

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIELE BRAMBILLA DE ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SOLUÇÕES DE
FORMOL E DA GERAÇÃO DE H₂ UTILIZANDO NANOTUBOS DE TiO₂**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIELE BRAMBILLA DE ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SOLUÇÕES DE
FORMOL E DA GERAÇÃO DE H₂ UTILIZANDO NANOTUBOS DE TiO₂**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso
de Química Industrial, como requisito parcial para
obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Orientador

Prof^a Dra. Tânia Mara Pizzolato

Co-orientadora

Porto Alegre, 2013

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas oportunidades oferecidas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel pela atenção, disponibilidade e apoio para a realização deste projeto.

À minha co-orientadora Prof^a Dra. Tânia Mara Pizzolato pela paciência e disponibilidade em ajudar.

À minha família por todo o apoio, amor e incentivo.

Ao meu noivo Éverson por todo seu amor, dedicação e compreensão.

Aos colegas do Laboratório de Fotoquímica e Superfícies por toda ajuda e por tornarem muito agradáveis os dias de trabalho.

Às colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental pelo apoio.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3Fnano) por toda ajuda.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a degradação de soluções aquosas de formol, com fotogeração de hidrogênio, através de um processo fotocatalítico sobre a superfície de um semicondutor, o dióxido de titânio na forma de nanotubos (NTs) preparados por anodização. Avaliou-se os efeitos de concentração das soluções de formol, fonte de radiação e tipo de fotocatalisador, NTs de TiO_2 puros ou impregnados com Nanopartículas (NPs) de platina em diferentes tempos. Além disso, foi averiguada a repetibilidade das reações considerando os parâmetros de concentração de CH_2O e fotogeração de H_2 . As reações foram realizadas em um reator fotoquímico de Teflon irradiado por uma fonte de radiação ultravioleta. O parâmetro de concentração de formaldeído (CH_2O) foi medido utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os parâmetros de fotogeração de H_2 , assim como de gases da degradação do composto orgânico, foram medidos através da técnica de cromatografia a gás (CG). Os resultados mostraram geração eficiente de H_2 , principalmente quando utilizou-se solução aquosa $80,66 \text{ g L}^{-1}$ de formol e NTs de TiO_2 impregnados com NPs de Pt com sputtering de 6 s. Na reação de degradação de formaldeído, foi obtido um grau de conversão de 69,52% utilizando NTs de TiO_2 impregnados com NPs de Pt com sputtering de 2 s. O sistema proposto foi utilizado em uma amostra real de efluente do Laboratório de Patologia Animal da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) contendo Formol. Os resultados obtidos com a amostra real não foram satisfatórios. Provavelmente, a matriz complexa pode ter contaminado o fotocatalisador, bloqueando a atividade do mesmo, o que interferiu na reação de degradação do formol. Finalmente, foi feita uma análise dos custos comparando o presente processo de degradação com outros processos oxidativos avançados utilizados para o mesmo fim.

Palavras-chave: Formaldeído. Degradação. Reação Fotocatalítica. Nanotubos de TiO_2 . Geração de Hidrogênio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do Formaldeído.	10
Figura 2 - Espectro de absorção do TiO ₂ na fase anatase.....	15
Figura 3 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semiconductor.....	16
Figura 4 - Mecanismo de degradação do formaldeído.	20
Figura 5 - Diagrama de energia potencial dos pares redox H ₂ /H ₂ O e O ₂ /H ₂ O em relação às posições das bandas de energia do TiO ₂	24
Figura 6 - Reação de <i>water-splitting</i> usando metanol como agente de sacrifício.	25
Figura 7 - Número de patentes encontradas por década usando a palavra-chave " <i>hydrogen production</i> ".	26
Figura 8 - Número de publicações encontradas por década usando a palavra-chave " <i>hydrogen production</i> ".	27
Figura 9 - Número de publicações encontradas por década usando a palavra-chave " <i>degradation of formaldehyde</i> ".	28
Figura 10 - Número de publicações encontradas por década usando as palavras-chave " <i>photocatalytic degradation of formaldehyde</i> " e " <i>photocatalytic hydrogen production</i> ".	29
Figura 11 - Desenho esquemático do sistema fotocatalítico.	33
Figura 12 - Estrutura da 2,4-Dinitrofenilhidrazina.....	35
Figura 13 - Esquema da reação de derivatização do formaldeído com DNPH.	35
Figura 14 - Quantidade de H ₂ , CO e CO ₂ fotogerados usando diferentes fotocatalisadores com solução 80,66 g L ⁻¹ de formol.....	37
Figura 15 - de hidrogênio fotogerado em função do tempo irradiação usando diferentes concentrações da solução de formol e fotocatalisador NT puro.....	39
Figura 16 - Quantidade de H ₂ fotogerado em função do tempo de irradiação usando solução 21,80 g L ⁻¹ de metanol e solução 80,66 g L ⁻¹ de formol com fotocatalisador NT/Pt sputtering 6 s.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação de alguns oxidantes em meio aquoso.	11
Tabela 2 - Sistemas típicos de POAs.....	13
Tabela 3 - Trabalhos sobre degradação de formaldeído em solução aquosa através de POAs.	21
Tabela 4 - Efeito do fotocatalisador no grau de conversão da reação de degradação de solução 80,66 g L ⁻¹ de formol.	38
Tabela 5 - Resultados de repetibilidade.....	41
Tabela 6 - Quantidade necessária, de cada um dos reagentes envolvidos, para a preparação de uma lâmina de fotocatalisador, e o preço de cada um desses reagentes.	42
Tabela 7 - Equipamentos utilizados no tratamento do formol com seus respectivos custos....	43
Tabela 8 - Discriminação das etapas que apresentam maior gasto energético no processo de tratamento do efluente de formol.....	43
Tabela 9 - Preço, em reais, de cada uma das etapas envolvidas no tratamento mensal do efluente.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de Valência
- CG – Cromatografia a Gás
- CGTRQ - Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos
- CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- COT – Carbono Orgânico Total
- COV's – Compostos Orgânicos Voláteis
- DCT – Detector de Condutividade Térmica
- DIC – Detector de Ionização de Chama
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- EC₅₀ – Concentração efetiva que causa inibição na respiração de 50 % das bactérias
- ETEs – Estações de Tratamento de Efluentes
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- NPs – Nanopartículas
- NTs – Nanotubos
- POAs – Processos Oxidativos Avançados
- UV – Ultravioleta
- UV-Vis - Espectroscopia UV/visível
- XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	8
2. ESTADO DA ARTE.....	10
2.1 FORMALDEÍDO	10
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	11
2.2.1 Histórico	13
2.2.2 Sistemas Típicos	13
2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA VERSUS SISTEMAS TiO ₂ /UV.....	14
2.3.1 Mecanismo de Formação de Radicais •OH	15
2.3.2. Fatores que influenciam o processo de fotocatalise	17
2.3.2.1 Concentração do Contaminante Orgânico	17
2.3.2.2 Área Superficial Específica do Catalisador	17
2.3.2.3 Dopagem/Impregnação do Catalisador com Metais.....	18
2.3.2.4 Presença de oxidante auxiliar: O ₂	19
2.3.2.5 Desperdício de fótons	20
3. SITUAÇÃO ATUAL	26
3.1 PATENTES E ARTIGOS	26
3.2 LEGISLAÇÃO	29
4. OBJETIVOS	30
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	31
6. MATERIAIS E MÉTODOS	32
6.1 FORMOL	32
6.2 REAÇÃO FOTOCATALÍTICA	32
6.2.1 Fotocatalisadores testados	33
6.3 MONITORAMENTO DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS	34
6.3.1 Cromatografia a Gás (CG).....	34
6.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	34
6.3.2.1 Derivatização	35

