e a hidroquinona, além dos produtos provenientes da oxidação destes compostos. A Figura 1.27 mostra o mecanismo proposto neste trabalho.

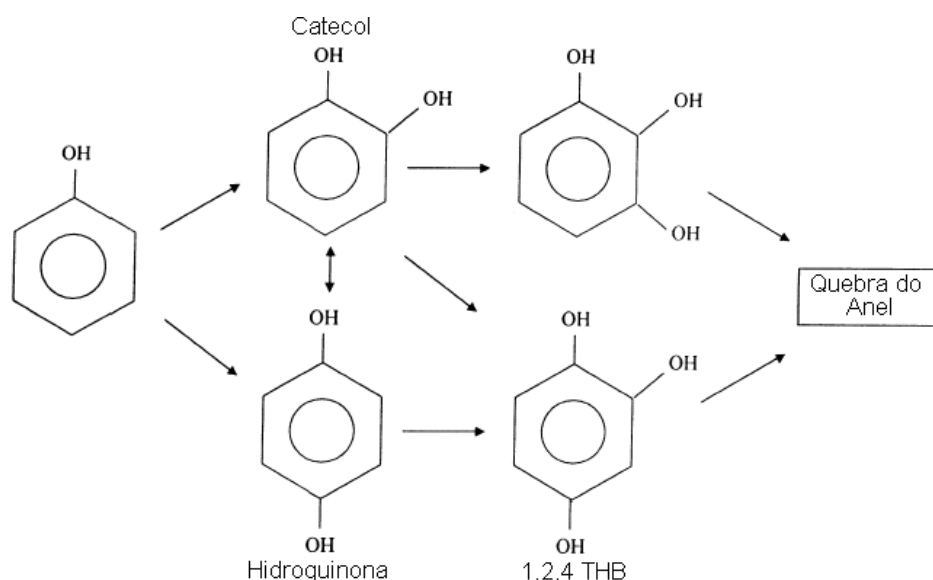


Figura 1.27: Degradação de fenol e formação de intermediários (CHEN et al., 2002)

1.4.2.2 Estudos da degradação fotocatalítica de fenol

Kumara et al. (1999) estudaram a degradação do fenol em um reator do tipo labirinto com TiO_2 impregnado no fundo do reator. Previamente a placa de vidro que formaria o fundo do reator foi coberta com papel alumínio de modo a deixar exposta apenas as partes onde seria impregnado o catalisador, conforme mostrado na Figura 1.28.

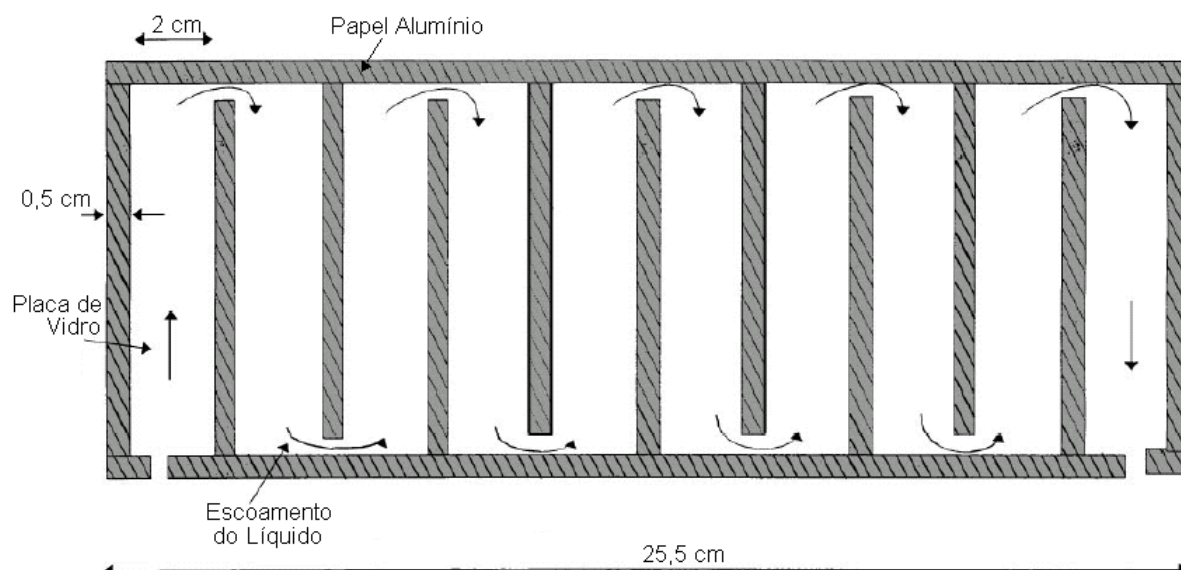


Figura 1.28: Reator tipo Labirinto (Adaptado de KUMARA et al., 1999).

Neste trabalho, a solução de TiO_2 a ser impregnada foi preparada por hidrólise do isopropóxido de titânio. A placa era mantida sobre uma superfície aquecida e a solução de catalisador borrifada sobre a placa até que uma camada de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ fosse depositada. Após a fixação do catalisador, as folhas de alumínio eram retiradas e nos espaços sem catalisador, coladas as paredes e as placas internas que formariam o caminho de escoamento da solução. Estas placas foram coladas com cola de silicone.

Neste experimento, a concentração de fenol foi medida por espectrofluorometria e a completa mineralização foi testada através da descoloração do permanganato, medida espectrofotometricamente. Viu-se possível degradar completamente o fenol com uma concentração inicial de $10 \mu\text{M}$ e uma vazão de $0,138 \text{ L h}^{-1}$. Estudos preliminares realizados mostraram que o catalisador permanece ativo indefinidamente.

Grzechulska & Morawski (2003) também estudaram a degradação de fenol em um reator do tipo labirinto com TiO_2 imobilizado com cola polimérica. Com esta configuração viu-se possível degradar 95% de fenol, à uma concentração inicial de 30 mg L^{-1} em 5 h de iluminação. As fontes de irradiação utilizada foram seis lâmpadas UV-A, totalizando 140 W de potência. As amostras foram analisadas através de espectroscopia UV-Vis.

Chun et al. (2000) estudaram a degradação do fenol em um reator de vidro apresentando catalisador (TiO_2) em suspensão. A solução foi irradiada por lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão 500 W. Com essa configuração, viu-se possível degradar cerca de 93% de fenol em 60 min de tratamento.

Esplugas et al. (2002) estudaram a aplicação de diversos processos oxidativos avançados para a degradação de fenol em um microreator irradiado com uma lâmpada de Xe, apresentando 1500 W de potência, simulando o espectro solar. TiO_2 foi utilizado como catalisador e mantido em suspensão em uma solução aquosa de aproximadamente 100 mg L^{-1} de fenol. Entre os diversos processos oxidativos avançados, a fotocatalise se destacou por apresentar, para esta configuração de sistema reacional, degradação de 78% de fenol em 150 min de tratamento.

Hadj Salah et al. (2004) também estudaram a degradação de fenol com TiO_2 na forma de suspensão, utilizando um reator anular em série com um reator cilíndrico, sendo o anular, irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Neste trabalho foram feitas comparações entre três TiO_2 : $\text{TiO}_2\text{-A}_1$, $\text{TiO}_2\text{-A}_2$ e o TiO_2 P25. Com isso, pode-se determinar que, para essa configuração reacional, o TiO_2 P25 apresentou um desempenho superior aos demais, chegando a 92% de fenol degradado em cerca de 6 h de irradiação.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Este capítulo destina-se à descrição dos materiais e da metodologia utilizada durante os experimentos, visando uma melhor compreensão dos resultados.

2.1 Reagentes e catalisador

O benzeno (Merck) foi usado em solução aquosa com concentração inicial variando entre 15 e 30 mg L⁻¹. A acetona (Dinâmica) foi empregada sem diluição na limpeza da seringa cromatográfica. O fenol (Vetec) foi usado em solução aquosa de 50 mg L⁻¹, preparado a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹. As soluções de NH₄OH (Synth), solução-tampão de Na₂HPO₄.7H₂O/NaH₂PO₄.7H₂O (Synth), 4-aminoantipirina (Sigma) e K₃[Fe(CN)₆] (Merck) foram preparadas com água destilada e deionizada. Todos os reagentes apresentavam grau P.A. Toda a água utilizada para o preparo das soluções e lavagem de vidrarias foi destilada e deionizada em um Destilador Permutation.

O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio (TiO₂) P-25, fornecido pela empresa Degussa. Este catalisador apresenta uma área superficial de 50 m² g⁻¹ e um tamanho médio de partícula de 30 nm.

2.2 Determinação da Irradiação das Lâmpadas

“Irradiação é definida como a taxa na qual a radiação é incidente na superfície de todas as direções por unidade de área de superfície, dada em $W\ m^{-2}$ ” (INCROPERA & DEWITT, 2003).

2.2.1 Determinação da Irradiação das Lâmpadas de Luz Negra Compactas

Para a determinação da irradiação das lâmpadas utilizadas nos ensaios de degradação fotocatalítica de benzeno foi utilizado um radiômetro COLE PARMER modelo 9811-50 equipado com um sensor que mede a irradiação apenas no comprimento de onda de 365 nm. A Figura 2.1 ilustra o aparato experimental montado para as lâmpadas de luz negra compactas.

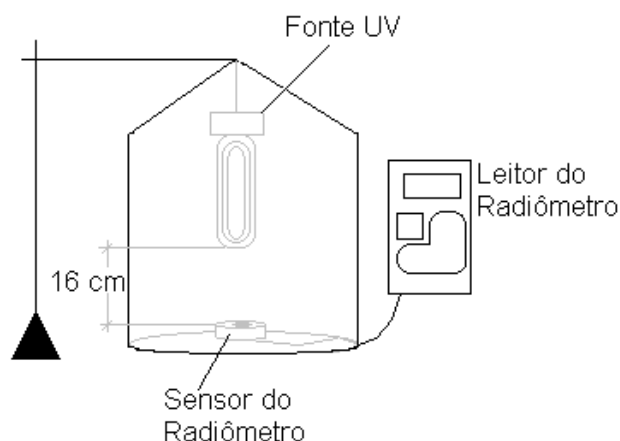


Figura 2.1: Aparato para medida da irradiação das lâmpadas de luz negra compactas.

Neste aparato, o interior do cilindro foi coberto com papel do tipo alumínio e o sensor foi posicionado 0,16 m abaixo do centro da lâmpada, simulando a posição central da superfície do líquido quando realizada a degradação do benzeno. Uma vez ligada a lâmpada, o sensor era acionado e cronometrava-se o tempo necessário para que a lâmpada atingisse o equilíbrio de irradiação e o valor do mesmo.

2.2.2 Determinação da Irradiação das Lâmpadas de Vapor de Mercúrio

As lâmpadas de vapor de mercúrio utilizadas nos experimentos de degradação fotocatalítica de fenol foram modificadas para permitir a emissão de radiação ultravioleta. O bulbo externo das lâmpadas foi cortado e lavado, de modo a

eliminar a camada de fósforo responsável pela filtragem da radiação UV e emissão apenas na região do visível. A análise do espectro de transmitância do vidro que compõe o bulbo externo da lâmpada, entre os comprimentos de onda de 200 a 400 nm foi realizada.

Para a determinação da irradiação das lâmpadas de vapor de mercúrio utilizou-se o mesmo radiômetro acima mencionado. Como as degradações que utilizavam tais lâmpadas foram realizadas no interior de uma caixa de madeira, viu-se necessário adaptar o radiômetro neste mesmo sistema reacional. Assim, com o reator posicionado na caixa, colocou-se um volume de 1 L no interior do mesmo e cobriu-se a superfície do líquido com um filme de PVC. A lâmpada foi posicionada 0,16 m acima do sensor, localizado no centro da superfície do filme. A Figura 2.2 ilustra o aparato experimental utilizado.

Uma vez posicionado o sensor e fechada a caixa, a lâmpada era ligada e iniciava-se a medida do tempo e da irradiação. Segundo o catálogo do fabricante destas lâmpadas (PHILIPS), o tempo necessário para o alcance do estado estacionário ou da irradiação máxima era de apenas 3 minutos.

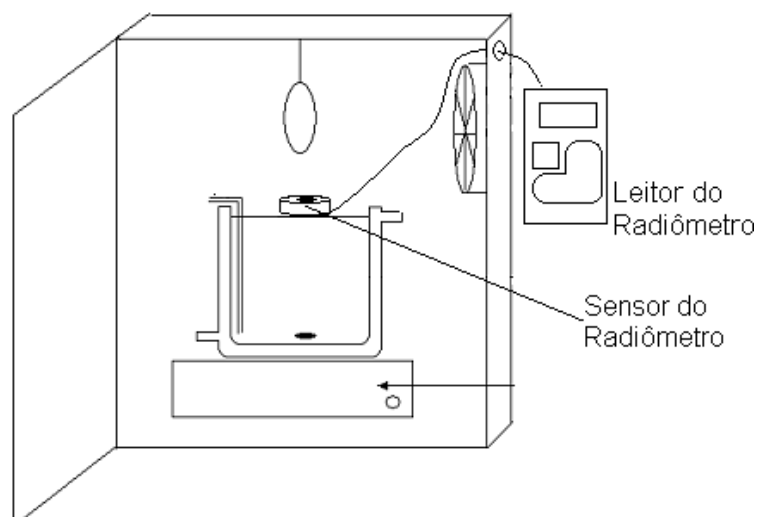


Figura 2.2: Aparato utilizado na medição da irradiação das lâmpadas de vapor de mercúrio

2.3 Metodologia empregada nos ensaios de degradação de benzeno

Os ensaios de degradação fotocatalítica de benzeno em solução aquosa foram feitos em um reator batelada do tipo tanque agitado, apresentando o catalisador em suspensão. Este reator foi feito de vidro, com camisa para circulação de água, cilíndrico, com uma altura de 0,13 m e um diâmetro interno de 0,1 m, gerando um volume útil de 1 L. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de luz negra com 28 W de potência da marca Trilux G-Light, cuja irradiação é 3,08 mW cm⁻², no comprimento de onda de 365 nm. Um suporte foi utilizado para posicionamento da lâmpada, fixando-a 0,16 m acima da superfície da solução.

Ao sistema lâmpada-reator, juntamente com as paredes laterais e fundo do reator foi fixada uma cobertura feita de papel do tipo alumínio, de modo a evitar a entrada de luz externa e também evitar a perda de radiação UV para o exterior. A agitação do reator foi mantida constante, através de uma barra e um agitador magnético, conforme mostrado na Figura 2.3.

A temperatura da solução foi mantida constante em 25°C através de circulação de água na camisa proveniente de um banho termostático de 40 L HAAKE DC 30, equipado com controle automático de temperatura. O monitoramento da temperatura foi feito através de um termopar do tipo K, imerso na solução.

As soluções foram preparadas em balões volumétricos utilizando água previamente destilada e deionizada. Alíquotas de 80 µL de Benzeno P.A. foram diluídas em 1 L de solução. Uma vez preparada, a solução era mantida sob constante agitação por no mínimo 8 horas de modo a homogeneizar o sistema e garantir a máxima solubilidade do benzeno em água.

Com o intuito de eliminar a transferência de massa de benzeno para o ar, o reator foi coberto com filme PVC, com a camada de filme aderida à superfície de líquido, evitando assim, a presença da camada de ar. Após a transferência da solução para o reator, parcialmente coberto, o catalisador foi adicionado à solução sob constante agitação. O filme PVC usado para cobrir o reator foi analisado, como será descrito a seguir.

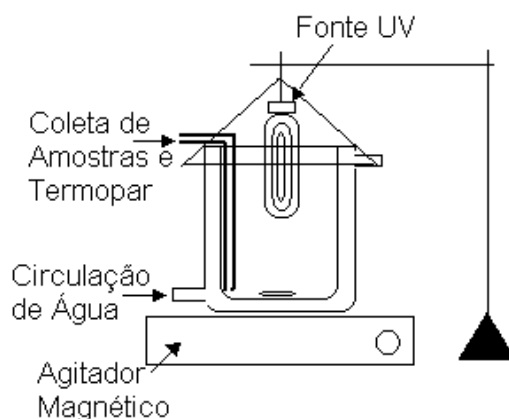


Figura 2.3: Aparato experimental para degradação de benzeno

2.3.1 Coleta, centrifugação e conservação das amostras de benzeno

Amostras de cerca de 2 mL eram coletadas através do sistema seringa-catéter, em tempos regulares de 30 minutos, e armazenadas em frascos vedados do tipo *ependorf*, conforme mostrado na Figura 2.4, de modo a evitar a transferência de benzeno para o ar. As amostras eram mantidas a temperatura ambiente. O volume de coleta de 2 mL foi determinado visando o preenchimento total do *ependorf* e que, ao final do experimento, a variação do volume da mistura reacional fosse desprezível. As amostras coletadas foram centrifugadas em uma centrífuga CENTRIBIO TDL80-2B, a uma velocidade de 3000 rpm por doze minutos, visando a separação do catalisador da fase aquosa.



Figura 2.4: Frasco de armazenamento do tipo *ependorf*.

2.3.2 Análise das amostras de benzeno por Cromatografia Gasosa

As amostras foram analisadas no Cromatógrafo Gasoso Autosystem XLGC da marca PERKIN-ELMER, equipado com a coluna capilar MEGABORE PE-1 (30 m x 0,53 mm x 15 μ m). Esta coluna apresenta limite de temperatura entre -60°C e

300°C e separa os compostos por ponto de ebulição. A Tabela 2.1 mostra os parâmetros utilizados no método cromatográfico de análise.

Cada injeção foi realizada através de seringas cromatográficas HAMILTON, modelo 80300 com capacidade de 10 μL , previamente limpas com acetona, de modo a evitar contaminação das amostras.

Tabela 2.1: Método cromatográfico de análise de amostras de benzeno

<i>Método</i>	<i>Benz.mth</i>
Temperatura Coluna	80°C
Temperatura Injetor A	180°C
Temperatura Injetor B	100°C
Temperatura FID	180°C
Temperatura TCD	150°C
Vazão He	30mL/min
Vazão H ₂	45mL/min
Vazão Ar sintético	450mL/min
Volume injetado	0,4 μL
Tempo Análise	5 min
Split	Off

2.3.3 Ensaios Preliminares à degradação de benzeno

2.3.3.1 Análise espectrofotométrica do filme PVC

De modo a verificar o comprimento de onda da radiação que atravessa o filme de PVC, uma análise foi realizada em um espectrofotômetro de duplo feixe modelo Cary300. As cubetas de quartzo foram cobertas com o filme plástico e suas transmitâncias medidas nos comprimentos de onda na região do UV-próximo, entre 300 e 400 nm. O filme plástico foi analisado nos dois sentidos, vertical e horizontal. Todos os resultados foram comparados com a cubeta sem filme.

2.3.3.2 Curvas de Calibração Cromatográfica

Para que se pudesse determinar as concentrações de benzeno presente nas amostras, foram realizadas curvas de calibração com soluções de concentrações conhecidas. A curva é gerada relacionando a área do pico cromatográfico à concentração de benzeno.