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
7.1 EFEITO DO FOTOCATALISADOR	36
7.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FORMOL	39
7.3 EFEITO DO METANOL NA PRODUÇÃO DE H ₂	40
7.4 ESTUDO DE REPETIBILIDADE.....	41
7.5 DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES REAIS DE FORMOL.....	41
7.6 ANÁLISE DE CUSTOS	42
8. CONCLUSÃO CRÍTICA	45
REFERÊNCIAS	46

1. APRESENTAÇÃO

Embora muitos estudos demonstrem a toxicidade do formaldeído para os seres humanos, bem como sua agressividade ao meio ambiente, ele ainda é amplamente utilizado no embalsamamento de peças anatômicas e como conservante para cadáveres e órgãos em laboratórios de anatomia e de análises clínicas. É um bom conservante, pois promove a desnaturação de proteínas, atua como um antioxidante e inibe o crescimento microbiano. O efluente gerado após o seu uso pode conter até $40,33 \text{ g L}^{-1}$ de Formol. Se descartado diretamente na rede de esgoto, pode afetar negativamente, tanto o tratamento biológico (normalmente adotado nas ETEs) como também os corpos de águas superficiais, ocasionando a morte dos microrganismos ou mesmo da vida aquática. Atualmente, efluentes que contém Formol vêm sendo armazenados, até seu possível tratamento e destinação final.

Estudos mostram que a concentração de formaldeído, que um ambiente aquático pode assimilar sem prejudicar seu ecossistema é de $1,61 \text{ mg L}^{-1}$, e que a concentração efetiva que causou inibição na respiração de 50% dos microrganismos (EC_{50}) em uma estação de tratamento de esgoto que não recebe efluentes tóxicos é de $34,1 \text{ mg L}^{-1}$ (TISLER e ZAGORCKONCAN, 1997; HOHREITER e RIGG, 2001). Diante deste contexto, é importante estudar processos que viabilizem o tratamento de efluentes contendo Formol, para que possam ser descartados sem gerar danos ao ambiente.

Os processos oxidativos avançados têm atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos. Em especialmente, destacam-se os processos que utilizam semicondutores de metais de transição, onde o TiO_2 é, com certeza, o mais estudado e também o mais utilizado em diversas aplicações. Estes processos são baseados na geração de um radical hidroxila ($\cdot OH$), um potente agente oxidante não seletivo, que pode reagir com vários tipos de compostos orgânicos e inorgânicos (SILVA, MANIERO *et al.*), gerando dióxido de carbono água e ânions inorgânicos como produtos finais.

Além de atuar na purificação ambiental, os processos fotocatalíticos sobre superfícies de semicondutores têm sido muito estudados também devido ao alto potencial e baixo custo para a fotogeração de H_2 (FEIL, MIGOWSKI *et al.*, 2010), um combustível promissor para suprir a demanda de energia futura. As reações de fotogeração de hidrogênio, utilizando semicondutores de óxido de metal como fotocatalisadores são geralmente efetuadas em soluções aquosas, com a adição de agentes redutores facilmente oxidáveis (IWASE, KATO *et al.*, 2006). A adição desse agente faz com que a evolução do hidrogênio aumente. Outro fator

que aumenta a produção de H_2 é a deposição de Pt na superfície do TiO_2 , o que diminui a recombinação elétron/lacuna que é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo (ZHANG, HE *et al.*, 2006).

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do Formol como agente de sacrifício (agente redutor facilmente oxidável) na reação de fotogeração de H_2 utilizando Nanotubos de TiO_2 puros ou com a impregnação de NPs de Pt como fotocatalisadores assim como sua simultânea degradação.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 FORMALDEÍDO

O formaldeído é o composto mais simples da família dos aldeídos. Segundo a IUPAC, é denominado metanal e também é conhecido como aldeído fórmico, metilaldeído, óxido de metileno, oxometano e oximetileno. Possui fórmula química CH_2O (Figura 1), massa molecular de $30,03 \text{ g mol}^{-1}$ e seu número de registro CAS é 50-00-0. Pertence ao grupo de compostos orgânicos voláteis (COV's), pois na temperatura ambiente se apresenta no estado gasoso, com ponto de ebulição -19°C . É um gás incolor que possui alta solubilidade em água, chegando a concentrações maiores do que 30 %. Em solução aquosa forma hidratos de formaldeído e polimeriza, podendo existir como metileno glicol (IARC, 2006).

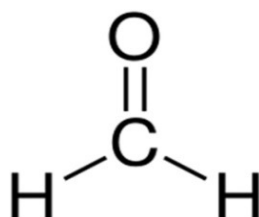


Figura 1 - Estrutura molecular do Formaldeído.

Comercialmente, é encontrado como Formol ou Formalina na forma de solução aquosa por volta de 37% em massa contendo 10% de metanol para prevenir a polimerização. Esta solução, apresenta-se como um líquido volátil, incolor, de odor irritante, de pH 4,3, ponto de ebulição a 760 mmHg de 96°C e de densidade a 25°C de $1,084 \text{ g mL}^{-1}$. É um forte agente redutor especialmente na presença de álcalis (ASH e BUDAVARI, 1997; INCA, 2013).

Quanto à forma de armazenamento, deve ser armazenado em temperatura não inferior a 15°C , de preferência a temperatura ambiente, deve ser protegido da luz e ficar hermeticamente fechado (INCA, 2013). Estes cuidados devem ser tomados, pois o Formol quando exposto por longos períodos a temperaturas baixas, torna-se turvo devido à formação de polímero (MINGOIA, 1967) e de um precipitado de Trioximetileno que por aquecimento, volta a Formaldeído. Quando evaporado, a maior parte torna-se Trioximetileno e ao ar é lentamente oxidado a Ácido Fórmico (ASH e BUDAVARI, 1997).

É um composto tóxico, irritante para os olhos, pele e trato respiratório. A exposição prolongada ou repetitiva pode causar efeitos pulmonares adversos, dermatites e conjuntivites (ASH e BUDAVARI, 1997). Também é considerado um composto carcinogênico aos seres

humanos (IARC, 2006). De acordo com o Relatório sobre Carcinogênicos, o Formaldeído é o 25º produto químico mais produzido nos EUA, com mais de 5 milhões de toneladas produzidas por ano em meados da década de 2000. É também o produto orgânico mais tóxico de 45 substâncias que causam impacto ambiental (EDWARDS, EGEMEN *et al.*, 1999).

O Formaldeído é muito utilizado na produção de resinas uréicas, melamínicas e fenólicas, em adesivos, fertilizantes, produtos de madeira e plástico, como auxiliar na indústria têxtil, em couro, borracha e cimento, assim como atua no embalsamamento de peças anatômicas e na conservação de cadáveres e órgãos em laboratórios de anatomia e de análises clínicas.

O efluente gerado a partir do uso como conservante pode conter até 10% em volume de Formol o que representa uma concentração de 40,33 g L⁻¹. Esse efluente de alta concentração, por ser tóxico, não pode ser tratado por processos convencionais utilizados em estações de tratamento de afluentes, como sistemas biológicos. O formaldeído reage com o DNA, o RNA e as proteínas, danificando as células o que pode causar a morte ou inibir a atividade dos microorganismos (LU e HEGEMANN, 1998).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os POAs caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (SILVA, MANIERO *et al.*, ; LEGRINI, OLIVEROS *et al.*, 1993; ANDREOZZI, CAPRIO *et al.*, 1999). Se comparado com os principais oxidantes, o radical hidroxila têm potencial de oxidação apenas menor que o do flúor, como mostra a Tabela 1 e sua constante de velocidade de reação na degradação de contaminantes orgânicos, geralmente, fica na faixa de 10⁶ a 10⁹ mol⁻¹ s⁻¹ (ANDREOZZI, CAPRIO *et al.*, 1999).

Os POAs são processos limpos e não seletivos, que podem degradar muitos compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

Tabela 1 – Potencial de oxidação de alguns oxidantes em meio aquoso.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
F ₂	3,03

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
$\cdot\text{OH}$	2,80
O	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
MnO ₄ ⁻²	1,68
ClO ₂	1,57
Cl ₂	1,36
I ₂	0,54

Fonte: DOMÈNECH *et al.*, 2001.

Outras vantagens dos POAs em relação aos processos convencionais encontram-se abaixo:

- transformam quimicamente o contaminante e não só o mudam de fase (como no tratamento com carvão ativado);
- a mineralização completa do contaminante é atingida, o que geralmente não acontece nas tecnologias convencionais de tratamento;
- normalmente não geram lamas, que requerem um processo de tratamento e/ou disposição;
- são úteis para a degradação de poluentes recalcitrantes que resistem aos métodos de tratamento biológicos;
- podem ser usados para tratar contaminantes em concentrações muito baixas (por exemplo, ppb);
- não se formam subprodutos de reação, ou se formam em baixa concentração;
- são ideais para a redução da concentração de compostos formados por tratamentos alternativos, como a desinfecção;
- em geral, melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- em muitos casos, consomem muito menos energia do que outros métodos (por exemplo, a incineração);
- permitem transformar contaminantes recalcitrantes em produtos tratáveis por métodos mais econômicos como o tratamento biológico;
- eliminam os efeitos à saúde de desinfetantes e oxidantes, como o cloro residual (DOMÈNECH *et al.*, 2001).

Por tudo isto, os POAs têm atraído a atenção da comunidade científica para o

desenvolvimento de processos de descontaminação ambiental quando o composto a ser degradado não o pode ser via processos convencionais, como o tratamento biológico.

2.2.1 Histórico

A utilização de processos de oxidação para tratamento e desinfecção de água é antiga, mas o termo “Tecnologias de Oxidação Avançada” foi surgir somente em 1973, no Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho que utilizou um processo oxidativo avançado, a fotocatalise heterogênea, na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa.

No entanto, só a partir de 1985 os POAs vêm sendo estudados e debatidos no sentido de avaliar sua aplicação viável e competitiva (GÁLVEZ *et al.*, 2001). Isto se refletiu, por exemplo, na publicação do Handbook of Advanced Oxidation Processes em 1998, em encontros a nível mundial, na criação do Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED) em 1984 e no Brasil, no Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA).

2.2.2 Sistemas Típicos

Os sistemas de oxidação avançada dividem-se em heterogêneos (catalisador geralmente na forma sólida formando duas ou mais fases no sistema) e homogêneos (sistema em uma única fase) em que os radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta. A Tabela 2 apresenta os sistemas típicos encontrados na literatura dentro da classificação exposta acima.

Neste trabalho, os radicais hidroxila foram produzidos por um sistema TiO_2/UV onde o catalisador consiste em nanotubos de TiO_2 .

Tabela 2 - Sistemas típicos de POAs.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3 , UV	O_3 , H_2O_2	TiO_2 , O_2 e UV	Eletro-Fenton
H_2O_2 , UV	O_3 , $\cdot\text{OH}$	TiO_2 , H_2O_2 e UV	
Feixe de elétrons	Fenton		

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
Ultrassom (US)			
Foto-Fenton			
H ₂ O ₂ , US			
UV/US			

Fonte: (HUANG, DONG *et al.*, 1993)

2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA VERSUS SISTEMAS TiO₂/UV

Os sistemas heterogêneos de degradação de poluentes se caracterizam por utilizar, geralmente, fotocatalisadores semi-condutores. Estes agem como qualquer catalisador aumentando a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio sem sofrer alteração química (CIOLA, 1981).

Entre os fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea, o TiO₂ é o mais utilizado devido a várias propriedades interessantes, tais como: alta atividade fotocatalítica, natureza não-tóxica, valor de “band-gap” (banda proibida) ideal para utilização com radiação UV (inclusive luz solar), elevada estabilidade química, emprego à temperatura e pressão ambiente, custo relativamente baixo e por dispensar o uso de reagentes coadjuvantes (ALBERICI e JARDIM, 1997; SAKTHIVEL, SHANKAR *et al.*, 2004).

O TiO₂ possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita. No entanto, a forma anatase é a que apresenta maior fotoatividade, sendo a forma presente em maior porcentagem no TiO₂ comercial (P25 da Degussa) que geralmente apresenta 70% de anatase e 30% de rutilo (ZIOLLI e JARDIM, 1998). A Figura 2 apresenta um espectro de absorção do TiO₂ na fase anatase.