As soluções para a execução destas curvas foram preparadas com água previamente deionizada e destilada e com benzeno P.A. (Merck). As alíquotas de benzeno foram adicionadas às soluções através de micropipetadores da marca Digipet com capacidade de 20-200 μL . Todas as amostras foram preparadas em balões volumétricos de 50 mL.

Devido ao comportamento não-linear dos pontos representativos da faixa de concentrações analisadas, foi necessário fazer duas curvas de calibração para o benzeno, uma compreendendo concentrações baixas, de 1 a 25 mg L^{-1} , e outra, concentrações altas, de 25 a 50 mg L^{-1} .

2.3.3.3 Testes de evaporação

Devido ao fato do benzeno ser um composto altamente volátil, foram realizados testes na ausência de luz e catalisador, para verificar a queda da concentração devido à evaporação, nas mesmas condições em que seriam realizadas as reações de degradação já descritas.

O intuito destes testes era obter-se uma taxa de evaporação para que se pudesse determinar qual destas taxas, evaporação ou degradação, era a mais significativa neste processo.

2.3.4 Degradação fotocatalítica de benzeno

As reações de degradação de benzeno foram realizadas com o sistema fotocatalítico descrito em 2.3. Os ensaios foram realizados em triplicata e cada amostra coletada foi injetada no cromatógrafo pelo menos cinco vezes de modo a garantir um valor médio representativo da concentração naquele ponto.

2.3.5 Determinação de espécies fenólicas por Cromatografia Gasosa

O processo de degradação de benzeno pode ser acompanhado também, conforme mencionado no capítulo anterior, através da formação de compostos intermediários fenólicos. O método de análise cromatográfica foi modificado de modo a possibilitar a detecção de compostos fenólicos em baixas concentrações. A Tabela 2.2 mostra os parâmetros utilizados no método cromatográfico de análise.

Tabela 2.2: Parâmetros do método cromatográfico de análise de amostras de fenol

<i>Método</i>	<i>Fenol.mth</i>
Temperatura Coluna	90°C – 1min 10°C/min – 150°C por 4min
Temperatura Injetor A	180°C
Temperatura Injetor B	100°C
Temperatura FID	180°C
Temperatura TCD	150°C
Vazão He	30mL/min
Vazão H ₂	45mL/min
Vazão Ar sintético	450mL/min
Volume injetado	0,4 µL
Tempo Análise	11min
Split	Off

2.4 Metodologia dos ensaios de degradação de fenol

Os ensaios de degradação fotocatalítica de fenol em solução aquosa foram realizados no reator batelada, já descrito, com o catalisador em suspensão.

Nos ensaios, ar foi borbulhado no sistema reacional através de um compressor HOBBY₁₄ para garantir uma melhor mistura da solução e eliminar a possível recombinação do par elétron-vacância, conforme mencionado no capítulo anterior. A vazão fornecida pelo compressor (0,013 Ls⁻¹) foi determinada através de um ensaio com um bolhômetro.

A radiação ultravioleta foi obtida através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão tipo HPL-N de 125 W (Philips), cujo bulbo externo foi removido e lavado de modo a eliminar a camada de fósforo responsável pela filtragem dos raios UV, sendo posteriormente recolocado com cola de silicone. Esta lâmpada apresenta um amplo espectro de emissão de irradiação, conforme mostrado na Figura 2.5, retirada do catálogo do fabricante.

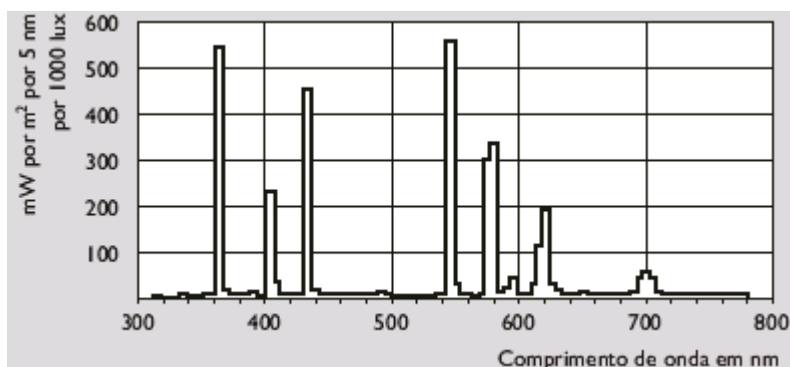


Figura 2.5: Espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Fonte: Catálogo Técnico PHILIPS)

O catalisador, TiO_2 (Degussa P25), foi utilizado em suspensão sem tratamento prévio.

O sistema de degradação foi isolado em uma caixa de madeira visando a proteção do operador e a eliminação da influência de outras fontes externas de radiação UV. Todo o sistema foi arrefecido por um ventilador de modo a evitar o superaquecimento, conforme mostrado na Figura 2.6.

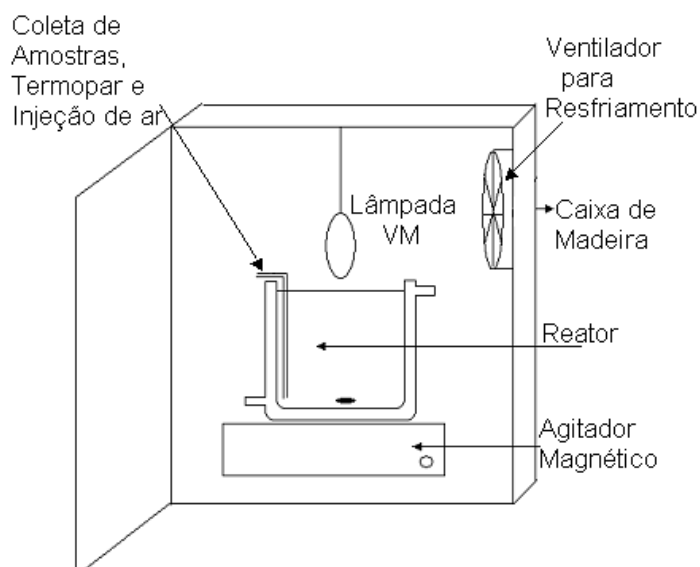


Figura 2.6: Aparato experimental utilizado para degradação de fenol.

2.4.1 Coleta, centrifugação e conservação das amostras de fenol

Amostras de 2 mL foram coletadas através do sistema seringa-catéter, em intervalos regulares de 30 minutos e centrifugadas em uma centrífuga CENTRIBIO a

4000 rpm por 10 min de modo a eliminar o catalisador da solução. Alíquotas de 1 mL do centrifugado foram coletadas, diluídas em um balão volumétrico de 10 mL e armazenadas em tubos plásticos fechados para posterior tratamento e análise.

2.4.2 Determinação da concentração de fenol

As amostras diluídas foram tratadas pelo método colorimétrico baseado na reação com a 4-aminoantipirina (APHA, 1998). Este método visa a determinação de fenol, fenol orto e meta-substituído, que, ao reagirem com a 4-aminoantipirina em pH $7,9 \pm 0,1$, na presença de ferricianeto de potássio, formam uma coloração vermelha estável em solução aquosa de antipirina. A intensidade da cor é proporcional a concentração de fenóis totais presentes na solução, permitindo o uso de uma curva de calibração que relaciona a cor (medida por espectrofotometria) e a concentração de fenol.

As soluções necessárias para a construção da curva de calibração foram preparadas com água previamente deionizada e destilada usando fenol P.A. (Vetec). A curva compreendia soluções de concentração 1, 2, 3, 4 e 5 mg L⁻¹ de fenol, pois estas concentrações estão dentro dos limites da Lei de Beer (absorbância entre 0,1 e 0,9). Estas soluções foram preparadas através da diluição de uma solução estoque de fenol de 1000 mg L⁻¹ e armazenadas em erlenmeyers de 100 mL e tratadas conforme o método colorimétrico descrito acima.

As amostras coletadas e tratadas foram analisadas em um espectrofotômetro de feixe duplo modelo Cary300, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. O valor da absorbância de cada amostra foi medido no comprimento de onda de 500 nm.

2.4.3 Ensaio preliminares à degradação de fenol

Estes ensaios foram realizados para verificar se a cinética das reações de degradação fotocatalítica do fenol era realmente a resistência controladora do processo.

2.4.3.1 Análise das perdas por evaporação

A influência das perdas por evaporação foi analisada no sistema reacional mostrado na Figura 2.6, na ausência de catalisador e irradiação. As amostras foram coletadas em intervalos de 30 min. Alíquotas de 1 mL foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL e analisadas conforme descrito item 2.4.2. A concentração inicial de fenol utilizada nestes experimentos foi de 50 mg L⁻¹.

2.4.3.2 Análise da adsorção de fenol na superfície do catalisador

Os ensaios para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção do fenol na superfície do catalisador foram realizados no sistema reacional descrito anteriormente, com borbulhamento de ar, concentração de catalisador de 300 mg L⁻¹ e concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, na ausência de irradiação. Alíquotas de 3 mL foram retiradas a cada 30 minutos e centrifugadas. Do centrifugado, amostras de 1 mL foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL e analisadas imediatamente conforme o item 2.4.2.

2.4.3.3 Fotólise direta

O processo de fotólise direta ocorre quando a molécula orgânica poluente é degradada somente pela presença da luz. Isso ocorre quando a fonte de radiação emite no comprimento de onda no qual há absorção por parte da molécula orgânica. Para avaliar a influência da fotólise direta no processo de degradação de fenol, ensaios foram realizados com concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, apenas na presença de radiação ultravioleta. Amostras foram coletadas em intervalos de 30 min, alíquotas de 1 mL foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL e analisadas.

2.4.4 Avaliação dos Parâmetros Ótimos para degradação de fenol

2.4.4.1 Influência da concentração de catalisador em suspensão

Ensaio para a determinação da concentração ótima de catalisador foram realizados no sistema reacional mencionado anteriormente, utilizando concentrações de catalisador de 200, 300, 400, 500 e 1000 mg L⁻¹ e concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹. Todos os ensaios foram realizados conforme método descrito anteriormente e, no mínimo, em triplicada.

2.4.4.2 Influência do volume da mistura reacional

Ensaios para determinar a influência do volume da mistura reacional foram realizados utilizando-se os volumes de 0,4 L e 1 L e concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹. Os ensaios foram realizados conforme método descrito anteriormente e, no mínimo, em triplicada.

2.4.4.3 Influência da Fonte de Irradiação

Ensaios foram realizados para determinar a influência da fonte de irradiação. Para isso, no mesmo aparato experimental descrito em 2.4, foram utilizadas quatro fontes diferentes: uma lâmpada de vapor de mercúrio (PHILIPS) e três lâmpadas de luz negra (ECOLUME, TASCHIBRA e FOXLUX). Os parâmetros determinados em 2.4.4, juntamente com a concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, foram mantidos constantes nos experimentos.

A medida da incidência luminosa, juntamente com o tempo de estabilização das lâmpadas utilizadas foram realizadas de modo a comparar as constantes experimentais de reação encontradas.

No experimento com a lâmpada de luz negra, a solução era mantida na ausência de luz fora da caixa de madeira, para que se pudesse manter a lâmpada ligada cerca de 20 min antes de iniciada a reação, até que se atingisse o estado estacionário de irradiação da mesma.

2.4.5 Ensaio de Longa Duração

Após a obtenção dos parâmetros ótimos de degradação do fenol descrito em 2.4.4, um ensaio foi realizado visando determinar o tempo necessário para a total conversão do fenol em solução aquosa.

Uma solução de 1 L, com concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹ foi mantida irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio PHILIPS, com irradiação de 0,702 mW cm⁻², no comprimento de onda de 365 nm, por cerca de 32 h. Durante o período inicial, até 240 minutos de reação, amostras foram coletadas a cada 30 minutos, sendo seus intervalos de coleta mais distantes durante o restante do

tempo. O procedimento de coleta de amostra e análise das mesmas segue o já descrito anteriormente.

2.5 Construção e Modelagem do Reator Labirinto

2.5.1 Construção do Reator Labirinto

Visando a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea em reatores contínuos foi construído um reator do tipo labirinto, de vidro, com 0,6 m de comprimento, 0,36 m de largura e 0,10 m de profundidade.

Divisórias de vidro foram coladas internamente com cola de silicone DOW CORNING 999-A, de modo a formar as canaletas de passagem da solução a ser degradada. Na entrada e saída do reator foram fixados suportes para as mangueiras trançadas PABOVI com 1/2" para alimentação e sucção da solução. Estas mangueiras foram acopladas à uma bomba centrífuga VISOGRAF com 27W de potência e capacidade de bombeamento de 25 L min⁻¹, de modo a tornar este sistema contínuo. A vazão de alimentação do reator foi controlada através de um rotâmetro CONAUT Mod. 440, com vazões entre 65 e 650 L h⁻¹ e uma válvula globo MIPEL DN15.

Este reator utiliza catalisador (TiO₂ P25) imobilizado em treze placas de vidro. Como fonte de irradiação, treze lâmpadas de luz negra tubulares ECOLUME de 10W de potência elétrica, com diâmetro de 0,024 m, e comprimento de 0,325 m. Nas laterais das paredes internas do reator foram coladas mangueiras com 0,004 m de diâmetro externo e diâmetro interno de 0,003 m, para a aeração com ar comprimido, mantido à pressão de 1 bar. A Figura 2.7 mostra o esquema da montagem do reator e a Figura 2.8 mostra a vista superior do reator.

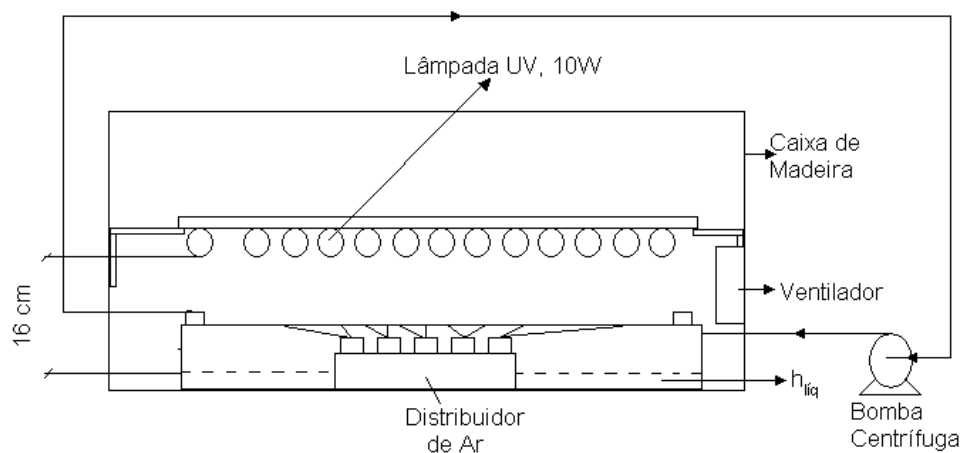


Figura 2.7: Montagem do reator labirinto

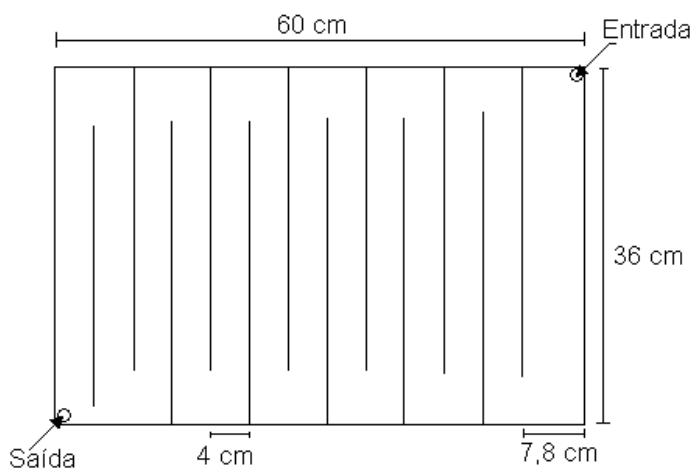


Figura 2.8: Vista superior do reator labirinto

2.5.2 Imobilização do Catalisador

O catalisador utilizado neste reator foi imobilizado em placas de vidro. Foram utilizadas doze placas de 0,034 m x 0,35 m e uma placa 0,072 m x 0,35 m. O tratamento prévio das placas foi feito expondo-as ao ataque de NaOH (50%) seguido de HCl (2M). Cada placa ficou imersa em uma solução concentrada de TiO_2 (30 g L^{-1}), sendo posteriormente seca na estufa à 60°C por 30 min e calcinada em mufla à 450°C por 30 min (RODRIGUES et al., 2007).

2.5.3 Análise da Macromistura do Reator Labirinto

2.5.3.1 Ensaios para determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR)

Para a análise da macromistura deste reator, ensaios de determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR), com injeção do tipo pulso foram realizados usando-se o composto Rodamina B (RB) como traçador. A metodologia de determinação da concentração da Rodamina B foi baseada no trabalho de Soares, 2005.

O teste do traçador foi feito injetando-se de uma só vez, rapidamente, o traçador na entrada do reator. Volumes de 7 mL foram injetados, com uma concentração de 1000 mg L^{-1} , utilizando-se vazões de 1,5 e 2 L min^{-1} . O volume de coleta das amostras foi de 3 mL em intervalos de 10 s, na saída do reator.

2.6 Degradação de fenol no reator labirinto

2.6.1 Determinação da irradiação das lâmpadas

A iluminação do reator foi feita através de treze lâmpadas de luz negra da marca ECOLUMÉ com 10 W de potência. A determinação da irradiação das lâmpadas foi feita através de um radiômetro Cole Parmer modelo 9811-50. O sensor foi posicionado bem no centro do reator e a irradiação, bem como o tempo de estabilização das lâmpadas foram medidas.

2.6.2 Análise da influência da altura da camada de líquido

A análise da influência da altura da camada de líquido que recobre o catalisador foi feita medindo-se a irradiação incidente no fundo de uma placa de petry, de quartzo, à medida que se aumentava a camada de água no interior da placa quando exposta às treze lâmpadas que irradiarão o reator labirinto. Para isso, o reator foi coberto e o sensor posicionado bem no centro do reator. O intuito deste ensaio foi verificar qual a altura adequada da camada de líquido a ser utilizada nos ensaios de degradação de fenol no reator labirinto.

2.6.3 Influência da Transferência de Massa

A degradação de fenol foi realizada no reator labirinto utilizando-se duas vazões de circulação do fenol: 1,5 e 3 L min⁻¹. O objetivo destes experimentos foi verificar a influência da vazão de circulação na determinação da constante experimental. Amostras foram coletadas em intervalos de 60 minutos e analisadas. A concentração inicial de fenol foi de 50 mgL⁻¹.

2.6.4 Degradação de fenol no reator labirinto

A degradação do fenol no Reator Labirinto foi realizada utilizando-se uma concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹. A altura da solução de fenol acima da placa de catalisador imobilizado foi mantida em 0,02 m. A solução foi bombeada numa vazão de 1,5 L min⁻¹, controlada através de um rotâmetro. Ar comprimido foi borbulhado na solução com uma pressão de 1 bar. O arrefecimento do sistema foi mantido através de dois ventiladores localizados na parede interna da caixa de madeira, a qual condiciona o sistema reacional. A solução foi mantida circulando por 45 minutos de modo a garantir a adsorção do fenol no catalisador imobilizado.