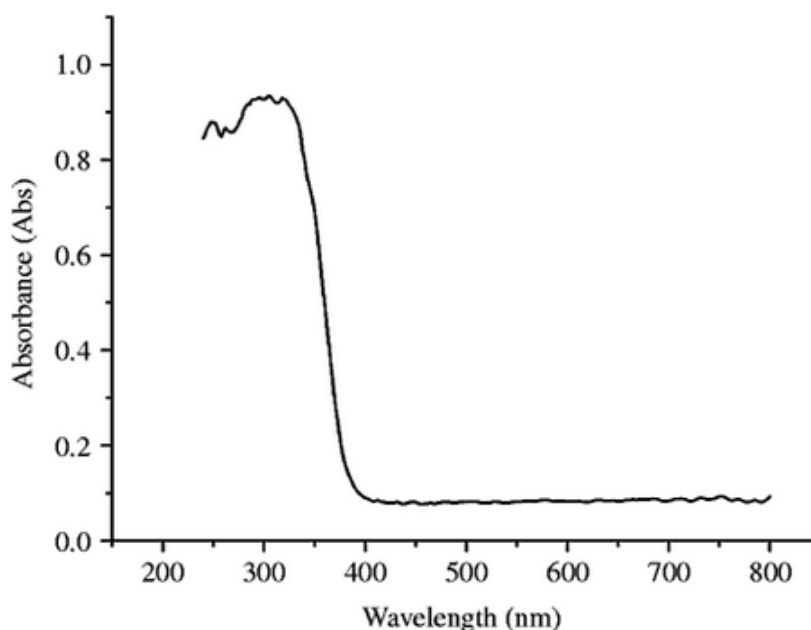


Figura 2 - Espectro de absorção do TiO₂ na fase anatase.

Fonte : (YUGANG, YUAN *et al.*, 2011)

2.3.1 Mecanismo de Formação de Radicais •OH

O TiO₂, assim como todos os semi-condutores que atuam com fotocatalisadores, possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica semelhante aos metais (DAVIS *et al.*, 1989). A região compreendida entre a BV e a BC é chamada de zona de “band-gap” que para o TiO₂ na fase anatase é de 3,2 eV.

Quando o TiO₂ é irradiado com luz solar ou artificial de fótons com energia superior a do “band-gap”, ocorre a promoção de um elétron (e⁻) da BV para a BC com geração simultânea de uma lacuna na BV (h⁺) como pode ser visto na Equação 1. Esse par pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semicondutor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H₂O e OH⁻ gerando radicais hidroxila, segundo as reações (2) e (3) (MATTHEWS, 1984; AL-EKABI e SERPONE, 1988; NOGUEIRA RAQUEL e JARDIM WILSON, 1998).





Segundo OKAMOTO *et al.*, 1985, o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, reações que são mostradas abaixo.

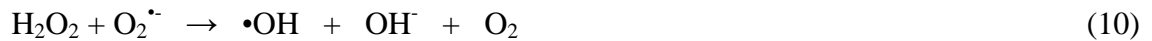
Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



A Figura 3 ilustra o mecanismo exposto anteriormente.

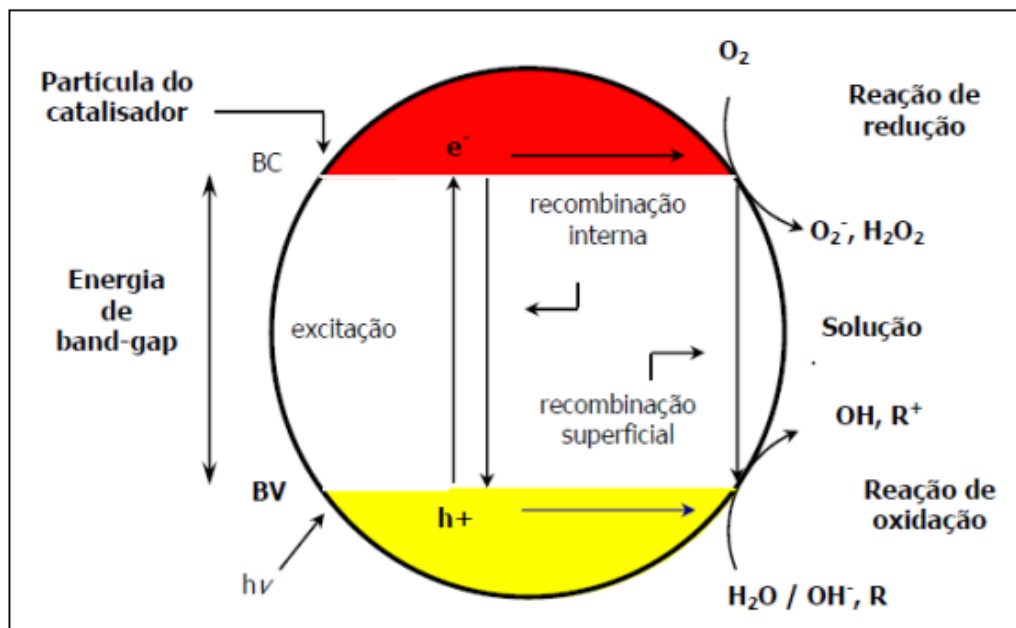


Figura 3 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.

Fonte: (SURI, LIU *et al.*, 1993)

2.3.2. Fatores que influenciam o processo de fotocatalise

2.3.2.1 Concentração do Contaminante Orgânico

Segundo VOHRA e DAVIS, 1993, a taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato; entretanto, após atingir um certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais.

Para a maioria dos poluentes orgânicos, as cinéticas de reação são descritas pela equação de Langmuir-Hinshelwood. Matematicamente, a taxa de oxidação fotocatalítica pode ser descrita como uma função da concentração do soluto pela Equação 11:

$$t_r = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (11)$$

onde:

k é a constante da taxa de reação;

K é a constante de adsorção do composto;

C é a concentração inicial do composto.

Esta equação é uma função implícita da concentração e representa uma transição gradual de um comportamento de primeira ordem a outro de ordem zero. Há um regime de concentração baixa, no qual a taxa de formação de CO_2 depende da concentração do soluto. Entretanto, para altas concentrações, ela independe da concentração. Muitos estudos mostram que a degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem, embora, para altas concentrações já tenham sido observadas cinéticas de ordem zero (ALBERICI, 1994).

2.3.2.2 Área Superficial Específica do Catalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende muito da área superficial. Como os radicais $\bullet\text{OH}$ são produzidos na superfície do catalisador, um aumento

da sua área superficial específica ocasiona maior produção de radicais, o que resulta em uma taxa de degradação maior. Assim, a utilização de nanotubos (NTs) de TiO_2 satisfaz esse requisito de alta área superficial, considerado vantajoso ao catalisador.

Recentemente, estudos têm relatado que anodos de NTs de TiO_2 possuem melhor atividade fotoquímica que fotoanodos compostos por partículas de TiO_2 (ALBU, GHICOV *et al.*, 2007; MACAK, TSUCHIYA *et al.*, 2007). Supostamente, a grande área superficial específica dos NTs de TiO_2 resulta na melhora da sua atividade fotocatalítica, o que vem resultando num aumento do interesse de pesquisa na área de métodos para o preparo de NTs.

A síntese de NTs de TiO_2 já foi realizada utilizando filmes organizados de NTs de ZnO como modelo juntamente com o processo sol-gel, (QIU, JIN *et al.*, 2007), tratamento hidrotérmico (KASUGA, HIRAMATSU *et al.*, 1999; BAVYKIN, FRIEDRICH *et al.*, 2006) e oxidação anódica (MOR, VARGHESE *et al.*, 2006; MACAK, TSUCHIYA *et al.*, 2007). Dentre estes métodos, a anodização representa um método de baixo custo para produzir nanomateriais óxidos altamente organizados (GONG, GRIMES *et al.*, 2001; FEIL, COSTA *et al.*, 2010; FEIL, MIGOWSKI *et al.*, 2010; FEIL, DA COSTA *et al.*, 2011) indicados para diferentes aplicações (WEIBEL, MICHELS *et al.*, 2010).

2.3.2.3 Dopagem/Impregnação do Catalisador com Metais

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Entretanto, devido ao “bandgap” de 3,2 eV do TiO_2 , os processos que o utilizam possuem um rendimento limitado devido a absorção de radiações até 385 nm, o que corresponde a aproximadamente 3-5% do espectro solar no nível do mar. Sendo assim, novos estudos são realizados com o intuito de aumentar a absorção da luz visível. Em particular, processos de dopagem do semicondutor são muito estudados (BORGARELLO, KIWI *et al.*, 1981; LI, LU *et al.*, 2001; LI, XIE *et al.*, 2006; FEIL, MIGOWSKI *et al.*, 2010).

Outro fator do rendimento de reações que envolvem TiO_2 é a recombinação elétron/lacuna que é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo, apesar de o TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação são estudadas tal como deposição de pequenas quantidades de metal na sua superfície (impregnação) ou pela “dopagem” com íons metálicos (MILLS, DAVIES *et al.*, 1993). Metais nobres são geralmente utilizados para modificar o TiO_2 , entre

eles Pt é o mais ativo (LITTER, 1999; ZHANG, HE *et al.*, 2006). Os elétrons fotogerados na banda de condução migram para as partículas de Pt e ficam ali retidos para participar das reações de redução e assim, as lacunas formadas na banda de valência ficam disponíveis para as reações de oxidação (LINSEBIGLER, LU *et al.*, 1995).

Para a fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno, por exemplo, foi observado um aumento de 37% na atividade fotocatalítica do TiO₂ com prata fotodepositada, com relação ao TiO₂ puro (LEE, SHEN *et al.*, 1993), enquanto que 50% de aumento da fotoatividade foi observado na oxidação de 2-propanol também por TiO₂ com prata depositada (SCLAFANI, MOZZANEGA *et al.*, 1991). BAMWENDA *et al.*, 1995, observaram que a atividade catalítica da união Au-TiO₂ foi cerca de 30% mais baixa em relação à união Pt-TiO₂ na produção de H₂ de uma solução etanol/água.

2.3.2.4 Presença de oxidante auxiliar: O₂

Como dito anteriormente, o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, pois aprisiona o elétron da banda de condução, evitando o processo de recombinação elétron-lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais •OH.

O oxigênio é um oxidante muito empregado, pois é barato e não compete com o substrato no processo de adsorção do fotocatalisador. A utilização de oxigênio ou ar no tratamento de águas residuárias é muito grande, pois, além das vantagens citadas anteriormente, não introduz outros poluentes no sistema, como por exemplo, íons metálicos (WEI e WAN, 1991).

Estudos mostram que apenas o O₂ presente naturalmente na fase líquida, assim como o O₂ fotogerado pela própria água sob irradiação, não é o suficiente para oxidar a matéria orgânica totalmente. Assim, o O₂ deve ser adicionado ao sistema, pois a taxa de O₂ fotogerado não consegue se igualar à taxa de consumo de oxigênio necessária durante a degradação da matéria orgânica (TSENG e HUANG, 1990).

Há trabalhos que mostram resultados eficientes em concentrações baixas de O₂ (1-6 mg L⁻¹). Mas também existem estudos utilizando concentrações maiores. Porém, a conclusão a que se chegou foi a de que a formação de pequenas bolhas resultante de vazões mais baixas

são as que produzem maior eficiência na transferência de O₂ se comparada às bolhas maiores (VOHRA e DAVIS, 1993).

2.3.2.5 Desperdício de fótons

A radiação ultravioleta utilizada para ativar o fotocatalisador formando o par elétron/lacuna pode sofrer alguns desvios devido à natureza da solução a ser degradada.

Estudos mostram que embora substratos orgânicos sofram reações fotoquímicas em consequência da absorção da luz, raramente estas transformações contribuem para a redução da concentração dos compostos orgânicos. Por isso, a luz absorvida pelas moléculas orgânicas pode ser geralmente considerada como desperdício de radiação. Eficiências reduzidas também podem ocorrer em soluções que contêm sólidos suspensos, uma vez que uma fração da energia irradiada é dispersada pelas partículas suspensas (OLLIS DAVID, 1993).

2.4 DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO

Um mecanismo de decomposição fotocatalítica do formaldeído proposto em diversos trabalhos é mostrado na Figura 4 (YANG, LI *et al.*, 2000; LIU, YE *et al.*, 2006). Pode-se ver que há a formação de ácido fórmico como intermediário, chegando ao final da reação à CO₂.

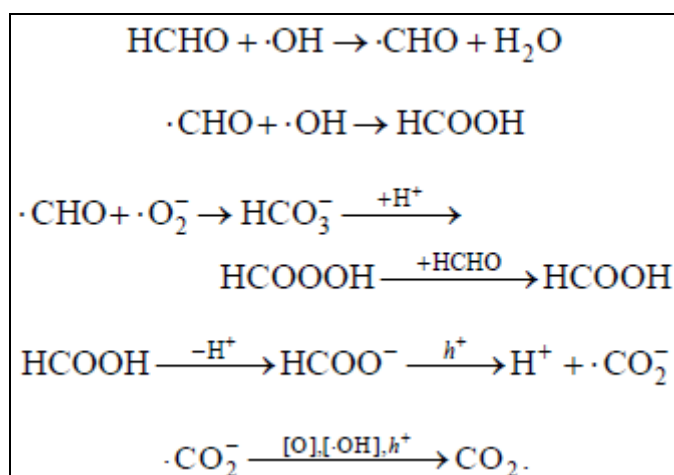


Figura 4 - Mecanismo de degradação do formaldeído.