As lâmpadas de luz negra ECOLUMÉ (10 W) foram mantidas ligadas por 30 minutos de modo a garantir a estabilização de sua irradiação. Após passado este tempo, o cronômetro era acionado e iniciava-se a contagem do tempo de reação.

As amostras foram coletadas, em intervalos de 60 minutos, na saída do reator, através de um sistema seringa-catéter. Devido ao catalisador ser imobilizado, não houve necessidade de centrifugação das amostras. Alíquotas de 1 mL coletadas foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL e analisadas conforme descrito em 2.4.2.

2.6.5 Ensaios de desativação do catalisador impregnado

Para avaliar a desativação do catalisador, uma placa de vidro com 0,049 m x 0,053 m foi impregnada utilizando-se uma suspensão de TiO₂ a 30 gL⁻¹. Esta placa foi submetida a ensaios de degradação de fenol, com concentração inicial de 50 mgL⁻¹. De modo a simular o comportamento do Reator Labirinto foi utilizado um reator batelada com 0,2 L de solução. Este volume foi definido de modo que a altura de líquido sobre a placa fosse de 0,02 m. Como fonte de irradiação foi utilizada uma

lâmpada de vapor de mercúrio cuja irradiação ($0,702 \text{ mW cm}^{-2}$) é próxima à do Labirinto ($0,940 \text{ mW cm}^{-2}$). Todo sistema reacional foi acondicionado em uma caixa de madeira, arrefecida por um ventilador. As amostras foram coletadas em intervalos de 30 minutos, durante 3 h, centrifugadas e analisadas.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Este capítulo visa apresentar e discutir os resultados referentes aos experimentos de degradação fotocatalítica de benzeno, degradação fotocatalítica de fenol, projeto, construção, e operação do reator fotocatalítico do tipo labirinto.

3.1 Determinação da irradiação das lâmpadas

Utilizando a metodologia descrita no Capítulo 2, foi possível construir a Tabela 3.1. A análise desta Tabela revelou a necessidade de incluir o tempo de estabilização das lâmpadas na rotina dos experimentos. Além disso, observa-se a variação significativa da irradiação fornecida pelas diferentes marcas e, até mesmo, entre lâmpadas da mesma marca.

Tabela 3.1: Irradiação das lâmpadas

<i>Lâmpada Compactas (Marca)</i>	<i>Irradiação ($mW\ cm^{-2}$)</i>	<i>Tempo de estabilização (min)</i>
G-Light	3,08	22
G-Light (2)	3,24	23
Ecolume	3,80	20
FoxLux	2,97	22
Taschibra	1,062	25
Vapor de Mercúrio (Modificada)	0,702	3

3.2 Ensaios preliminares à degradação de benzeno

3.2.1 Análise Espectrofotométrica do filme de PVC

Como o benzeno é um composto volátil, houve a necessidade de vedar o reator. O material a ser utilizado para este propósito deveria permitir a passagem da radiação, além de facilitar o trabalho de vedação. Resolveu-se verificar a transmitância de um filme de PVC.

Assim, cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm foram cobertas com filme de PVC e uma varredura de sua transmitância foi feita nos comprimentos de onda entre 350 e 400 nm. As figuras 3.1 (a) e (b) mostram a influência do sentido das cadeias do filme.

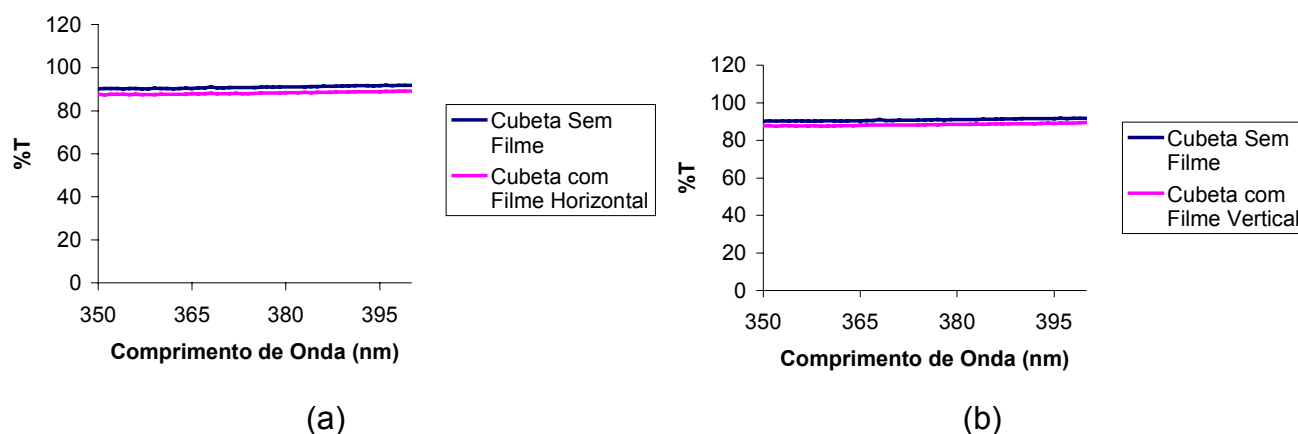


Figura 3.1: Análise do filme de PVC : (a) sentido horizontal, (b) sentido vertical

Os resultados apresentados na Figura 3.1 mostram que o uso do filme de PVC sobre a superfície do líquido, independentemente do sentido, não acarreta perda superior a 3% da irradiação ultravioleta incidente no comprimento de onda entre 350 e 400 nm.

3.2.2 Curvas de calibração para análise cromatográfica

A curva de calibração para a determinação cromatográfica da concentração de benzeno foi feita injetando-se 0,4 μ L de soluções de benzeno com concentrações conhecidas. A curva foi traçada relacionando a área do pico cromatográfico com a concentração. A Figura 3.2 mostra o pico cromatográfico de identificação do

benzeno em um tempo de retenção de 3,7 min, e a Figura 3.3 apresenta a curva de calibração obtida para concentrações de benzeno entre 1 e 50 mg L⁻¹.

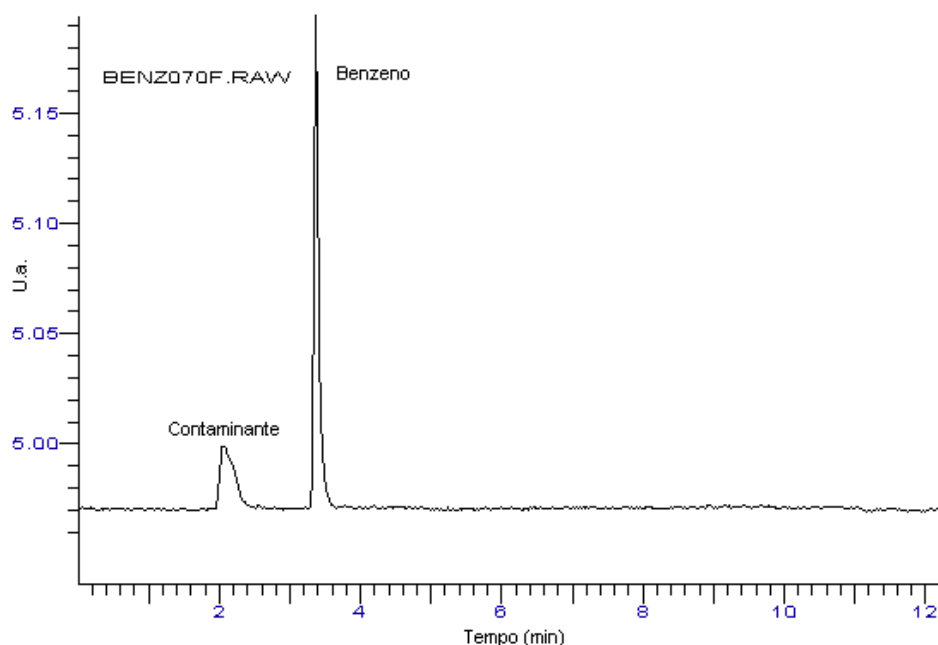


Figura 3.2: Cromatograma para identificação do benzeno ($t_r=3,7$ min)

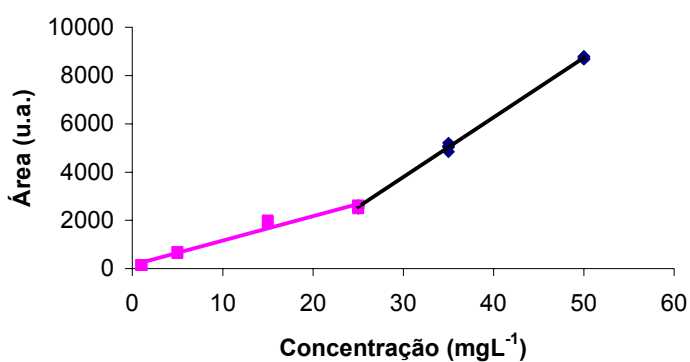


Figura 3.3: Curva de calibração para concentrações de benzeno

Os resultados da Figura 3.3 mostram as duas retas que representam as concentrações de benzeno analisadas cromatograficamente. A equação da curva de concentrações menores, compreendidas entre 1 e 25 mg L⁻¹ é dada pela equação 3.1, com correlação de $R^2 = 0,9731$:

$$y = 100,87x + 158,05 \quad (3.1)$$

A equação da curva de concentrações maiores, compreendidas entre 25 e 50 mg L⁻¹, é dada pela equação 3.2, com uma correlação de $R^2 = 0,999$:

$$y = 247,14x - 3612,9 \quad (3.2)$$

A existência de uma relação não-linear entre a área obtida cromatograficamente e as concentrações usadas na análise é relativamente comum, conforme relatado na literatura (VALENTE et al., 2003).

3.2.3 Testes de evaporação

A análise da perda por evaporação das amostras de benzeno foi realizada no aparato experimental descrito no capítulo anterior, estando o reator vedado com filme de PVC, na ausência de radiação e catalisador. A Figura 3.4 apresenta o gráfico de concentrações normalizadas (C/C_0) de benzeno ao longo do tempo de análise. A curva apresentada é a média de quatro experimentos. Neste ensaio o erro relativo percentual máximo foi de 14%.

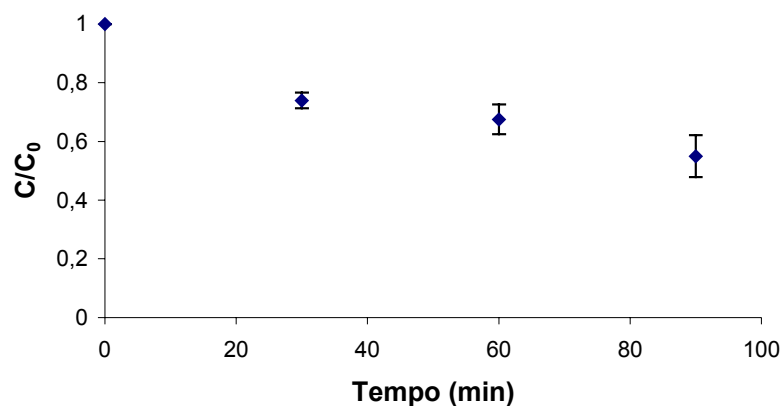


Figura 3.4: Decaimento por evaporação ($V=1$ L, $T=25^\circ\text{C}$)

Através desse experimento verificou-se que a perda de benzeno por evaporação durante os ensaios de degradação fotocatalítica é um fenômeno reproduzível, que não pode ser desconsiderado, uma vez que houve a perda de cerca de 45% em relação à concentração de benzeno inicial em 90 minutos de experimento.

A degradação fotocatalítica de benzeno foi realizada no aparato experimental já descrito, com volume de 1 L de solução e 300 mg de TiO_2 em suspensão. A Figura 3.5 mostra o decaimento da concentração de benzeno em seis experimentos realizados em condições idênticas.

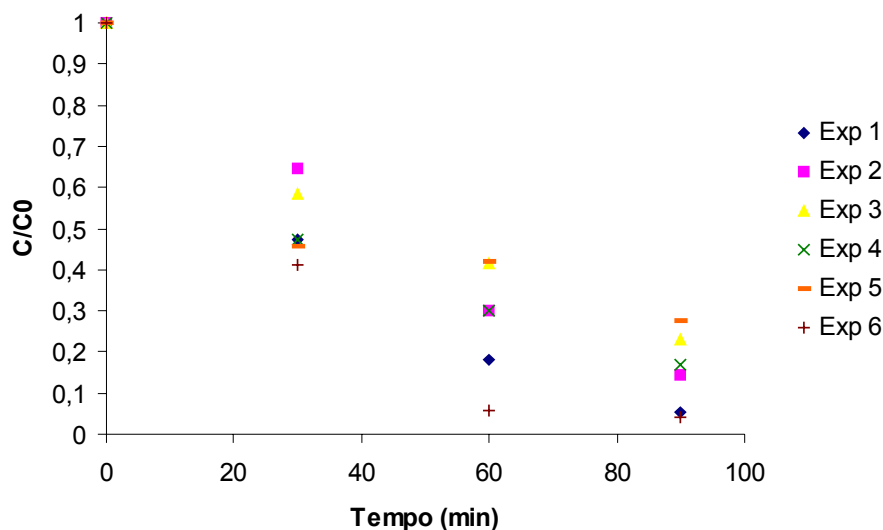


Figura 3.5: Decaimento por fotocatalise heterogênea ($V=1$ L, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300\text{mg L}^{-1}$)

A Figura 3.5 permite concluir que, apesar do minucioso cuidado para impedir a transferência do benzeno para o ar, os ensaios apresentam pouca reprodutibilidade.

O objetivo deste estudo foi construir um reator contínuo tipo labirinto para ser usado na degradação fotocatalítica de compostos resistentes à degradação, também conhecidos como recalcitrantes. O Reator Labirinto se caracteriza por sua grande área exposta à radiação. Como a vedação com filme PVC mostrou-se insuficiente já no reator batelada e construir o reator contínuo inteiramente fechado não era economicamente viável, conclui-se que o benzeno não poderia ser degradado por fotocatalise heterogênea em um reator contínuo do tipo labirinto. Uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas por benzeno é o reator contínuo, tubular, apresentado na Figura 1.21 da Revisão Bibliográfica. Este tipo de reator, provavelmente, permite uma melhor vedação.

Além disso, alguns autores (TIBURTIUS et al., 2005), trabalhando com a degradação fotocatalítica de benzeno em solução aquosa, relataram a formação rápida de compostos fenólicos. Logo, a tentativa de degradar benzeno em um reator que não fosse totalmente vedado seria infrutífera: a porção do contaminante que não fosse transferida para o ar, provavelmente, seria transformada em fenóis. Para verificar esta última possibilidade, foi realizado o ensaio que passa a ser descrito.

3.2.4 Ensaios para determinação de compostos fenólicos intermediários

Ensaio de degradação foram realizados visando à detecção de compostos fenólicos pelo método de análise cromatográfica. Para a correta identificação, injetou-se uma amostra de fenol puro no cromatógrafo de modo a identificar o tempo de retenção característico deste composto. A Figura 3.6 mostra o cromatograma de uma amostra de fenol puro em um tempo de retenção (t_r) de 8,7 min.

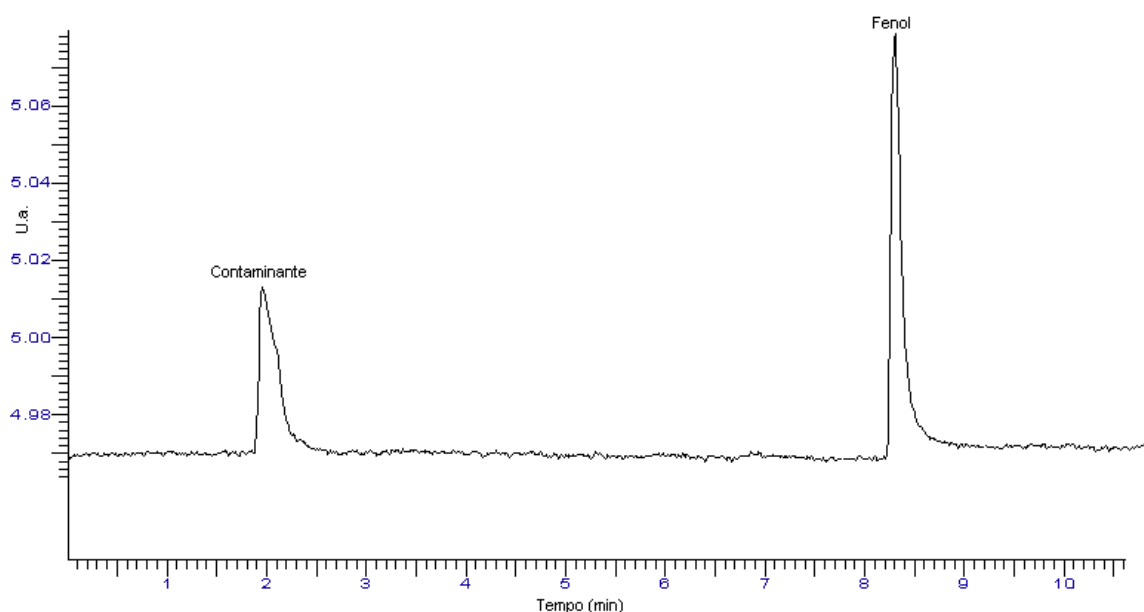


Figura 3.6: Cromatograma de identificação do fenol ($t_r=8,7$ min)

A Figura 3.7 apresenta a uma relação entre o desaparecimento do benzeno e o surgimento de fenol.

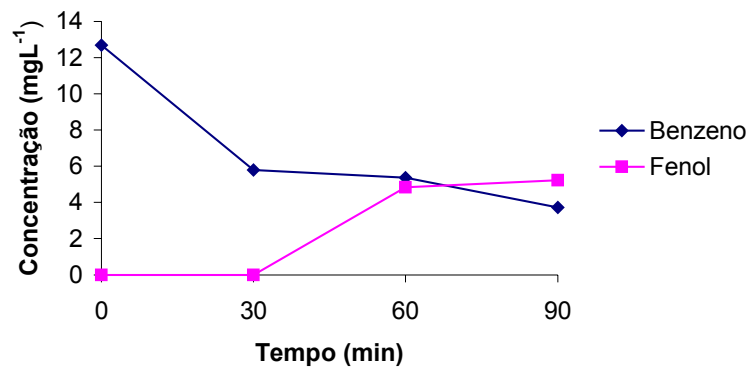


Figura 3.7: Formação de intermediários fenólicos ($V=1$ L, $T= 25^{\circ}\text{C}$, $[\text{TiO}_2] = 300$ mg L^{-1})

A Figura 3.8 mostra o cromatograma onde se pode identificar a presença dos dois compostos, benzeno e fenol nas amostras coletadas em 60 min de reação de degradação fotocatalítica de benzeno.