A tabela 3 apresenta algumas pesquisas realizadas sobre degradação de formaldeído em solução aquosa usando POAs. Vale a ressalva de que mesmo com o desenvolvimento de

vários POAs para tratamento de águas nas últimas décadas, a literatura em relação à tratamentos de efluentes contendo formaldeído ainda é limitada.

Tabela 3 - Trabalhos sobre degradação de formaldeído em solução aquosa através de POAs.

Título do artigo	Comentários
<p><i>A Fenton-like Reaction to Neutralize Formaldehyde Waste Solutions</i> (MURPHY, BOEGLI <i>et al.</i>, 1989)</p>	<p>Utilizou íon férrico como catalisador na degradação de resíduos de formaldeído em solução aquosa diluída. Mostrou que a reação de decomposição do formaldeído se dá em dois passos: oxidação do formaldeído a ácido fórmico, seguida pela oxidação de ácido fórmico a CO₂. Obteve concentração de formaldeído ou formato menor que 1 mg L⁻¹ em um tempo razoável à temperatura ambiente. Metanol, foi utilizado como estabilizador das soluções de formaldeído, foi oxidado produzindo, formaldeído, ácido fórmico e finalmente, CO₂.</p>
<p><i>Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor</i> (SHIRAISHI, TOYODA <i>et al.</i>, 1999)</p>	<p>Estudou um método de esterilização fotolítica simultânea de células microbianas e decomposição fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando um reator de fluxo anular com uma lâmpada germicida, de comprimento de onda 254 nm, como fonte de luz.</p>
<p><i>The Oxidation of Formaldehyde on High Overvoltage DSA Type Electrodes</i> (MOTHEO, GONZALEZ <i>et al.</i>, 2000)</p>	<p>Ácido fórmico, CO₂ e oxigênio molecular foram identificados durante a oxidação de formaldeído por eletrólise prolongada utilizando eletrodos dimensionalmente estáveis. A concentração de formaldeído decresceu rapidamente com o tempo de eletrólise sendo que o eletrodo ternário (Ir + Ru + Ti) apresentou maior atividade catalítica. O ânodo contendo somente Ir apresentou menor atividade eletrocatalítica. Para a oxidação de ácido fórmico, o ânodo contendo somente Ru mostrou-se mais efetivo.</p>
<p><i>Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry</i> (SILVA, CASTELO-BRANCO <i>et al.</i>, 2003)</p>	<p>Estudou vários catalisadores preparados em laboratório (Mn/Ce, Co/Ce e Ag/Ce) e um catalisador comercial (CuO-ZnO/Al₂O₃) para utilização no processo de oxidação úmida de soluções de formaldeído em concentrações de 800 a 1500 ppm. O catalisador de Mn/Ce apresentou maior degradação do carbono orgânico total (COT) dessas soluções. O processo de oxidação úmida utilizando o catalisador de Mn/Ce no tratamento de um efluente de formaldeído industrial apresentou uma redução de COT de 91,7%.</p>

Título do artigo	Comentários
<p><i>Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories</i> (ARAÑA, MARTÍNEZ NIETO et al., 2004)</p>	<p>Estudou a destruição fotocatalítica (TiO_2 como catalisador) de metanol, formol e resíduos de formol em altas concentrações de reagentes e pela dosificação de reagentes, variando o pH em ambos os casos. Observou que na degradação fotocatalítica, em altas concentrações, de formol e metanol, os compostos metoxi, formatos e ácido fórmico adsorvidos inibiram a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ e, conseqüentemente, a degradação fotocatalítica. Porém, quando a degradação foi feita por dosificação, a eficiência fotônica aumentou consideravelmente. Observou-se que a degradação dos resíduos de formol foi mais rápida por meio de dosificação do que em altas concentrações e que ocorreu quase 100% de mineralização dos resíduos por dosificação.</p>
<p><i>Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes</i> (KAJITVICHYANUKUL, LU et al., 2006)</p>	<p>A degradação de formaldeído e metanol foi investigada usando os seguintes POAs: UV/H_2O_2, Fenton, foto-Fenton e Fenton/foto-Fenton. O processo foto-Fenton foi o mais eficaz, seguido pelo processo Fenton. Obtiveram a mineralização do formol após 180 e 240 minutos de reação, respectivamente, com redução da toxicidade.</p>
<p><i>Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ anode</i> (FUKUNAGA, GUIMARÃES et al., 2008)</p>	<p>Obtiveram os parâmetros de operação que permitiram atingir altas taxas de mineralização de formaldeído usando um ânodo de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$. As reações de oxidação de formaldeído, bem como a redução dos parâmetros COT e DQO foram controladas por transferência de massa e seguiram uma cinética de pseudo primeira ordem.</p>
<p><i>Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process</i> (KAJITVICHYANUKUL, LU et al., 2008)</p>	<p>Demonstraram a viabilidade do processo Foto-Fenton na degradação de formaldeído assim como na degradação do metanol que é o aditivo acrescentado ao formaldeído comercial. Demonstraram o efeito da adição de metanol na degradação de formaldeído.</p>
<p><i>Vanadia–titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight</i> (AKBARZADEH, UMBARKAR et al., 2010)</p>	<p>Filmes finos de TiO_2 dopado com V_2O_5 preparados pela técnica sol-gel, foram considerados ativos para a degradação fotocatalítica de soluções aquosas de formaldeído sob luz solar.</p>

Título do artigo	Comentários
<i>Pd-modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose</i> (YI, NIU <i>et al.</i> , 2011)	Demonstraram que o catalisador de TiO ₂ modificado com Pd é ativo para a oxidação eletroquímica de formaldeído em solução alcalina. O mecanismo de eletrooxidação de formaldeído foi caracterizado por duas vias, uma de oxidação indireta através da formação de CO quimissorvido e outra de oxidação direta através da formação de intermediários ativos.
<i>Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes</i> (GUIMARÃES, FARAH <i>et al.</i> , 2012)	Demonstraram que o processo de fotólise não degradou uma solução aquosa de 400 mg L ⁻¹ de formaldeído mas que o processo de peroxidação e os POAs UV/H ₂ O ₂ , Fenton e Foto-Fenton a degradaram. Também mostraram que os POAs UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton são capazes de degradar um efluente de laboratório de anatomia assim como uma solução 12.000 mg L ⁻¹ de formaldeído.