DEFAULT REPORT								
Peak #	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Norm. Area [%]	Area BL	Area/Height	
1	2.056	85.64	11.35	14.55	0.00	BB	7.5475	
2	3.357	473.67	124.68	80.47	0.00	BB	3.7990	
3	8.765	29.34	4.94	4.98	0.00	BB	5.9346	

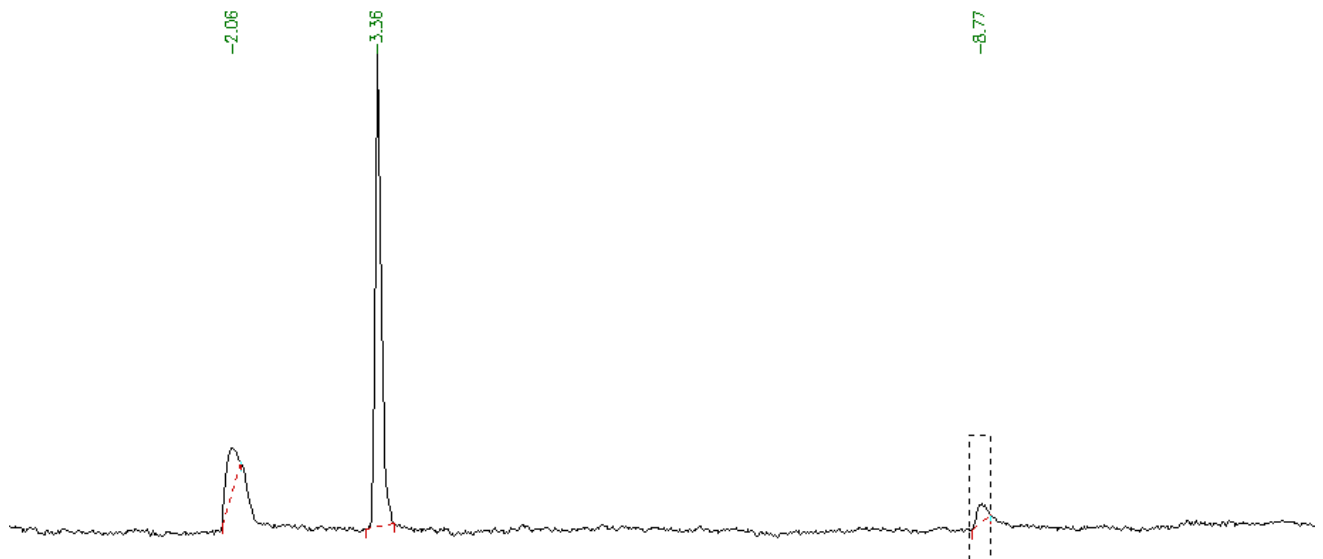


Figura 3.8: Cromatograma de identificação de compostos fenólicos formados

Desta forma, com base nos experimentos realizados, resolveu-se investigar a possibilidade de usar o fenol como molécula-teste para o projeto do reator labirinto.

Neste sentido, o primeiro passo foi buscar um método analítico mais adequado à detecção e quantificação de fenóis em água, suas perdas por evaporação e a reprodutibilidade dos experimentos. É o que passa a ser descrito.

3.3 Ensaio preliminar à degradação de fenol

3.3.1 Método colorimétrico para determinação de fenóis totais

Para a determinação da concentração de fenol presente nas amostras, utilizou-se o método colorimétrico baseado na reação com a 4-aminoantipirina, devido à simplicidade e baixo tempo necessário para análise. Este método analisa a concentração de fenóis totais (fenol, fenol orto e meta-substituído) presentes em soluções aquosas em $\text{pH} = 7,9 \pm 0,1$. A intensidade da cor gerada pela reação com a 4-aminoantipirina é diretamente proporcional à concentração destes compostos, medida por espectrofotometria no comprimento de onda de 500 nm.

Para o uso do método colorimétrico, foi construída uma curva de calibração no espectrofotômetro de feixe duplo VARIAN, modelo Cary100, utilizando-se soluções de 1, 2, 3, 4 e 5 mg L^{-1} , previamente preparadas e analisadas conforme o método descrito em 2.4.2 mostrada na Figura 3.9.

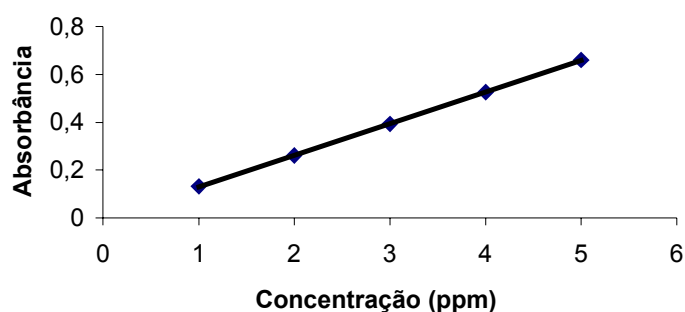


Figura 3.9: Curva de calibração espectrofotométrica para o fenol

A curva de calibração representada pela Figura 3.9 é dada pela equação 3.3, com correlação de $R^2 = 0,9999$.

$$y = 0,1323x - 0,0029 \quad (3.30)$$

onde x representa a concentração de fenol, em mg L^{-1} e y representa a absorbância da amostra no comprimento de onda de 500 nm.

3.3.2 Análise das perdas por evaporação

A quantidade de fenol perdido por evaporação foi quantificada no aparato experimental descrito no item 3.5 e, através deste experimento, verificou-se também a influência da vazão de borbulhamento de ar na solução. A Figura 3.10 mostra a variação da concentração de fenol (C/C_0) ao longo do tempo de análise.

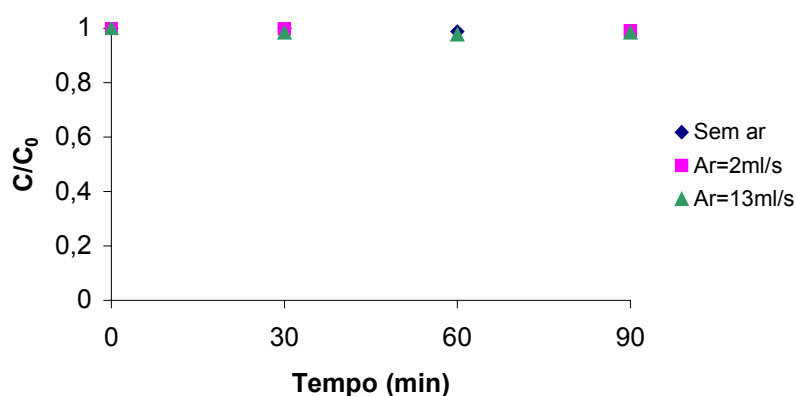


Figura 3.10: Análise da variação da concentração de fenol por evaporação ($V=1$ L, $C_0=50$ mg L^{-1} , $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$)

Através dos resultados apresentados na Figura 3.10 pôde-se verificar que não há perdas significativas de fenol pelo processo de evaporação, durante os experimentos de 90 min, independentemente da vazão de ar borbulhada. Cabe salientar, que esta figura representa a média obtida para quatro diferentes experimentos, nos quais o erro relativo percentual máximo foi de 2,35%.

3.3.3 Determinação do erro experimental

O erro relativo foi determinado através da comparação entre seis experimentos mantendo-se constante todas as condições operacionais. Para tanto, a Equação 3.4, que apresenta o erro relativo como o quociente entre o erro absoluto e a média amostral foi utilizada. A Tabela 3.2 permite a comparação entre os experimentos realizados.

$$e_{\text{rel}} = \frac{e_{\text{abs}}}{x_m} = \frac{\sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2}{n-1}}}{\left(\frac{\sum x}{n}\right)} \quad (3.4)$$

Nesta equação e_{rel} , e_{abs} , x_m , x e n , representam, respectivamente, o erro relativo, erro absoluto, valor médio das medidas, valor de cada medida e o número de medidas.

Tabela 3.2: Degradação fotocatalítica de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $\text{var}= 0.013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

Tempo (min)	Exp. 1 C/C_0 $C_0= 56,09$ (mg L ⁻¹)	Exp. 2 C/C_0 $C_0= 57,96$ (mg L ⁻¹)	Exp. 3 C/C_0 $C_0= 46,16$ (mg L ⁻¹)	Exp. 4 C/C_0 $C_0= 51,39$ (mg L ⁻¹)	Exp. 5 C/C_0 $C_0= 49,63$ (mg L ⁻¹)	Exp. 6 C/C_0 $C_0= 52,45$ (mg L ⁻¹)	C/C_0 (médio)	Erro (%)
0	1	1	1	1	1	1	1	0
30	0,955	0,890	0,974	0,912	0,972	0,918	0,937	3,74
60	0,901	0,817	0,951	0,872	0,956	0,914	0,902	5,79
90	0,882	0,738	0,9346	0,848	0,890	0,856	0,858	7,70

Observa-se que na Tabela 3.2 o erro relativo percentual foi de, no máximo, 7,70% para o tempo de análise de 90 minutos.

Diante dos resultados satisfatórios observados para o fenol, resolveu-se usar este composto como molécula-teste no reator labirinto. Para se alcançar este objetivo, mais alguns ensaios se fizeram necessários, os quais passam a ser descritos.

3.3.4 Análise da adsorção do fenol na superfície do catalisador

Ensaio de adsorção foram realizados, conforme descrito no item 2.4.3, os quais permitiram determinar o tempo necessário para que se garantisse que o equilíbrio entre adsorção-dessorção do fenol na superfície do catalisador fosse alcançado. A Figura 3.11 mostra a variação da concentração (C/C_0) da solução de fenol durante os ensaios de adsorção.

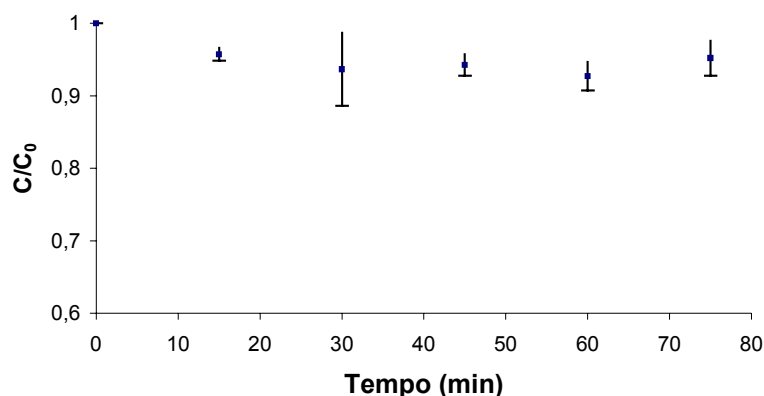


Figura 3.11: Variação da concentração (C/C_0) de fenol por adsorção ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹)

A análise destes resultados mostra que houve variação de 5% da concentração de fenol em solução, e que esta variação ocorreu até os primeiros 45 min de ensaio. O erro relativo percentual máximo nestes experimentos foi de 10%, (para o ponto de 30 min).

A partir desse experimento, adotou-se um tempo mínimo de 45 minutos no qual a solução deveria ficar em contato com o catalisador, na ausência de luz, para que se atingisse o equilíbrio de adsorção. A concentração de equilíbrio passou a ser considerada a inicial para a reação de degradação.

3.3.5 Fotólise direta

A influência da fotólise direta foi estudada conforme mencionado no item 2.4.3. A Figura 3.12 mostra a variação da concentração de fenol em uma solução quando exposta à radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio, na ausência de catalisador.

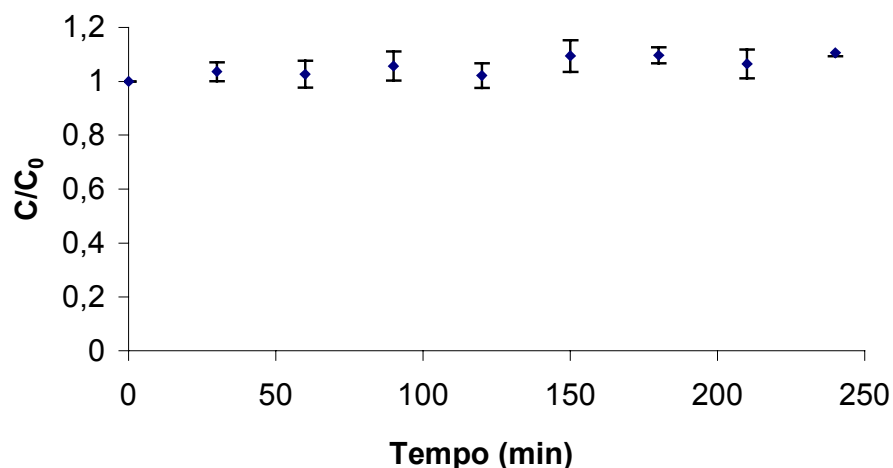


Figura 3.12: Variação da concentração de fenol (C/C_0) devido à fotólise ($V=1\text{ L}$, $C_0=50\text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013\text{ L s}^{-1}$, $I_0=0,702\text{ mW cm}^{-2}$)

Os resultados da Figura 3.12 mostram que, em 240 minutos de reação, não há redução significativa na concentração de fenol em solução decorrente do processo de fotólise. O erro relativo percentual máximo deste experimento foi de 10,08%.

Para que se pudesse explicar a ausência de fotólise, foi verificado o espectro de absorção de radiação do fenol em solução no espectrofotômetro entre 200 e 400 nm, que pode ser visto na Figura 3.13.

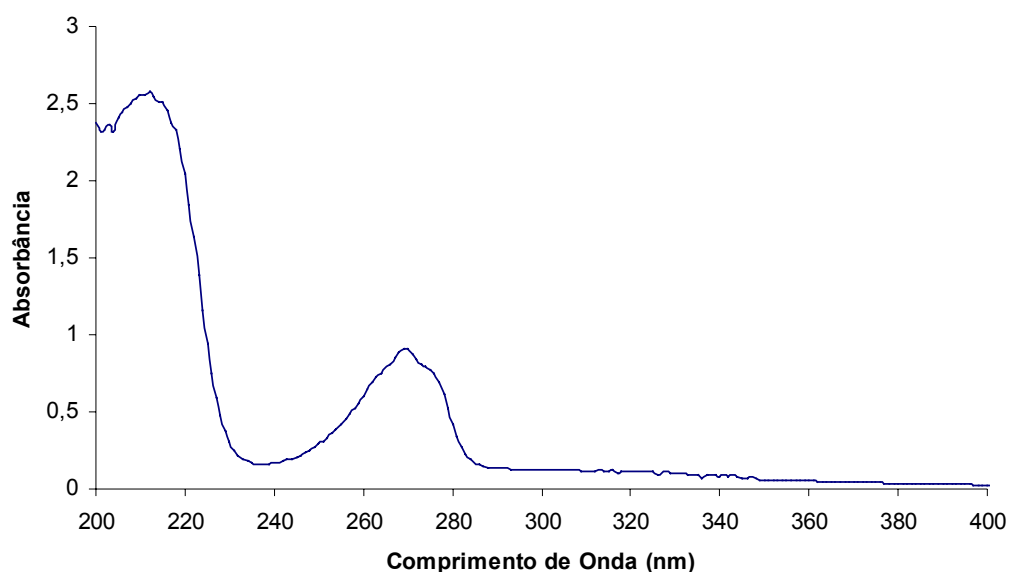


Figura 3.13: Espectro de absorção de uma solução 50 mg L^{-1} de fenol

O espectro apresentado na Figura 3.13 mostra que o fenol apresenta dois picos de absorção, nos comprimentos de onda de 210 e 270 nm, ambos na região UV-C. Segundo o fabricante das lâmpadas (PHILIPS), estas emitem radiação UV em uma ampla faixa de comprimentos de onda. O espectro de emissão da lâmpada, apresentado no capítulo anterior, Figura 2.5, mostra que não há irradiação nos comprimentos de onda de absorção do fenol, o que elimina a possibilidade de degradação direta pela radiação. A Figura 3.14 permite a comparação entre os espectros de transmitância de diversos materiais.

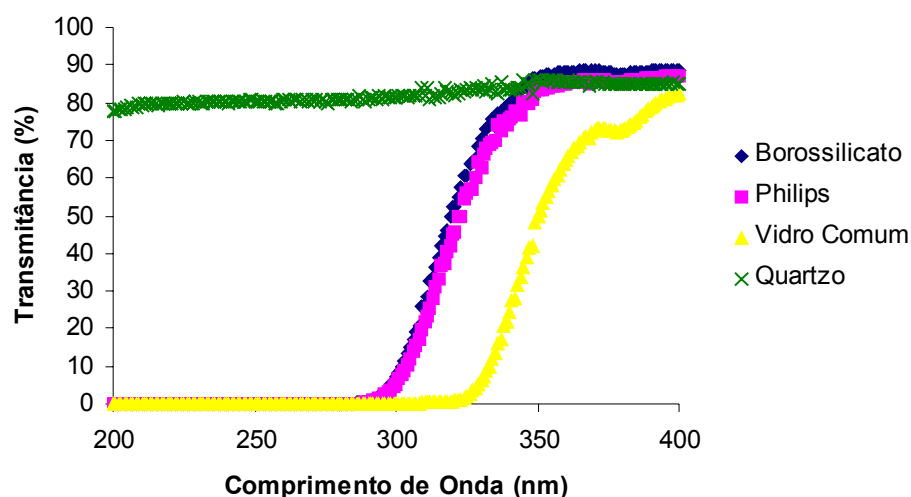


Figura 3.14: Varredura de transmitância dos diversos materiais analisados

Assim, como pode ser visto na Figura 3.14, independente do comprimento de onda emitido, o vidro externo das lâmpadas de vapor de mercúrio PHILIPS é um excelente filtro, se assemelhando ao vidro borossilicato, impedindo o processo de fotólise.

3.4 Ensaios de degradação fotocatalítica de fenol

Previamente à determinação dos parâmetros ótimos de degradação, tais como massa de catalisador e volume reacional, viu-se necessário obter a cinética da reação de degradação do fenol, conforme passa a ser descrito.

3.4.1 Obtenção da cinética da reação

Para a obtenção da cinética de degradação fotocatalítica de fenol neste trabalho, adotou-se o modelo do tipo série-paralelo descrito por Salaices (2002), mostrado na Figura 1.25, aqui replicada. Este autor partiu do modelo de Langmuir-Hinshelwood, apresentado na Equação 3.5.

$$-r_f = \frac{dC_f}{dt} = \frac{-k_f C_f}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (3.5)$$

onde r_f é a taxa de degradação de fenol, em mg (L min)^{-1} k_f é a constante de taxa para a reação de degradação do fenol, em min^{-1} C_f é a concentração do fenol em mg L^{-1} , K_j é a constante de adsorção em L mg^{-1} e C_j é a concentração de cada uma das espécies presentes na reação, também em mg L^{-1} .

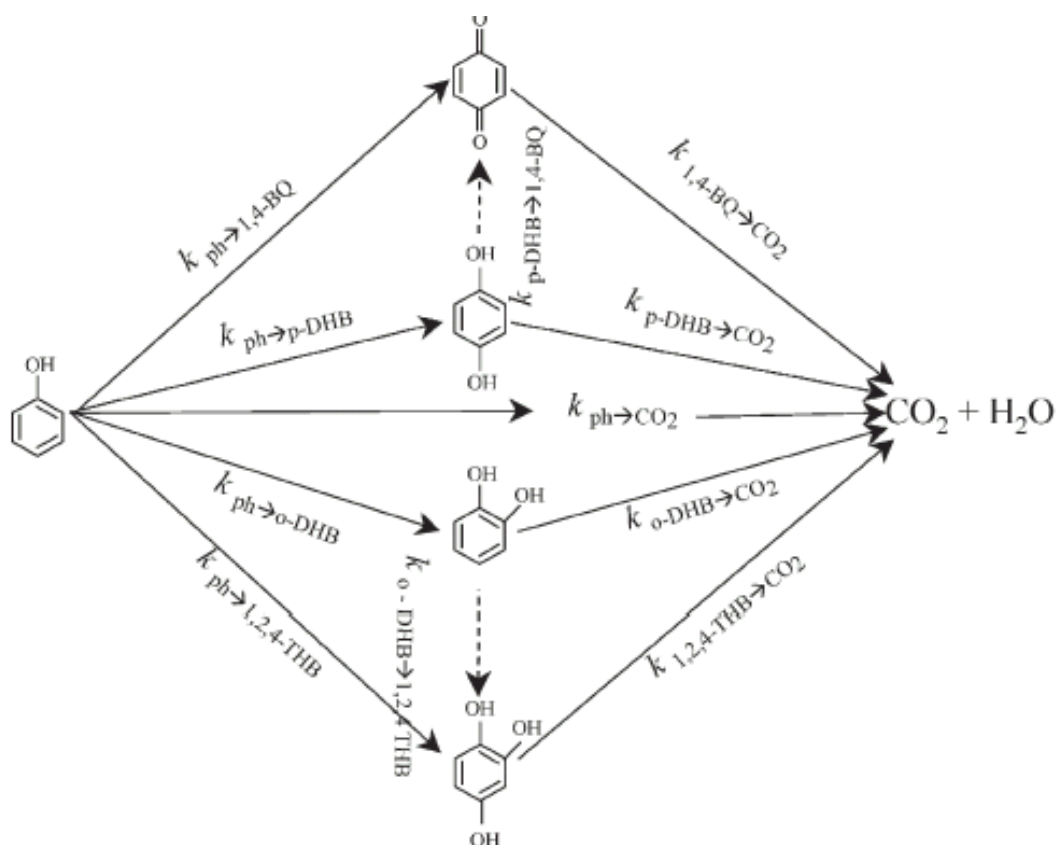


Figura 1.25: Mecanismo série-paralelo proposto por Salaices.

O método colorimétrico para determinação das espécies fenólicas utilizado neste trabalho, baseado na reação com a 4-aminoantipirina, permite apenas determinar o fenol, fenol orto e o fenol meta-substituído. O mecanismo mostrado por Salaices não evidencia a formação de compostos meta-substituídos, reduzindo a equação 3.5 à Equação 3.6.

$$-r_f = \frac{dC_f}{dt} = \frac{-(k_{f \rightarrow o\text{-DHB}} + k_{f \rightarrow \text{CO}_2})C_f}{1 + K_{o\text{-DHB}}C_{o\text{-DHB}} + K_f C_f} \quad (3.6)$$

onde $k_{f\text{-oDHB}}$ é a constante de taxa de reação para a conversão de fenol à fenol orto-substituído, $k_{f\text{-CO}_2}$ é a constante de taxa de reação para a conversão de fenol à CO_2 , ambas em min^{-1} , $K_{o\text{-DHB}}$ e K_f são respectivamente, a constante de adsorção do composto orto-substituído e a constante de adsorção do fenol, na superfície do catalisador, ambas em L mg^{-1} , C_f é a concentração de fenol e $C_{o\text{-DBH}}$ é a concentração de fenol orto-substituído, ambas em mg L^{-1} .

As reações de degradação de fenol foram realizadas, neste trabalho, com o pH natural da solução, em torno de 6,5. O estudo da influência do pH descrito por Salaices, mostra que em $\text{pH} = 7$, há a inibição da reação de formação do composto orto-substituído. Assim, pode-se reduzir a Equação 3.6 à Equação 3.7:

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{-k_{f \rightarrow \text{CO}_2} C_f}{1 + K_f C_f} \quad (3.7)$$

Através dos resultados obtidos pelos ensaios preliminares de adsorção, viu-se que o fenol adsorve levemente na superfície do catalisador e sabendo-se que a concentração de fenol é pequena, o termo $K_f C_f$ do denominador se torna muito pequeno, o que nos leva a negligenciar os termos do denominador, reduzindo a Equação 3.7 à Equação 3.8, que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dC_f}{dt} = -k_{f \rightarrow \text{CO}_2} C \quad (3.8)$$

Assim, com base na cinética obtida, os parâmetros ótimos para a degradação de fenol foram determinados, conforme ensaios que passam a ser descritos.

3.4.2 Influência da concentração de catalisador na suspensão

A influência da concentração de catalisador na suspensão foi avaliada variando-se a concentração de TiO_2 no meio reacional, mantendo o volume de solução constante em 1 L, concentração inicial de fenol de 50 mg L^{-1} e a vazão de ar de $0,013 \text{ L s}^{-1}$. Os resultados foram analisados através da comparação das constantes experimentais de taxa obtidas para cada concentração. A Figura 3.15 mostra a curva obtida.

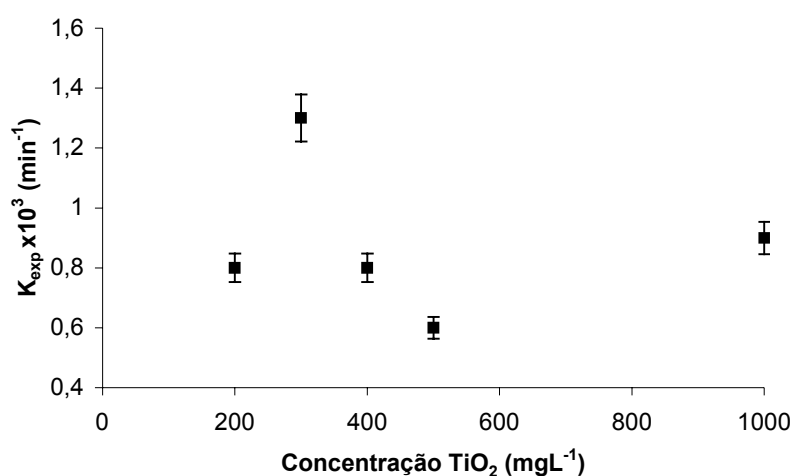


Figura 3.15: Curva da influência da concentração de catalisador em suspensão ($V=1 \text{ L}$, $C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}= 0,013 \text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702 \text{ mW cm}^{-2}$)

Os resultados apresentados na Figura 3.15 revelaram que, para o sistema reacional utilizado neste trabalho, a degradação fotocatalítica do fenol sofre influência da concentração de catalisador presente na suspensão, com um valor ótimo de 300 mg L^{-1} , onde se encontra o valor máximo de constante experimental de taxa de reação ($k_{\text{exp}} = 0,0013 \text{ min}^{-1}$).

Este comportamento pode ser explicado: o aumento da concentração de catalisador gera um aumento na quantidade de partículas irradiadas e, conseqüentemente, na taxa de geração de elétrons livres, até que se alcance uma concentração máxima, onde todas as partículas estejam totalmente iluminadas. O incremento da concentração de catalisador a partir deste ponto aumenta a opacidade do sistema reacional responsável por um maior espalhamento e diminuição da penetração da luz na solução, causando uma queda na eficiência do

processo (CESCONETTO, 2002; INAZAKI & BIDOIA, 2004; GOGATE & PANDIT, 2004).

3.4.3 Influência do volume da mistura reacional

A influência do volume da mistura reacional foi analisada conforme descrito no item 2.4.4. A Figura 3.16 mostra a comparação entre as constantes experimentais obtidas.

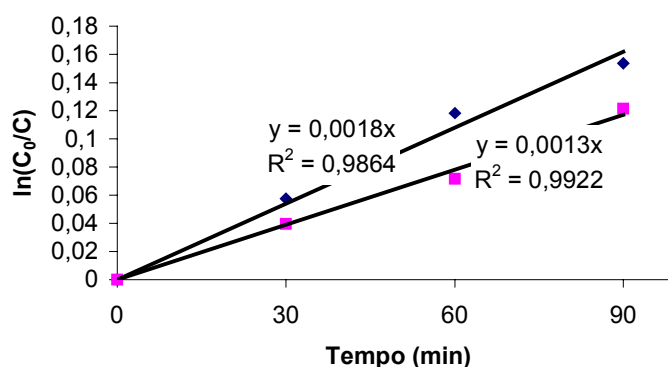


Figura 3.16: Análise da variação do volume reacional (◆ = 0,4 L, ■ = 1 L, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,5$, $v_{\text{ar}} = 0,013 \text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702 \text{ mW cm}^{-2}$)

Os resultados apresentados evidenciam que, com um volume de 0,4 L, a constante experimental de taxa de reação é $0,0018 \text{ min}^{-1}$, sendo superior ao valor observado para a reação à 1 L, de $0,0013 \text{ min}^{-1}$.

Segundo Hugo de Lasa (2005), a taxa de conversão para reações fotocatalíticas pode ser descrita em termos de diversos parâmetros, como: massa de catalisador irradiado (W_{irr}), área externa de catalisador irradiado (A_{irr}) ou através do volume irradiado (V_{irr}). A Equação 3.9 mostra a taxa de conversão fotocatalítica em função do volume irradiado.

$$r_i'' = k_i'' \frac{V_{\text{irr}}}{V} C_i = k_{\text{exp}} C_i \quad (3.9)$$

onde r_i'' é a taxa de conversão do composto i , em $\text{mg}(\text{L min})^{-1}$, k_i'' é a constante aparente, em min^{-1} , C_i é a concentração do composto, em mg L^{-1} V_{irr} é o volume irradiado e V é o volume total do reator, ambos em L.

Dessa forma, os resultados apresentados acompanham a literatura, uma vez que a constante experimental varia de forma inversamente proporcional ao volume total do reator. Cabe salientar que o volume irradiado não variou neste experimento, uma vez que é função da fonte de irradiação, da geometria do reator e da concentração de catalisador, parâmetros mantidos constantes.

Quando se trabalha com um volume de 0,4 L de solução a ser degradada, a soma dos volumes das amostras coletadas durante o experimento se torna significativa e a simplificação de sistema à volume constante deixa de ser válida. Por tal razão optou-se pela utilização do volume de mistura reacional de 1 L.

A constante de taxa de reação foi então obtida utilizando-se os parâmetros ótimos para a degradação de fenol, previamente descritos. A Figura 3.17 mostra a curva de decaimento da concentração adimensional (C/C_0) de fenol e a Figura 3.18, a sua linearização.

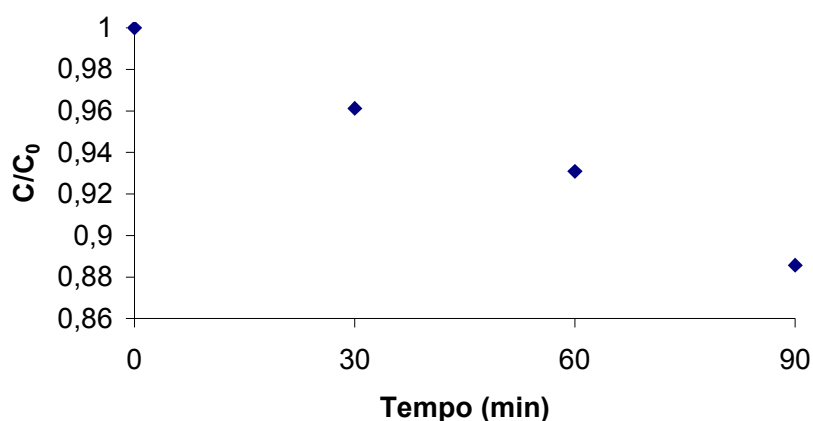


Figura 3.17: Curva de decaimento da concentração (C/C_0) de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L^{-1} , $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L^{-1} , $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s^{-1} , $I_0 = 0,702$ mW cm^{-2})

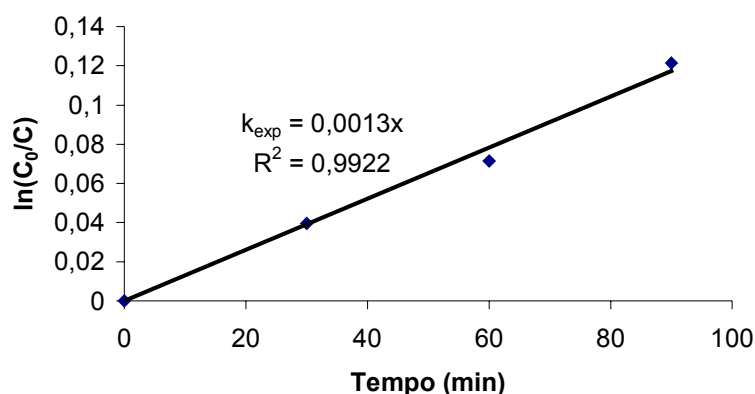


Figura 3.18: Determinação da constante experimental de taxa de reação para o fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

A Figura 3.18 mostra que, para as condições de operação definidas anteriormente, o fenol apresenta uma constante experimental de taxa de reação (k_{exp}) de 0,0013 min⁻¹, com uma correlação de $R^2=0,9922$. A correlação demonstra que, como esperado, a degradação fotocatalítica de fenol segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

3.4.4 Influência da Fonte de Irradiação

Foram realizados ensaios para determinar a influência da fonte de irradiação na degradação fotocatalítica de fenol. Para isso, utilizou-se o mesmo aparato experimental descrito em 2.4 e comparou-se as constantes obtidas, em condições idênticas, com diferentes lâmpadas. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3.3 e a Figura 3.19 mostra o gráfico que compara os resultados das degradações para as diferentes fontes de irradiação.

Tabela 3.3: Comparação entre fontes de irradiação

Fonte	Irradiação no momento do experimento (mW cm ⁻²)	K_{exp} (min ⁻¹)
Lâmpada de Vapor de Mercúrio (HPL-N 125W PHILIPS) modificada	0,702	0,0013
Lâmpada de Luz Negra 28W (ECOLUME)	0,388	0,0009
Lâmpada de Luz Negra 27W (FoxLux)	0,238	0,0006
Lâmpada de Luz Negra 28W (G-Light)	0,200	0,0004

A taxa de reação se relaciona de forma não linear com a intensidade luminosa (I), como pode se visto na Figura 3.19. Esta figura é semelhante àquela apresentada por Herrmann (1999), onde, para baixos valores de incidência a relação é linear e que a medida que a incidência aumenta, a taxa da reação se torna proporcional a $I^{0,5}$ e, finalmente, torna-se independente de I .

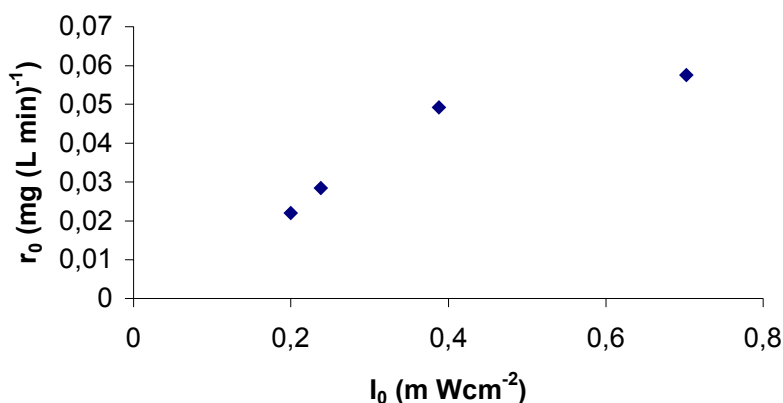


Figura 3.19: Relação entre a taxa inicial e a incidência luminosa ($V=1$ L, $C_0=50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹)

3.4.5 Ensaio de Longa Duração

Um ensaio visando a conversão total do fenol presente em solução foi realizado conforme descrito no item 2.4.5. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 3.20 que mostra o decaimento da concentração de fenol ao longo de 32h de irradiação.

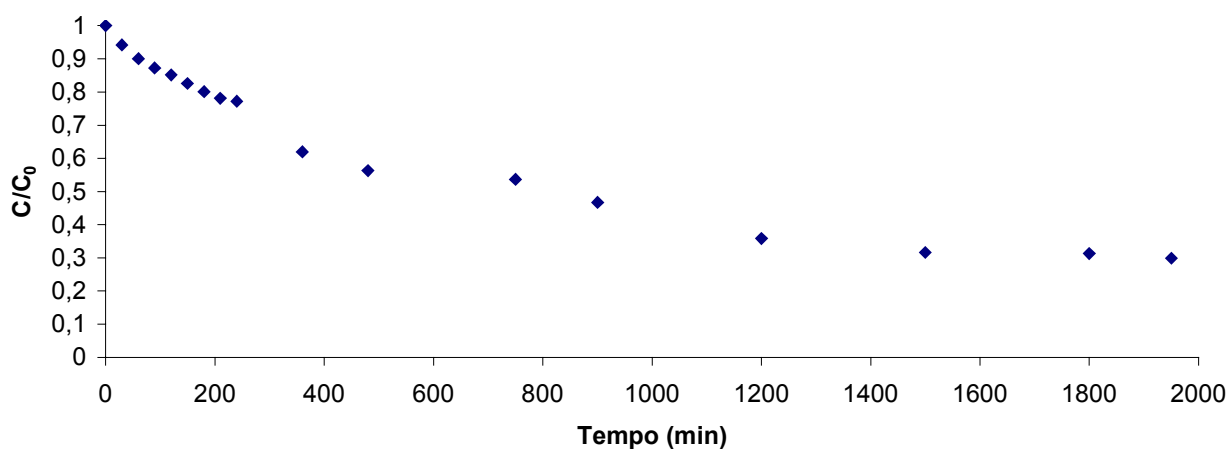


Figura 3.20: Decaimento da concentração de fenol ($V=1$ L, $C_0=50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]=300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I=0,702$ mW cm⁻²).

Este experimento permitiu concluir que o fenol, quando irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio é bastante resistente ao processo de fotocatalise, degradando apenas 70% ao longo de 32 h de irradiação.

3.5 Projeto, Construção e Modelagem do Reator Labirinto

3.5.1 Projeto e construção do reator labirinto

O projeto do Reator Labirinto iniciou com uma investigação dos tipos de lâmpadas existentes no mercado. Definiu-se que:

- i. o reator seria dimensionado com base na descrição de Grzechulska & Morawski (2003) sem, no entanto, copiarem-se suas dimensões;
- ii. o reator seria acondicionado em uma caixa de madeira, hermética, forrada de papel alumínio, de modo a isolá-lo do ambiente externo;
- iii. as lâmpadas de mercúrio não poderiam ser usadas, pois elevariam demasiadamente a temperatura no interior da caixa, o que acabaria por queimá-las;
- iv. as lâmpadas compactas não são adequadas pois, devido à sua geometria, emitiriam radiação preferencialmente para as paredes da caixa e não para a superfície do líquido;
- v. a altura da camada de líquido sobre o catalisador foi definida como sendo cerca de 1 cm, com base nos dados apresentados na literatura (GRZECHULSKA & MORAWSKI, 2003);
- vi. as lâmpadas seriam mantidas à uma altura de 16 cm acima da superfície do líquido, como utilizado no reator slurry. Assim, estabeleceu-se a altura do Reator Labirinto seria de 0,1 m, de modo que um espaço fosse mantido para passagem de ar, garantindo o resfriamento das lâmpadas.

vii. cada lâmpada deveria estar localizada no centro de um “canal” do Labirinto e no último, que seria maior, seriam colocadas duas, garantindo uma boa iluminação na entrada do reator.