2.5 FOTOGERAÇÃO DE H₂

A produção de H₂ é considerada uma das formas mais promissoras de geração e armazenamento de energia limpa, pois o H₂ pode ser usado, por exemplo, para geração de eletricidade em células combustíveis ou em motores a combustão gerando como subproduto apenas água. Assim, as reações de divisão fotocatalítica da água em O₂ e H₂ na presença de um catalisador (reações *water-splitting*) surgem como uma boa alternativa uma vez que os atuais processos industriais de geração de H₂ são dependentes de combustíveis fósseis e geram grande quantidade de gases de efeito estufa.

Para ser aceita termodinamicamente, a reação *water-splitting* deve envolver um semicondutor cujo potencial da banda de condução seja maior que o potencial de redução da espécie aceptora e cujo potencial da banda de valência seja menor que o potencial de redução da espécie doadora (LINSEBIGLER, LU *et al.*, 1995). Isso pode ser visto na Figura 5, que mostra o diagrama de energia potencial dos pares redox H₂/H₂O e O₂/H₂O em relação às posições das bandas de energia do TiO₂.

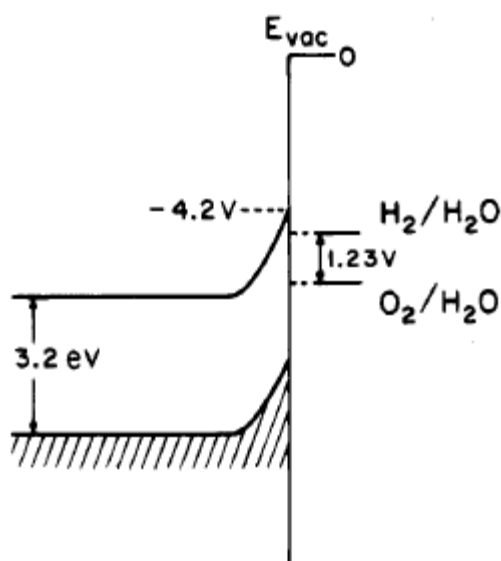


Figura 5 - Diagrama de energia potencial dos pares redox $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em relação às posições das bandas de energia do TiO_2 .

Visto que o potencial da água vai de +1,23 V à +0 V, o TiO_2 pode ser utilizado como catalisador na quebra fotocatalítica da água devido à abrangência da sua energia de *band gap* como também pelas suas demais vantagens já citadas neste trabalho (OSTERLOH, 2008; CHEN e POON, 2009).

As reações de fotogeração de hidrogênio, utilizando semicondutores de óxido de metal como catalisadores são geralmente efetuadas em soluções aquosas, com a adição de agentes de sacrifício (IWASE, KATO *et al.*, 2006). A adição destes agentes faz com que ocorra a remoção de um dos produtos da reação de quebra fotocatalítica da água de modo que o equilíbrio da reação é deslocado na direção dos produtos, aumentando a evolução do hidrogênio (KAWAI e SAKATA, 1980). A Figura 6 mostra um esquema com a reação fotocatalítica de divisão da água usando o metanol como agente de sacrifício.

Outro fator que interfere no rendimento das reações water-splitting é a presença de O_2 no meio. Estudos demonstram que quando há adição de O_2 no meio reacional, não há geração de H_2 apesar de haver a geração do par e⁻/h⁺ no TiO_2 (SATO e WHITE, 1981).

Os pesquisadores Fujishima e Honda foram os primeiros a demonstrar a possibilidade da divisão da água em H_2 e O_2 através de reações fotoquímicas com eletrodos de TiO_2 . Este trabalho foi de alta relevância, por mostrar que a oxidação da água ao oxigênio poderia ser alcançada com um potencial significativamente mais negativo, em comparação com o potencial redox padrão do par redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (FUJISHIMA e HONDA, 1972).

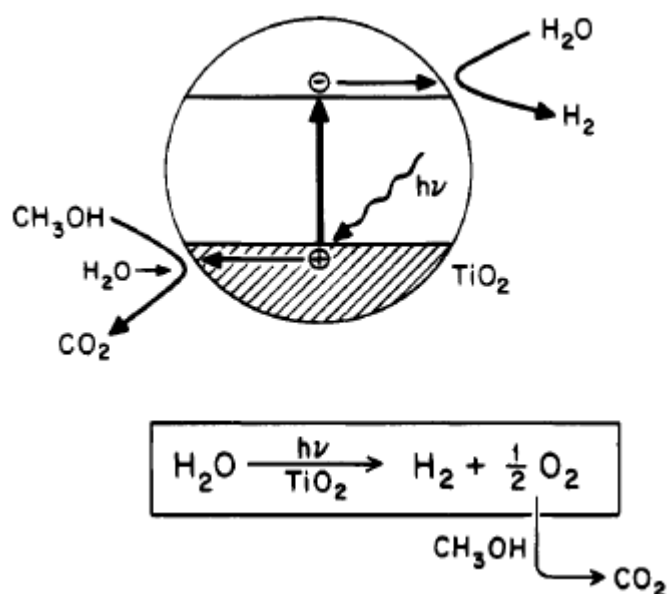


Figura 6 - Reação de *water-splitting* usando metanol como agente de sacrifício.

Mais recentemente, Wender e Feil *et al.* demonstraram que nanotubos de TiO_2 sintetizados por anodização em líquido iônico podem ser ativos e eficazes tanto para fotodegradação do corante alaranjado de metila quanto para geração de H_2 a partir de soluções de água/metanol irradiadas por luz UV (WENDER, FEIL *et al.*, 2011). Também, Feil e Migowski *et al.* demonstraram que nanotubos de TiO_2 impregnados com Au apresentam atividade fotocatalítica boa e estável na geração de H_2 a partir de misturas de água/metanol (FEIL, MIGOWSKI *et al.*, 2010).

3. SITUAÇÃO ATUAL

3.1 PATENTES E ARTIGOS

A figura abaixo mostra o número de patentes registradas entre os anos de 1900 e 2013. Estes dados foram reunidos a partir da base de dados *SciFinder* com a palavra-chave “*hydrogen production*”.