Assim sendo, ficou definido que as dimensões do reator deveriam ser compatíveis com as dimensões das lâmpadas ECOLUMÉ ($d= 0,024$ m, $l=0,325$ m), disponíveis no mercado. Logo a largura do reator deveria ser de $0,36$ m e a distância entre as lâmpadas cerca de $0,015$ m, de modo a evitar o superaquecimento das mesmas. O comprimento do reator ficou definido como sendo cerca de $0,60$ m, composto por 12 canais de $0,04$ m cada e um canal de $0,08$ m, havendo a necessidade de se utilizar treze lâmpadas de luz negra tubulares para a sua iluminação.

Assim, o reator foi construído em vidro, com $0,36$ m de largura, $0,1$ m de altura e $0,6$ m de comprimento, conforme descrito no item 2.5.1.

Mangueiras plásticas com diâmetro externo de $0,004$ m e diâmetro interno de $0,003$ m foram coladas na parte interna do reator, de modo a fazer com que ar comprimido fosse borbulhado na solução, mantido à uma pressão de 1 bar. Estas mangueiras foram conectadas em um distribuidor de ar comprimido. O catalisador foi impregnado em treze placas de vidro. A Tabela 3.4 mostra a dimensão de cada placa e a massa de catalisador impregnada.

Tabela 3.4: Dimensão das placas e massa de catalisador impregnada

<i>Placa</i>	<i>Largura (m)</i>	<i>Comprimento (m)</i>	<i>Massa depositada (g)</i>
1	0,072	0,35	2,990
2	0,034	0,35	1,629
3	0,034	0,35	1,363
4	0,034	0,35	1,449
5	0,032	0,35	1,215
6	0,034	0,35	0,889
7	0,034	0,35	1,116
8	0,034	0,35	0,759
9	0,033	0,35	0,872
10	0,033	0,35	1,119
11	0,034	0,35	1,069
12	0,034	0,35	0,940
13	0,034	0,35	0,960

A Figura 3.21 mostra o reator montado já com o correto posicionamento das placas com TiO_2 e as mangueiras.

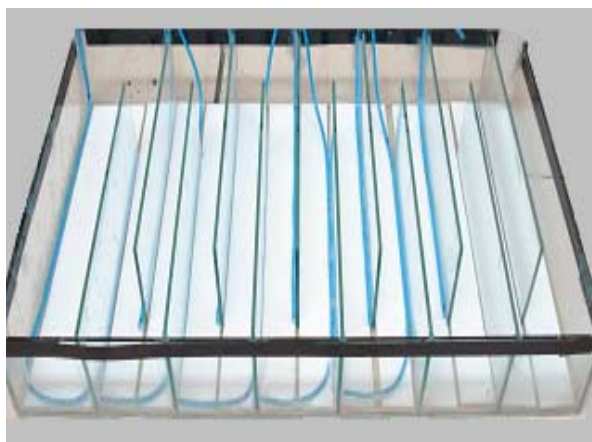


Figura 3.21: Reator labirinto montado

Uma caixa de madeira com 0,78 m de largura, 0,62 m de altura e 0,525 m de profundidade foi construída de modo a acondicionar o reator. As lâmpadas foram fixadas em uma cobertura de madeira com 0,38 m de largura e 0,6 m de comprimento, sendo posicionada no interior da caixa com o auxílio de mãos francesas. A distância entre as lâmpadas e a superfície do líquido foi de 0,16 m. Para evitar o superaquecimento das lâmpadas, dois ventiladores foram posicionados na lateral do reator. A Figura 3.22 mostra o reator com solução circulando e ar sendo borbulhado.

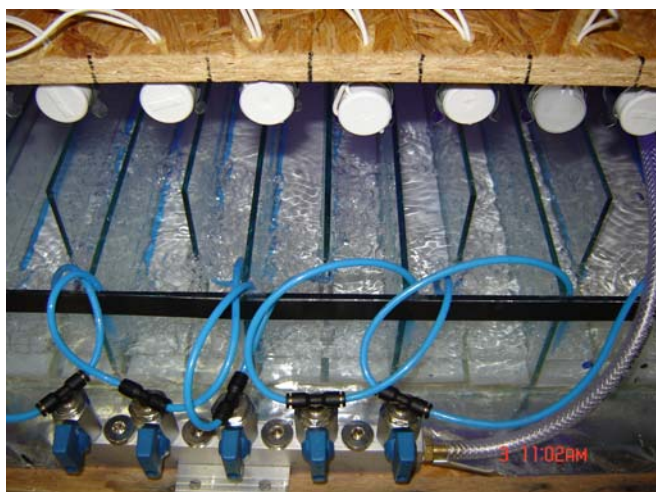


Figura 3.22: Reator Labirinto com solução e borbulhamento de ar

Uma vez construído, viu-se necessário realizar a análise do comportamento da macromistura do reator Labirinto, conforme passa a ser descrito.

3.5.2 Modelagem do Reator Labirinto

Reatores reais podem apresentar desvios em relação à idealidade em decorrência de diversos fatores, tais como: formação de canais, reciclo do fluxo ou por geração de regiões estagnadas ao longo do escoamento, também chamada de zonas mortas. A Figura 3.23 mostra a presença de regiões estagnadas ao longo de um escoamento semelhante ao do Reator Labirinto (Levenspiel, 1974). Assim, a melhor maneira de se caracterizar o escoamento de um reator é através da análise da Distribuição do Tempo de Residência (DTR).

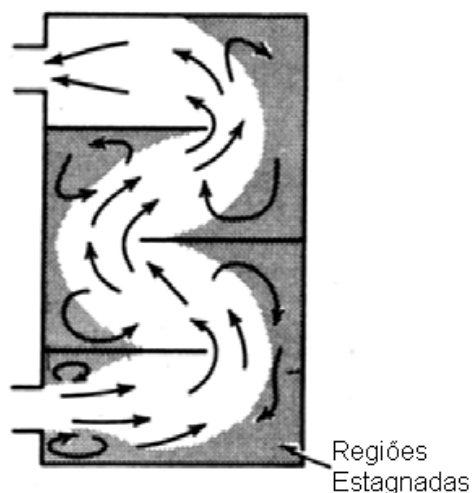


Figura 3.23: Regiões estagnada presentes no escoamento em um Reator Labirinto (Adaptado de Levenspiel, 1974).

3.5.2.1 Ensaios de determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) - Teste de traçador com injeção pulso

Conforme descrito no item 2.5.3, para a determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) do reator labirinto, um teste de traçador com injeção tipo pulso foi feito. Injetou-se, no menor tempo possível, 7 mL de Rodamina B (RB) com uma concentração de 1000 mg L^{-1} , utilizando uma seringa. A vazão de alimentação do reator foi de $1,5 \text{ L min}^{-1}$. As amostras coletadas ao longo do tempo foram analisadas por espectrofotometria, no comprimento de onda de 553 nm. A metodologia de análise e a curva de calibração para obtenção das concentrações de

Rodamina B foram retiradas do trabalho de Soares (2005). A Figura 3.24 mostra a curva $C(t)$ obtida. A análise desta Figura permite concluir que o Reator Labirinto apresenta uma macromistura intermediária, entre aquela típica para um reator ideal contínuo tipo tanque agitado (CSTR) e aquela típica para um reator tubular com escoamento em *plug flow* (PFR).

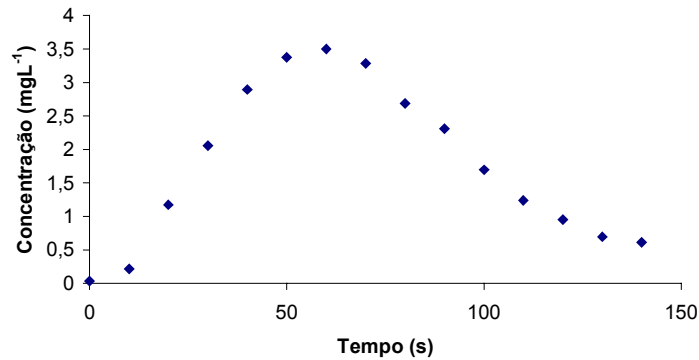


Figura 3.24: Curva $C(t)$ (RB, $V=0,007$ L, $[RB]_0 = 1000$ mg L⁻¹, $v_0=1,5$ L min⁻¹)

A partir da curva $C(t)$, utilizando a Equação 3.10, determina-se os valores da $E(t)$, a chamada função de distribuição do tempo de residência. A Figura 3.25 apresenta a curva $E(t)$ obtida.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (3.10)$$

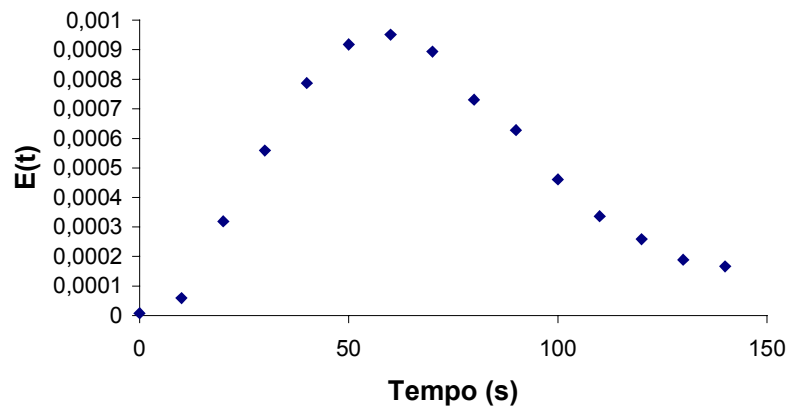


Figura 3.25: Curva $E(t)$ (RB, $V=0,007$ L, $[RB]_0 = 1000$ mg L, $v_0=1,5$ L min⁻¹)

Com os valores de $E(t)$, calcula-se o valor do tempo médio de residência através da Equação 3.11.

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (3.11)$$

As integrais mostradas nestas equações foram resolvidas utilizando a técnica numérica para avaliação de integrais descrita no Apêndice A, Equação A.1.

A Figura 3.26 mostra a curva $tE(t)$ versus t , obtida para este experimento, onde o valor do tempo médio de residência corresponde à área sob a curva.

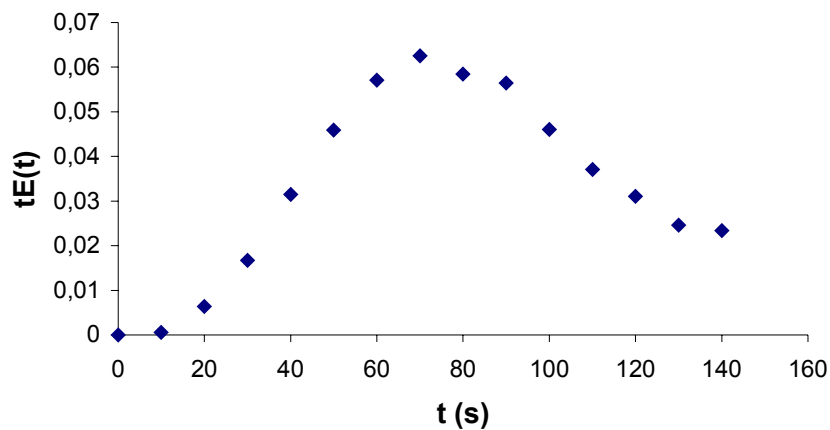


Figura 3.26: Curva $tE(t)$ (RB, $V=0,007$ L, $[RB]_0 = 1000$ mg L⁻¹, $v_0=1,5$ L min⁻¹)

Cabe salientar que toda a discussão precedente se refere a apenas uma passagem da mistura reacional pelo reator. Durante os testes de degradação, a mistura reacional passava várias vezes pelo reator, com a ajuda de uma bomba, como descrito no Capítulo 2 e mostrado na Figura 2.7, aqui replicada. Como as mangueiras, válvulas e rotâmetro não recebem radiação UV, pode-se considerar que a concentração do fluido na saída do reator na passagem (p-1) é a mesma que o alimenta na próxima passagem (p). Assim sendo, o sistema reacional pode ser visto como uma série de reatores Labirinto com tamanho, iluminação, macromistura e vazão volumétrica idênticos, conforme mostrado na Figura 3.27.

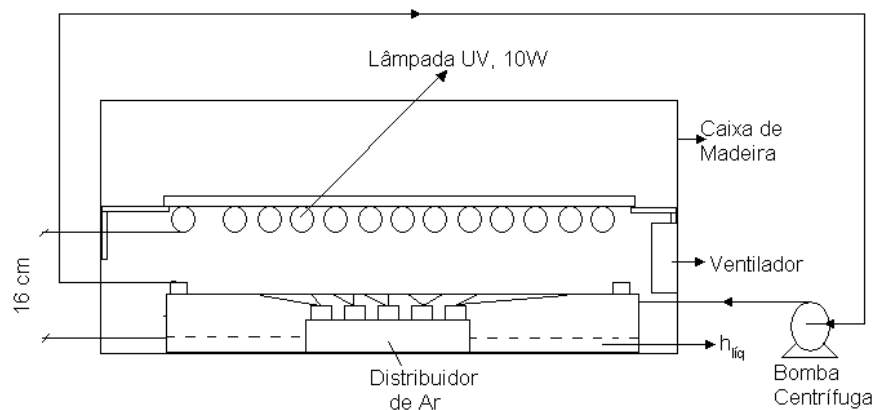


Figura 2.7: Montagem do reator labirinto

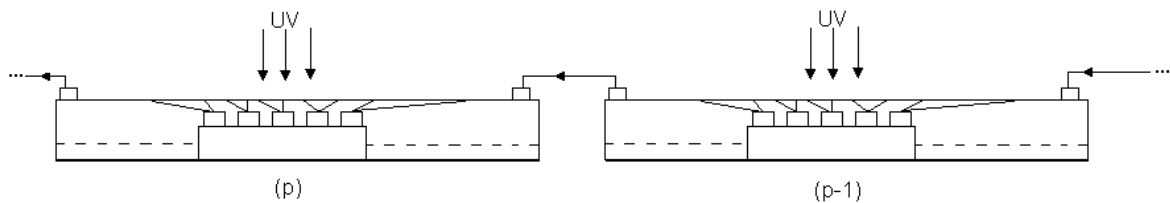


Figura 3.27: Sistema de Labirintos em série

Como o reator Labirinto apresenta uma macromistura intermediária entre os reatores CSTR e PFR, a série de Labirintos também deveria fornecer uma conversão intermediária, entre aquela que seria alcançada por uma série de reatores tubulares e aquela alcançada por uma série de reatores de mistura. A conversão obtida para uma série de reatores PFR, isotérmicos, quando não há variação da massa específica da mistura reacional pode ser calculada pela Equação 3.12. Nestas mesmas condições, a conversão obtida para uma série de reatores CSTR será dada pela Equação 3.13.

$$\tau_{\text{sisPFR}} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_{A_f}) \quad (3.12)$$

onde k é a constante cinética em min^{-1} , τ_{sisPFR} é o tempo espacial da série de PFRs, em min, e X_{A_f} representa a conversão no reator final.

$$\tau_{\text{sisCSTR}} = \frac{j}{k} \left[\left(\frac{C_{A_0}}{C_{A_j}} \right)^{1/j} - 1 \right] \quad (3.13)$$

onde τ_{sisCSTR} é o tempo espacial do sistema de CSTRs em série, em min, k é a constante cinética em min^{-1} , j é o número de CSTRs presentes na série, C_{A_0} representa a concentração inicial (do primeiro reator) e C_{A_j} representa a concentração no j -ésimo reator.

3.6 Ensaios Preliminares à Degradação de Fenol no Reator Labirinto

3.6.1 Determinação da Irradiação das Lâmpadas

Através da metodologia descrita no capítulo anterior, item 2.6.1, viu-se que as treze lâmpadas de luz negra utilizadas no reator labirinto emitem uma irradiação média, medida no centro do reator de $0,940 \text{ mW cm}^{-2}$. O tempo necessário para estabilização da irradiação das mesmas foi de 30 minutos.

3.6.2 Análise da influência da altura da camada de líquido

A análise da influência da altura da camada de líquido foi feita conforme descrito em 2.6.2. A Tabela 3.5 mostra os valores da irradiação obtidos à medida que se aumentava a camada de líquido.

Tabela 3.5: Influência da altura da camada de líquido

Altura (m)	Irradiação (mW cm^{-2})
0	0,985
0,005	0,949
0,01	0,950
0,015	0,949
0,02	0,940

Os resultados apresentados na Tabela 3.5 mostram que o aumento da altura da camada de líquido não acarreta perdas significativas na irradiação, sendo que a

perda máxima é de cerca de 5%, para 0,02 m de camada de líquido, sendo esta, então, a altura da camada que foi utilizada nos ensaios de degradação de fenol.

3.6.3 Degradação de Fenol no Reator Labirinto

A degradação de fenol no reator labirinto foi realizada por 3 horas com concentração inicial de fenol de 50 mgL^{-1} . A irradiação incidente no reator foi medida por um radiômetro, sendo de $0,940 \text{ mWcm}^{-2}$. As conversões obtidas ao longo do tempo de degradação, para cada uma das vazões utilizadas, estão apresentadas na Tabela 3.6, juntamente com as suas constantes cinéticas aparentes. A construção desta Tabela foi feita usando-se a cinética determinada no reator slurry: pseudoprimeira ordem.

Na Tabela 3.6 observa-se que as constantes cinéticas previstas usando-se um modelo adequado para uma série de reatores tipo PFR (k_{PFR}) e para reatores tipo CSTR em série (k_{CSTR}) são muito próximas, o que era esperado por se tratar de uma reação de pseudoprimeira ordem. Além disso, embora ainda seja adequado fazer uma média aritmética entre os valores encontrados para as constantes cinéticas, observa-se que as mesmas são decrescentes, evidenciando a desativação do catalisador.

Segundo Fogler, quando se utilizam taxas volumétricas muito baixas, a espessura da camada limite de transferência de massa é grande e a reação é limitada pela difusão. À medida que se aumenta a taxa volumétrica, a espessura da camada limite diminui e a etapa limitante passa a ser a reação. Sabendo-se que os resultados que podem ser vistos na Tabela 3.6 apresentam um desvio absoluto de até 10%, conclui-se que a constante cinética aparente varia pouco quando dobra a velocidade do fluido podendo-se, assim, negligenciar os efeitos de transferência de massa. Deste modo, a constante cinética aparente para a degradação do fenol em um Reator Labirinto (k_L) foi tomada como $5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Tabela 3.6: Conversão obtida na degradação de fenol no reator labirinto ($C_0 = 50\text{mg L}^{-1}$)

<i>Vazão = 1,5 Lmin⁻¹</i>						
<i>V labirinto (m³) = 0,00432; vo (m³min⁻¹) = 0,0015; τ (min) = 2,88</i>						
<i>Tempo (min)</i>	<i>X_{fenol} (%)</i>	<i>n passes</i>	<i>V tot (m³)</i>	<i>τ tot min</i>	<i>k pfr (min⁻¹)</i>	<i>k cstr (min⁻¹)</i>
0	0	0	0	0		
60	3,6	20,8	0,09	60	0,000611	0,000622
120	6,17	41,7	0,18	120	0,000531	0,000548
180	6,81	62,5	0,27	180	0,000392	0,000406
240	9,9	83,3	0,36	240	0,000434	0,000458
300	11,61	104	0,45	300	0,000411	0,000438
			k medio (min ⁻¹)		0,000476	0,000494
			k medio (min ⁻¹)		0,000485	
<i>Vazão = 3 Lmin⁻¹</i>						
<i>V labirinto (m³) = 0,00432; vo (m³min⁻¹) = 0,003; τ (min) = 1,44</i>						
<i>Tempo (min)</i>	<i>X_{fenol} (%)</i>	<i>n passes</i>	<i>V tot (m³)</i>	<i>τ tot min</i>	<i>k pfr (min⁻¹)</i>	<i>k cstr (min⁻¹)</i>
0	0	0	0	0		
60	3,85	41,7	0,18	60	0,000654	0,000667
120	6,3	83,3	0,36	120	0,000542	0,00056
180	8,85	125	0,54	180	0,000515	0,000539
			k médio (min ⁻¹)		0,00057	0,000589
			k médio (min ⁻¹)		0,000580	

Portanto, a constante cinética determinada utilizando-se um reator slurry (k_s) é, aproximadamente, 2,6 vezes maior que a constante observada no Labirinto (k_L). A diferença entre estas constantes foi atribuída, principalmente, à significativa desativação observada no catalisador fixado ao fundo do reator Labirinto.

Os ensaios revelaram que a degradação¹ do fenol gera uma substância que se deposita na superfície do catalisador quando este está fixado ao fundo do Labirinto, deixando-a com a coloração marrom. As Figuras 3.28 (a) e (b) mostram, respectivamente, as placas de catalisador frescas e com 46,5 horas de uso. Cabe

¹ Na coleção “Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias” organizada por Marcus von Sperling (1997, DESA, UFMG), volume 5, pág. 162, usa-se o termo “Tempo de Detenção Hidráulica” como sendo a razão entre o volume total do reator (m^3) e a vazão em (m^3d^{-1}), ou seja, com o mesmo sentido do τ utilizado neste trabalho.

salientar que no reator Slurry, devido à agitação das partículas, não se observou este tipo de depósito. Além disso, outros autores (GRZECHULSKA & MORAWSKI, 2003; INAZAKI & BIDOIA, 2004) relataram o depósito de uma substância escura na superfície do catalisador durante a degradação fotocatalítica do fenol.

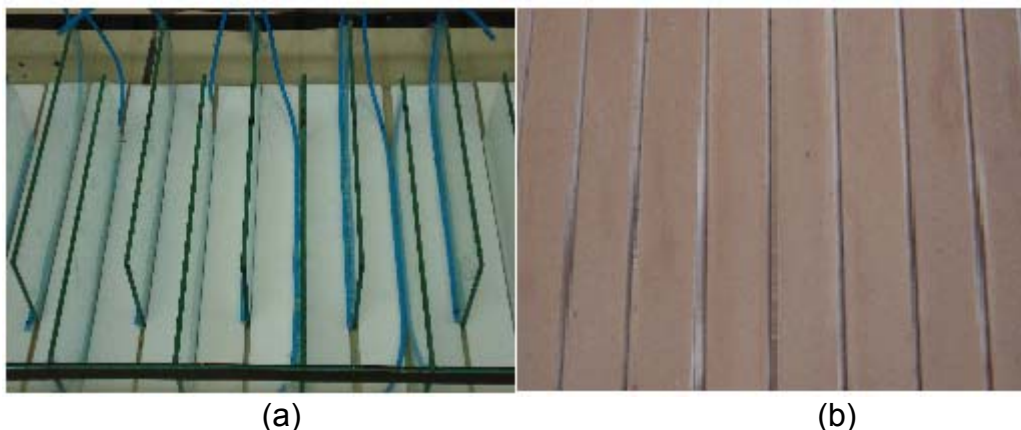


Figura 3.28: (a) TiO_2 fresco (b) TiO_2 após 46,5 horas de irradiação (Reator Labirinto)

Na continuidade deste trabalho foi investigada a desativação do catalisador, quando este está fixado em placas, submetido a um fluxo de líquido paralelo a superfície da placa, e a uma irradiação de $0,702 \text{ mWcm}^{-2}$. Os resultados destes experimentos podem ser vistos na Tabela 3.7. Observa-se que a atividade do catalisador diminui consideravelmente ao longo do tempo de irradiação. A atividade do catalisador atinge 22% da atividade inicial em 15h de operação. A mudança na coloração da superfície do catalisador pôde ser percebida logo após os primeiros ensaios. Além disso, observa-se que a constante cinética obtida no reator Slurry ($0,0013 \text{ min}^{-1}$) é comparável àquelas obtidas quando a placa de catalisador está relativamente nova.

Cabe salientar que, como já discutido, os níveis de irradiação empregados em todos os experimentos encontram-se na região onde a velocidade da reação é independente da irradiação incidente. Quando se trabalha nesta região, e na ausência de desativação de catalisador por depósito na superfície, o reator Slurry pode ser usado para prever a velocidade da reação química no reator Labirinto. Nas situações em que houver este tipo de desativação, recomenda-se que se realizem ensaios cinéticos com o catalisador já imobilizado.

Além disso, o reator Labirinto, por operar com taxas volumétricas baixas, não é adequado para se realizar a fotodegradação de substâncias que formem intermediários que se depositam na superfície do catalisador, como descobriu-se ser o caso do fenol.

Tabela 3.7: Conversões obtidas para a degradação do fenol ($C_0 = 50\text{mgL}^{-1}$, $V=0,2\text{ L}$, $I_0 = 0,702\text{mW cm}^{-2}$)

<i>N° Ensaio</i>	<i>Tempo de irradiação (h)</i>	<i>X (t=180 min)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>Atividade</i>
1	3h	22,1%	0,0023	1,00
2	6h	21%	0,0015	0,65
4	9h	16,8%	0,0012	0,52
6	12h	11,23%	0,0009	0,39
7	15h	9,7%	0,0005	0,22

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho, foi realizado o estudo da cinética das degradações fotocatalíticas de benzeno e de fenol, em solução aquosa. Empregou-se um reator Slurry em bateladas, tendo como fonte de irradiação lâmpadas compactas de luz negra e vapor de mercúrio. O catalisador utilizado foi TiO_2 P25 (Degussa). Na seqüência foi projetado e montado um reator fotocatalítico tipo Labirinto, o qual foi empregado para degradar fenol.

Os ensaios mostraram que a transferência de massa de benzeno para o ar é um processo importante e interfere nos resultados, chegando a impedir a reprodutibilidade dos experimentos. Observou-se, também, que o principal produto da degradação do benzeno é o fenol.

Quanto à degradação fotocatalítica de fenol, observou-se que este segue uma cinética de pseudoprimeira ordem, com uma constante aparente de $0,0013 \text{ min}^{-1}$, no reator Slurry, com 1L de mistura reacional. Além disso, a análise das variáveis de processo mostrou que as influências da evaporação e da fotólise podem ser desprezadas, que o fenol adsorve levemente na superfície do catalisador e um tempo mínimo de 45 min “no escuro” deve preceder os ensaios de degradação.

Na seqüência, um reator contínuo do tipo labirinto foi projetado, construído e utilizado para a degradação fotocatalítica de fenol. O catalisador (TiO_2 P25 Degussa) foi imobilizado em placas de vidro, as quais compõem o fundo do reator, e como fonte de irradiação foram utilizadas lâmpadas tubulares de luz negra. Observou-se que:

- o reator Labirinto apresenta uma Distribuição de Tempo de Residência intermediária entre os reatores ideais tipo tanque agitado (CSTR) e tubular (PFR);

- o líquido que circula no reator pode atingir uma altura de até 0,02 m sem que ocorra uma variação significativa da irradiação incidente na superfície do catalisador;

- nas condições em que foram realizados os experimentos, não foi evidenciada influência significativa da transferência de massa na taxa da reação fotocatalítica;

- quando a reação de degradação fotocatalítica de fenol é conduzida em um reator Labirinto, ocorre a desativação do catalisador pela deposição de uma substância não identificada na sua superfície; o mesmo não foi observado no reator Slurry. Além disso, há perda de 78% da atividade inicial do catalisador em 15h;

- quando se trabalha na região onde a velocidade da reação é independente da irradiação incidente, e na ausência de desativação de catalisador por depósito na superfície, o reator Slurry pode ser usado para prever a velocidade da reação química no reator Labirinto. Nas situações em que houver este tipo de desativação, recomenda-se que se realizem ensaios cinéticos com o catalisador já imobilizado;

- o reator Labirinto, por operar com taxas volumétricas baixas, não é adequado para se realizar a fotodegradação de substâncias que formem intermediários que se depositam na superfície do catalisador, como verificou-se ser o caso do fenol.

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se que sejam realizados ensaios usando a Rodamina B no reator Labirinto. A metodologia necessária já foi desenvolvida no LARET- UFRGS tanto para TiO_2 (P25 Degussa) em suspensão como para este catalisador imobilizado em placas de vidro. Os resultados destes experimentos permitirão, então, o dimensionamento de um reator Labirinto em escala industrial, assim como uma análise de viabilidade econômica para este reator.

Referências Bibliográficas

- ALEXIADIS, A.; MAZZARINO, I. **Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors**. Chemical Engineering and Processing, 44, p.453–459, 2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20. ed. ,1998.**
- ANDREOZZI, Roberto. et al. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today, 53, p. 51–59, 1999.
- BISPO JÚNIOR, Nilson José de Oliveira. **Estudo Cinético e Modelagem de um Reator Fotocatalítico Anular com TiO₂ Imobilizado**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- BRASKEM. **FISPQ** – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico : Benzeno. Rev.3, 2005. Disponível em: <http://www2.braskem.com.br/upload/FISPQ_Benzeno_rev03.pdf>. Acesso em: Dez/2006.
- CARCINOGENIC Risk In Occupational Settings (CRIOS): **Benzene**. 2005. Disponível em: <<http://cdfc00.rug.ac.be/healthrisk/Benzene/toxicology.htm>> Acesso em: Out/2005.
- CESCONETTO NETO, Gercino. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. Florianópolis: UFSC, 2002. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- CHEN, Dingwang; RAY, Ajay. K. **Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂**. Applied Catalysis B: Environmental, 23, p.143–157, 1999.

- CHEN, Jian; EBERLEIN, Lela; LANGFORD, Cooper. H. **Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, p.183–189, 2002.
- CHUN, Hu; YIZHONG, Wang; HONGXIAO, Tang. **Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis**. Chemosphere, 41, p.1205-1209, 2000.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução 357/2005** – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes e outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: Out/2005.
- CRITTENDEN, John. C. et al. **Decontamination of water using adsorption and photocatalysis**. Water Research. v. 31, 3, p.411-418, 1997.
- DEZZOTTI, Márcia. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos**. Apostila. Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2003.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Benzene**. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em : Mar/2006.
- ESPLUGAS, Santiago. et al. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water Research, 36, p.1034-1042, 2002.
- FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Traduzido por Flávio Faria de Moraes e Luismar Marques Porto. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- FUNDAÇÃO Nacional da Saúde (FUNASA). **Portaria Ministerial 518/2004**– Procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf Acesso em: Maio/2007.
- GIMENO, Olga. et al. **Phenol and substituted phenols AOPs remediation**. Journal of Hazardous Materials, B119, p.99–108, 2005.
- GOBATO, Elaine; LANÇAS, Fernando. **Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água**. Química Nova, v. 24, 2, p.176-179, 2001.

- GOGATE, Parag, PANDIT, Aniruddha. ***A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.*** Advances in Environmental Research, 8, p.501–551, 2004.
- GOGATE, Parag, PANDIT, Aniruddha. ***A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.*** Advances in Environmental Research, 8, p.553-597, 2004.
- GRZECHULSKA, Joanna; MORAWSKI, Antoni. Waldemar. ***Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO₂ bed for removal of phenol from water.*** Applied Catalysis B: Environmental, 46, p.415–419, 2003.
- HADJ SALAH, N. et al. ***Study of photocatalytic degradation of phenol.*** Desalination, 166, p.347-354, 2004.
- HERRMANN, Jean-Marie. ***Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.*** Topics in Catalysis, v. 34, p.49-65, 2005.
- HOFFMANN, Michael R. et al. ***Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.*** Chem. Rev., p.69-96, 2005.
- INCROPERA, Frank P.; DEWITT, David P. ***Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa.*** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- KANKI, Tatsuo. et al. ***Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO₂-coated ceramic particles.*** Chemical Engineering Journal, 108, p.155–160, 2005.
- KATAOKA, Sho. ***Applications of Photocatalytic Oxidation using TiO₂.*** Madison: University of Wisconsin. Tese de doutorado parcial em Química Ambiental e Tecnologia. University of Wisconsin, 2003.
- KONSTANTINOU, Ioannis; ALBANIS, Triantafyllos. ***Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways.*** Applied Catalysis B: Environmental 42, p.319–335, 2003.
- KRÝSA, Josef. et al. ***Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer: Roles of adsorption processes and mechanistic complexity.*** Applied Catalysis B: Environmental, 64, p.290–301, 2006.
- KUMARA, G. R. R. A. et al. ***Continuous flow photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO₂.*** Solar Energy Materials & Solar Cells, 58, p.167-171, 1999.

- LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. Volume 2 – Cálculo de Reatores. Traduzido por: Pedro Maurício Buchler. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1980.
- LASA, Hugo de; SERRANO, Benito, SALAICES, Miguel. **Photocatalytic Reaction Engineering**. Nova York: Springer Science + Business, 2005.
- LATHASREE, S. et al. **Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 223, p.101–105, 2004.
- LING, Chin Mei; MOHAMED Abdul Rahman; BHATIA, Subhash. **Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream**. Chemosphere, 57, p.547–554, 2004.
- LUTTREL, William. **Toxic tips: Phenol**. Chemical Health & Safety, p.20-21, 2003.
- MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. **Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno**. Química Nova, v. 28, 2, p.264-273, 2005.
- MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely Maria Vegas. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. 2.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1993.
- MOZIA, Sylwia; TOMASZEWSKA, Maria; MORAWSKI, Antoni. **Decomposition of nonionic surfactant in a labyrinth flow photoreactor with immobilized TiO₂ bed**. Applied Catalysis B: Environmental, 59, p.155–160, 2005.
- NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. J. **Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, 21, 1, p.69-72, 1998.
- OLIVEIRA, Luiz Carlos. et al. **Análise de BTX em água usando microextração em fase sólida (HS-MEFS) e CG-DIC**. In: 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2000, Poços de Caldas. Resumo. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0587-1/index.html>>. Acesso em: Out/05.
- OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air**. Germany: Wiley-VCH, 2003.
- PARK, Hyunwoong; CHOI, Wonyong. **Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates**. Catalysis Today, 101, p.291–297, 2005.

- PAREEK, Vishnu. ***Light Intensity Distribution in a Dual-Lamp Photoreactor.*** Internation Journal of Chemical Reactor Engineering, v.3, A56, 2005.
- PEIRÓ, Ana. et al. ***TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds.*** Applied Catalysis B: Environmental, 30, p.359–373, 2001.
- PIRKANNIEMI, Kari; SILLANPÄÄ, Mika. ***Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review.*** Chemosphere, 48, p.1047-1060, 2002.
- REIS, Jorge Queiroz dos. ***Substâncias Químicas: Benzeno,*** 1996. Disponível em: <<http://www.geocities.com/jorgereis1/benzeno.html>>. Acesso em: Out/2005.
- RODRIGUES, Melissa Machado et al. ***Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro.*** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14, 2007, Porto de Galinhas. *In Press.*
- SALAIQUES, Miguel. ***Photocatalysis in Slurry Reactors: Radiation Transmission and Kinetics Modeling.*** University of Western Ontario, 2002. Tese de Doutorado. Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, Ontario, 2002.
- SALAIQUES, Miguel; SERRANO, Benito; Lasa, Hugo de. ***Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors.*** Chemical Engineering Science, 59, p.3-15, 2004.
- SANTOS, Valquíria Claret dos; KONDO, Márcia Matiko. ***Imobilização de TiO₂ em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol.*** Química Nova, v. 29, 2, p.251-255, 2006.
- SOARES, Edilberto Toscani. ***Degradação Fotocatalítica de corantes têxteis.*** Porto Alegre: UFRGS, 2005. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- SOBCZYŃSKI, Andrzej; DUCZMAL, Łukasz; ZMUDZIŃSKI, Wojciech. ***Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism.*** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213, p.225–230, 2004.
- SNIDER, Robert. ***Overview of the Toxicology of Benzene.*** Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 61, p.339-346, 2000.

- TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático v.3. Campinas: UNICAMP, 2004.
- TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes. et al. **Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Química Nova, v. 27, 3, p.441-446, 2004.
- TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes. et al. **Treatment of gasoline-contaminated wastewater by advanced oxidation processes**. Journal of Hazardous Materials, B126, p.86–90, 2005.
- TOYODA, Atsushi. et al. **Degradation of phenol in aqueous solution by TiO₂ photocatalyst coated rotating-drum reactor**. Journal of Chemical Engineering of Japan, 33, 1, p.188-191, 2000.
- TOYODA, Atsushi. et al. **Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solutions by a TiO₂-coated rotating drum reactor using solar light**. Solar Energy, 70, 4, p.331–337, 2001.
- TUPRAKAI, Seree; LIENGCHARERNSIT, Winai. **Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium**. Journal of Hazardous Materials, B124, p.53–58, 2005.
- VALENTE, Antonio Luiz Pires. et al. **Análise Quantitativa por cromatografia**. Universidade Federal de Campinas. Outubro, 2003. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/aqpc_5/aqpc_5.htm> Acesso em: Jan/2007.
- VILLASEÑOR, Jorge. et al. **Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts**. Catalysis Today, 76, p.121–131, 2002.
- ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂**. Química Nova, v.21, 3, p.319-325, 1998.
- WANG, Zhengpeng. et al. **Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources**. Applied Catalysis B: Environmental, 57, p.223-231, 2005.
- WORLD Health Organization. Internacional Programme on Chemical Safety (IPCS). **Environmental Health Criteria 150**. Geneva (1993). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc150.htm>> Acesso em: Out/2005

WORLD Health Organization. Internacional Programme on Chemical Safety (IPCS). ***Environmental Health Criteria: 161: Phenol***. Geneva (1994). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc161.htm>>. Acesso em: Março/2006.

WORLD Health Organization. Internacional Programme on Chemical Safety (IPCS). ***Phenol Health and Safety Guide nº 88***. Geneva (1994). Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg88_e.htm>. Acesso em: Março/2006.

WORLD Health Organization. Internacional Programme on Chemical Safety (IPCS). ***Poisons Information Monograph 412. Chemical: Phenol***. (1999) Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim412.htm>>. Acesso em: Março/2006.

Apêndice A

A.1 Ensaios preliminares à degradação fotocatalítica de benzeno

Tabela A.1: Dados para a curva de calibração cromatográfica para o benzeno

<i>C Benzeno (mg L⁻¹)</i>	<i>Área</i>	<i>C Benzeno (mg L⁻¹)</i>	<i>Área</i>
50	8711,11	25	2583,35
50	8801,92	25	2483,51
50	8788,06	25	2611,25
50	8672,06	15	1904,05
50	8730,13	15	1997,2
35	5075,14	15	1936,11
35	5075,87	5	679,81
35	5208,63	5	639,82
35	4842,21	5	675,95
35	5024,86	1	141,15
25	2558,85	1	140,87
		1	144,38

Tabela A.2: Dados para os testes de evaporação (V=1L, T= 25°C)

<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo</i>	<i>Área</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo</i>	<i>Área</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/C₀</i>
0	1438,008	12,68918	1	0	1443,625	12,74487	1
30	1065,558	8,996803	0,709013	30	1082,07	9,160504	0,71876
60	935,405	7,706503	0,607329	60	999,1667	8,338621	0,654273
90	734,412	5,713909	0,450298	90	902,136	7,376683	0,578796
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 4</i>			
<i>Tempo</i>	<i>Área</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>Tempo</i>	<i>Área</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/C₀</i>
0	1457,58	12,88322	1	0	1495,235	13,25652	1
30	1194,64	10,27649	0,797665	30	1136,903	9,704099	0,732025
60	1158,217	9,915403	0,769637	60	1052,54	8,867751	0,668935
90	984,7022	8,105225	0,626117	90	872,6167	7,084026	0,524281

MÉDIA						
		Tempo	C/C ₀	Erro (%)		
		0	1	0		
		30	0,739366	5,409242		
		60	0,675043	10,12053		
		90	0,549898	14,25339		

A.2 Experimentos de degradação fotocatalítica de benzeno

Tabela A.3: Degradação fotocatalítica de benzeno (V=1L, T= 25°C, [TiO₂] = 300 mg L⁻¹)

Experimento 1				Experimento 2			
Tempo (min)	Área	C (mg L ⁻¹)	C/C ₀	Tempo (min)	Área	C (mg L ⁻¹)	C/C ₀
0	1365,325	11,96862	1	0	1052,115	8,863537	1
30	730,365	5,673788	0,474055	30	735,49	5,724596	0,645859
60	374,4	2,14484	0,179205	60	427,72	2,673441	0,301622
90	223,795	0,65178	0,054457	90	285,4333	1,262847	0,142477
Experimento 3				Experimento 4			
Tempo (min)	Área	C (mg L ⁻¹)	C/C ₀	Tempo (min)	Área	C (mg L ⁻¹)	C/C ₀
0	1330,093	11,61935	1	0	1703,845	15,32463	1
30	841,225	6,772826	0,582892	30	890,095	7,257311	0,473572
60	644,49	4,822445	0,415036	60	624,545	4,624715	0,301783
90	426,895	2,665262	0,229381	90	416,43	2,561515	0,16715
Experimento 5				Experimento 6			
Tempo (min)	Área	C (mg L ⁻¹)	C/C ₀	Tempo (min)	Área	C (mg L ⁻¹)	C/C ₀
0	1436,817	12,67737	1	0	890,265	7,258997	1
30	742,47	5,793794	0,457018	30	460,605	2,999455	0,413205
60	694,4525	5,31776	0,419469	60	201,4267	0,430025	0,05924
90	510,4267	3,493374	0,27556	90	187,38	0,29077	0,040057

Tabela A.4: Curva de formação de intermediários fenólicos

Tempo (min)	Área Benzeno	Concentração Benzeno	Área Fenol	Concentração Fenol
0	1436,8166	12,6773	0	0
30	742,47	5,7937	0	0
60	677,568	5,3588	21,82	4,8276
90	510,426	3,7209	28,67	5,2267

A.3 Ensaios preliminares à degradação fotocatalítica de fenol

Tabela A.5: Dados da curva de calibração espectrofotométrica para o fenol

Concentração (mg L^{-1})	Absorbância
1	0,1314
2	0,2608
3	0,3921
4	0,5256
5	0,6607

Tabela A.6: Dados da análise das perdas por evaporação

SEM AR							
Lâmpada VM				Lâmpada VM			
Tempo (min)	Abs	C (mg L^{-1})	C/Co	Tempo	Abs	C (mg L^{-1})	C/Co
0	0,6191	47,014	1	0	0,7071	53,665	1
30	0,6337	48,117	1,023	30	0,6902	52,388	0,976
60	0,6181	46,938	0,998	60	0,6912	52,464	0,977
90	0,6301	47,845	1,017	90	0,6993	53,076	0,989
Ar=0,002 L s ⁻¹				Ar=0,013 L s ⁻¹			
Lâmpada VM				Lâmpada VM			
Tempo (min)	Abs	C (mg L^{-1})	C/Co	Tempo (min)	Abs	C (mg L^{-1})	C/Co
0	0,6911	52,456	1	0	0,7791	59,108	1
30	0,6889	52,290	0,996	30	0,7653	58,065	0,982
60	0,7093	53,832	1,026	60	0,7605	57,702	0,976
90	0,6838	51,904	0,989	90	0,7659	58,110	0,983
MÉDIA							
Lâmpada VM							
Tempo (min)	Média (C/C ₀)			Erro (%)			
0	1			0			
30	0,99471			2,11			
60	0,99461			2,35			
90	0,99483			1,56			

Tabela A.7: Dados da análise da variação da concentração por adsorção ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹)

$Ar=0,013$ L s ⁻¹									
Lâmpada VM									
Tempo (min)	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3		
	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co
0	0,6858	52,055	1	0,6792	51,557	1	0,6798	51,602	1
15	0,6437	48,873	0,938	0,6521	49,508	0,960	0,6606	50,151	0,971
30	0,6012	45,661	0,877	0,6021	45,729	0,886	0,7107	53,938	1,045
45	0,6342	48,155	0,925	0,6301	47,845	0,928	0,6621	50,264	0,974
60	0,618	46,931	0,901	0,6182	46,946	0,910	0,6586	50	0,968
75	0,6331	48,072	0,923	0,6296	47,808	0,927	0,683	51,844	1,004
MÉDIA									
			Tempo (min)	C/Co médio	Erro (%)				
			0	1	0				
			15	0,957	1,75				
			30	0,936	10,07				
			45	0,942	2,91				
			60	0,927	3,94				
			75	0,951	4,81				

Tabela A.8: Dados para análise dos ensaios de fotólise direta ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

$Ar = 0,013$ L s ⁻¹							
Lâmpada VM				Lâmpada VM			
Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co
0	0,6289	47,755	1	0	0,5614	42,653	1
30	0,6016	45,691	0,956	30	0,5969	45,336	1,062
60	0,5848	44,421	0,930	60	0,5725	43,492	1,019
90	0,6008	45,631	0,955	90	0,5876	44,633	1,046
120	0,6277	47,664	0,998	120	0,5304	40,309	0,945
150	0,6123	46,500	0,973	150	0,6164	46,810	1,097
180	0,6833	51,866	1,086	180	0,5853	44,459	1,042
210	0,5912	44,905	0,940	210	0,6307	47,891	1,122
240	0,7022	53,295	1,116	240	0,6044	45,903	1,076
$Ar = 0,013$ L s ⁻¹							
Lâmpada VM				MÉDIA			
Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Tempo (min)	C/Co médio	Erro (%)	
0	0,5742	43,620	1	0	1	0	
30	0,6245	47,422	1,087	30	1,035	6,695	
60	0,6486	49,244	1,128	60	1,026	9,697	
90	0,6711	50,944	1,167	90	1,056	10,084	
120	0,6441	48,904	1,121	120	1,021	8,842	
150	0,6952	52,766	1,209	150	1,093	10,791	
180	0,6663	50,582	1,159	180	1,096	5,405	
210	0,6488	49,259	1,129	210	1,064	10,080	
240	0,6452	48,987	1,123	240	1,105	2,285	

A.4 Degradação fotocatalítica de fenol no reator slurry

Influência da concentração de catalisador em suspensão

Tabela A.9: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1$ mL, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 200$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

$Ar=0,013$ L s ⁻¹							
Lâmpada VM				Lâmpada VM			
Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co
0	0,6282	47,70219	1	0	0,6357	48,26909	1
30	0,6276	47,65684	0,999049	30	0,6146	46,67423	0,966959
60	0,6229	47,30159	0,991602	60	0,6098	46,31141	0,959443
90	0,6089	46,24339	0,969418	90	0,6016	45,69161	0,946602
$Ar=0,013$ L s ⁻¹							
Lâmpada VM				Lâmpada VM			
Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co
0	0,6452	48,98715	1	0	0,5172	39,31217	1
30	0,5837	44,33862	0,905107	30	0,5135	39,0325	0,992886
60	0,5724	43,4845	0,887672	60	0,4956	37,67952	0,95847
90	0,5625	42,73621	0,872396	90	0,4919	37,39985	0,951356
MÉDIA							
		Tempo (min)	C/C ₀ médio	Erro (%)	Ln(C ₀ /C)	k_{exp} (min ⁻¹)	
		0	1	0	0	0,0008	
		30	0,966	4,442	0,034		
		60	0,949	4,621	0,052		
		90	0,934	4,582	0,067		

Tabela A.10: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 400$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

$Ar=0,013$ L s ⁻¹											
Lâmpada VM				Lâmpada VM				Lâmpada VM			
Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co	Tempo (min)	Abs	C (mg L ⁻¹)	C/Co
0	0,6517	49,478	1	0	0,6571	49,886	1	0	0,6564	49,833	1
30	0,6447	48,949	0,989	30	0,6412	48,684	0,975	30	0,6325	48,027	0,963
60	0,6243	47,407	0,958	60	0,6408	48,654	0,975	60	0,6101	46,334	0,929
90	0,6195	47,044	0,950	90	0,612	46,477	0,931	90	0,6008	45,631	0,915
MÉDIA											
			Tempo (min)	C/C ₀ médio	Erro (%)	Ln(C ₀ /C)	K_{exp} (min ⁻¹)				
			0	1	0	0	0,0008				
			30	0,976	1,309	0,023					
			60	0,954	2,409	0,046					
			90	0,932	1,886	0,069					

Tabela A.11: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 500$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

<i>Ar=0,013 L s⁻¹</i>											
<i>Lâmpada VM C₀= 50 mg L⁻¹</i>				<i>Lâmpada VM C₀= 50 mg L⁻¹</i>				<i>Lâmpada VM C₀= 50 mg L⁻¹</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>
0	0,6296	47,808	1	0	0,6193	47,029	1	0	0,6249	47,452	1
30	0,6237	47,362	0,990	30	0,6113	46,424	0,987	30	0,6221	47,241	0,995
60	0,6079	46,167	0,965	60	0,5911	44,897	0,954	60	0,611	46,402	0,977
90	0,6032	45,812	0,958	90	0,5794	44,013	0,935	90	0,5889	44,731	0,942
<i>MÉDIA</i>											
			<i>Tempo (min)</i>	<i>C/Co médio</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>K_{exp} (min⁻¹)</i>				
			0	1	0	0	0,0006				
			30	0,991	0,425	0,008					
			60	0,966	1,200	0,034					
			90	0,945	1,214	0,055					

Tabela A.12: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 1000$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

<i>Ar = 0,013 L s⁻¹</i>					
<i>Lâmpada VM</i>					
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>ln(C₀/C)</i>	<i>k_{exp} (min⁻¹)</i>
0	0,7503	56,931	1	0	0,0009
30	0,7367	55,903	0,981	0,018	
60	0,7169	54,406	0,955	0,045	
90	0,6903	52,396	0,920	0,083	

Tabela A.13: Dados de degradação fotocatalítica de fenol ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

<i>SEM AR</i>							
<i>Bulbo Externo: Erlenmeyer</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>
0	0,7392	56,092	1	0	0,7639	57,959	1
30	0,7063	53,605	0,955	30	0,6796	51,587	0,890
60	0,6658	50,544	0,901	60	0,6237	47,362	0,817
90	0,6519	49,493	0,882	90	0,5636	42,819	0,738
<i>Ar = 0,002 L s⁻¹</i>							
<i>Bulbo Externo: Erlenmeyer</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs Corr</i>	<i>Concentração</i>	<i>C/Co</i>
0	0,6537	49,629	1	0	0,691	52,448	1
30	0,6354	48,246	0,972	30	0,6342	48,155	0,918
60	0,6253	47,482	0,956	60	0,6319	47,981	0,914

90	0,5821	44,217	0,890	90	0,5911	44,897	0,856
$Ar = 0,013 \text{ L s}^{-1}$							
<i>Bulbo Externo: Erlenmeyer</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs Corr</i>	<i>Concentração</i>	<i>C/Co</i>
0	0,6079	46,167	1	0	0,6771	51,398	1
30	0,5925	45,003	0,974	30	0,6177	46,908	0,912
60	0,5781	43,915	0,951	60	0,5901	44,822	0,872
90	0,5680	43,151	0,934	90	0,5741	43,613	0,848
Sem Ar		$Ar = 0,002 \text{ L s}^{-1}$		$Ar = 0,013 \text{ L s}^{-1}$		Média	Erro (%)
<i>C/C₀ (1)</i>	<i>C/C₀ (2)</i>	<i>C/C₀ (1)</i>	<i>C/C₀ (2)</i>	<i>C/C₀ (1)</i>	<i>C/C₀ (2)</i>	<i>C/C₀</i>	
1	1	1	1	1	1	1	0
0,955	0,890	0,972	0,918	0,974	0,912	0,937	3,745
0,901	0,817	0,956	0,914	0,951	0,872	0,902	5,797
0,882	0,738	0,890	0,856	0,934	0,848	0,858	7,701
$k_{exp} = 0,0013 \text{ min}^{-1}$							

Influência do volume reacional*

Tabela A.14: Degradação fotocatalítica de fenol ($V=0,4 \text{ L}$, $C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, $v_{ar}=0,013 \text{ L s}^{-1}$, $I_0 = 0,702 \text{ mW cm}^{-2}$)

$Ar = 0,013 \text{ L s}^{-1}$							
<i>Bulbo Externo: Erlenmeyer</i>							
<i>Experimento 1</i>				<i>Experimento 2</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>
0	0,6661	50,566	1	0	0,6534	49,606	1
30	0,5461	41,496	0,820	30	0,6053	45,971	0,926
60	0,5182	39,387	0,778	60	0,5735	43,567	0,878
90	0,4864	36,984	0,731	90	0,5346	40,627	0,818
$Ar = 0,013 \text{ L s}^{-1}$							
<i>Bulbo Externo: Erlenmeyer</i>				<i>Bulbo Externo: PHILIPS</i>			
<i>Experimento 3</i>				<i>Experimento 4</i>			
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>
0	0,6434	48,851	1	0	0,5640	42,8498	1
30	0,6127	46,530	0,952	30	0,5511	41,874	0,977
60	0,5829	44,278	0,906	60	0,5366	40,778	0,951
90	0,5416	41,156	0,842	90	0,5423	41,209	0,961
$Ar = 0,013 \text{ L s}^{-1}$				MÉDIA			
<i>Bulbo Externo: PHILIPS</i>				<i>Tempo (min)</i>	<i>Média</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>Ln(C₀/C)</i>
<i>Tempo (min)</i>	<i>Abs</i>	<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>C/Co</i>				
0	0,6474	49,153	1	0	1	0	0
30	0,6471	49,130	0,999	30	0,944	6,623898	0,057
60	0,5779	43,900	0,893	60	0,888	5,401868	0,118
90	0,565	42,925	0,873	90	0,857	9,885104	0,153
$K_{exp} = 0,0018 \text{ min}^{-1}$							

*Os valores referentes aos ensaios a 0,1 L estão apresentados na **Tabela A.14**

Influência da fonte de irradiação

Tabela A.15: Influência da Fonte de Irradiação ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹)

Lâmpada G-light		$I_0=0,200$ (mW cm ⁻²)	Lâmpada Fox Lux		$I_0=0,238$ (mW cm ⁻²)
Tempo (min)	C (mg L ⁻¹)	r_0 (mg L ⁻¹ s ⁻¹)	Tempo (min)	C (mg L ⁻¹)	r_0 (mg L ⁻¹ s ⁻¹)
0	63,015	0,022	0	49,221	0,028
30	62,123		30	48,087	
60	61,693		60	47,513	
90	61,043		90	46,046	
Lâmpada PHILIPS		$I_0=0,702$ (mW cm ⁻²)	Lâmpada Ecolume		$I_0=0,388$ (mW cm ⁻²)
Tempo (min)	C (mg L ⁻¹)	r_0 (mg L ⁻¹ s ⁻¹)	Tempo (min)	C (mg L ⁻¹)	r_0 (mg L ⁻¹ s ⁻¹)
0	50	0,057	0	50	0,049
30	48,058		30	49,129	
60	46,547		60	47,045	
90	44,283		90		

Ensaio de longa duração

Tabela A.16: Ensaio de longa duração ($V=1$ L, $C_0= 50$ mg L⁻¹, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{TiO}_2]= 300$ mg L⁻¹, $\text{pH}=6,5$, $v_{\text{ar}}=0,013$ L s⁻¹, $I_0 = 0,702$ mW cm⁻²)

$Ar = 0,013$ L s ⁻¹			
Lâmpada VM			
Tempo (min)	Absorbância	C (mg L ⁻¹)	C/Co
0	0,7201	54,648	1
30	0,6783	51,489	0,942
60	0,6481	49,206	0,900
90	0,6278	47,671	0,872
120	0,6127	46,530	0,851
150	0,5943	45,139	0,826
180	0,5763	43,779	0,801
210	0,5617	42,675	0,780
240	0,5551	42,176	0,771
360	0,445	33,854	0,619
480	0,4039	30,748	0,562
750	0,3849	29,312	0,536
900	0,3348	25,525	0,467
1200	0,2563	19,591	0,358
1500	0,2256	17,271	0,316
1800	0,2237	17,127	0,313
1950	0,2134	16,349	0,299

A.5 Modelagem do reator labirinto

Teste de traçador com injeção tipo pulso

Tabela A.17: Teste de traçador – injeção pulso (Rodamina B, V=0,007 L, 1000 mg L⁻¹, v₀ = 1,5 Lmin⁻¹)

C₀ =

Tempo (s)	Absorbância	C (mg L ⁻¹)	E(t)	tE(t)	h	tm (s)
0	0,0114	0,0308	0,0001	0	10	64,689
10	0,0481	0,2191	0,0008	0,0086		
20	0,2338	1,1724	0,0046	0,0928		
30	0,4058	2,0554	0,0081	0,2440		
40	0,5693	2,8947	0,0114	0,4583		
50	0,663	3,3757	0,0133	0,6680		
60	0,6869	3,4984	0,0138	0,8308		
70	0,6459	3,2879	0,0130	0,9109		
80	0,529	2,6878	0,0106	0,8511		
90	0,4549	2,3074	0,0091	0,8219		
100	0,3355	1,6945	0,0067	0,6707		
110	0,2468	1,2392	0,0049	0,5395		
120	0,1908	0,9517	0,0037	0,4520		
130	0,1409	0	0	0		
140	0	0	0	0		

Equação para avaliação das integrais

$$\int_{X_0}^{X_N} f(X) dX = \frac{3}{8} h [f_0 + 3f_1 + 3f_2 + 2f_3 + \dots + 3f_{N-1} + f_N]$$

$$h = \frac{X_N - X_0}{N}$$

(A.1)