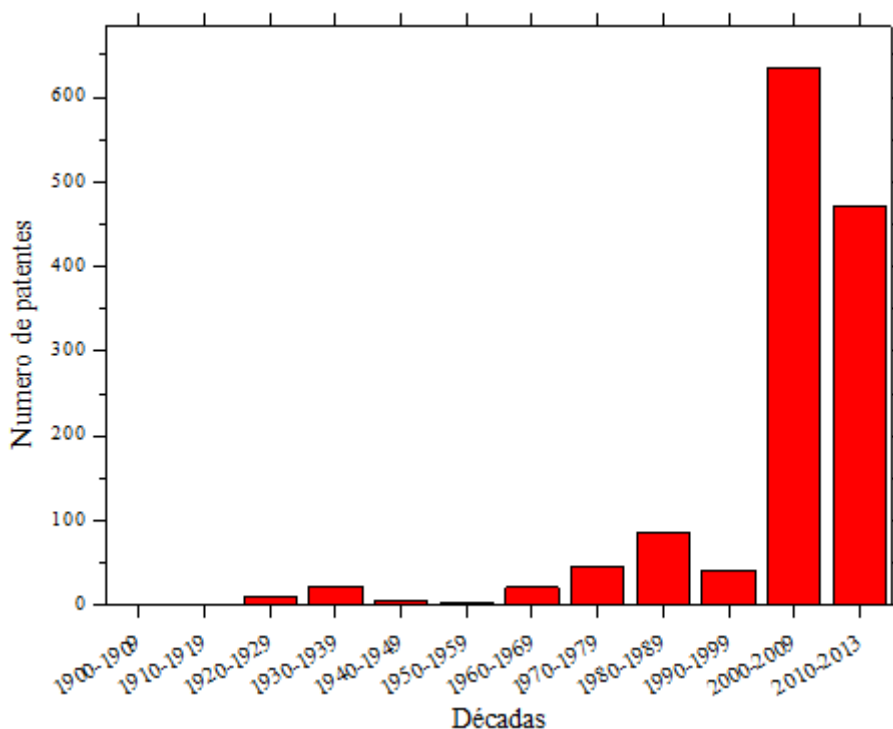


Figura 7 - Número de patentes encontradas por década usando a palavra-chave “*hydrogen production*”.

Pode-se ver que processos que tratam da produção de H_2 são patenteados desde a década de 20. Porém, esse desenvolvimento teve um aumento substancial a partir do ano de 2000, o que, demonstra o aumento da preocupação mundial com respeito à utilização de fontes de energia renováveis. Mais especificamente, usando a palavra-chave “*photocatalytic hydrogen production*”, foram encontradas apenas 9 patentes, a partir do ano de 2000.

Aqui cabe a referência à patente CN 102513129 de junho de 2012. Trata de um método de preparação de um filme fino de TiO_2/Cu_2O adequado para a produção fotocatalítica de hidrogênio. O método utilizado para compor a película de TiO_2 foi o de imersão, assim como foi utilizado o método de “sputtering” para a deposição de Cu_2O . O fotocatalisador do invento pode ser usado para decompor água pura e soluções com doadores de elétrons irradiados com

luz solar. Ainda se salienta que a modificação da película com partículas de Pt pode reforçar ainda mais o desempenho da produção fotocatalítica de hidrogênio.

Usando a palavra-chave "*degradation of formaldehyde*" o número de patentes registradas foi 11 a partir do ano de 2000. Porém, apenas uma patente foi registrada usando a palavra-chave "*photocatalytic degradation of formaldehyde*". Esta trata da avaliação da atividade fotocatalítica do fotocatalisador Atapulgita-SnO₂-TiO₂ na degradação fotocatalítica de formaldeído com a variação dos parâmetros da reação e definição da razão ótima de cada componente no catalisador.

A figura 8 mostra o número de publicações em revistas registradas entre os anos de 1900 e 2013 usando a palavra-chave "*hydrogen production*". Estes dados foram reunidos a partir da base de dados *SciFinder*.

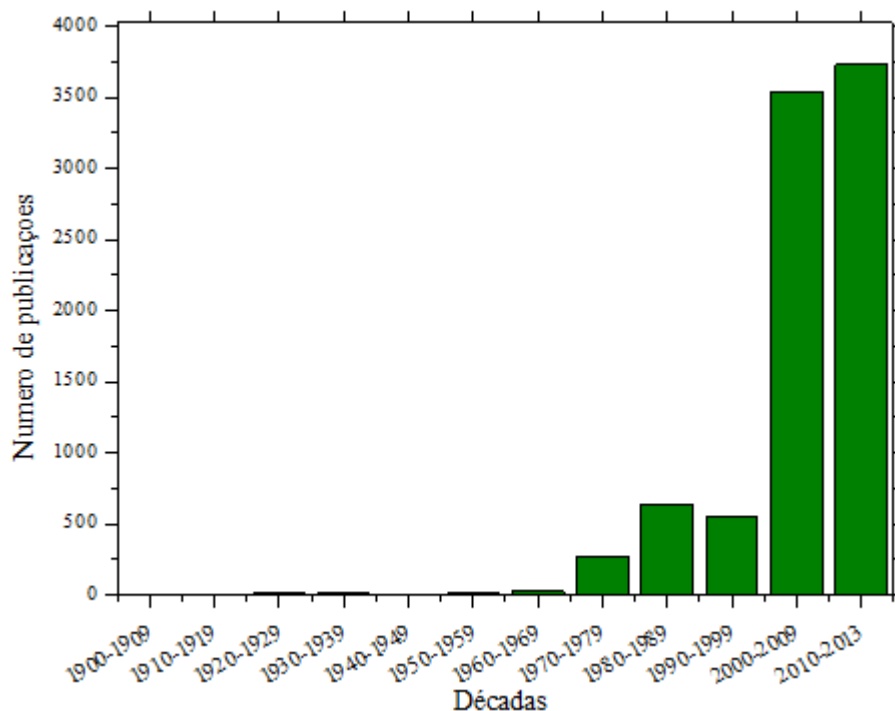


Figura 8 - Número de publicações encontradas por década usando a palavra-chave "*hydrogen production*".

Assim como no caso do número de patentes, o número de publicações tratando sobre produção de H₂ teve um aumento substancial do ano de 2000 em diante. Mas, pode-se ver a grande diferença entre o número de registros de patentes e o de publicações. O número de patentes registradas a partir do ano de 2000 representa apenas 15% do número de publicações a partir do ano de 2000, o que demonstra os grandes obstáculos existentes em se transformar pesquisas sobre produção de H₂ em tecnologias concretas.

A figura 9 mostra o número de publicações em revistas registradas entre os anos de 1900 e 2013 usando a palavra-chave "*degradation of formaldehyde*". Pode-se ver que a pesquisa sobre degradação de formaldeído teve início na década de 60 e que novamente tem-se um número bem maior de publicações em revistas do que de registro de patentes. Aqui salienta-se a dificuldade que é encontrada na substituição do formol nos seus mais diversos usos por produtos menos nocivos ao meio ambiente, o que pode refletir no reduzido número de patentes registradas sobre o tema.

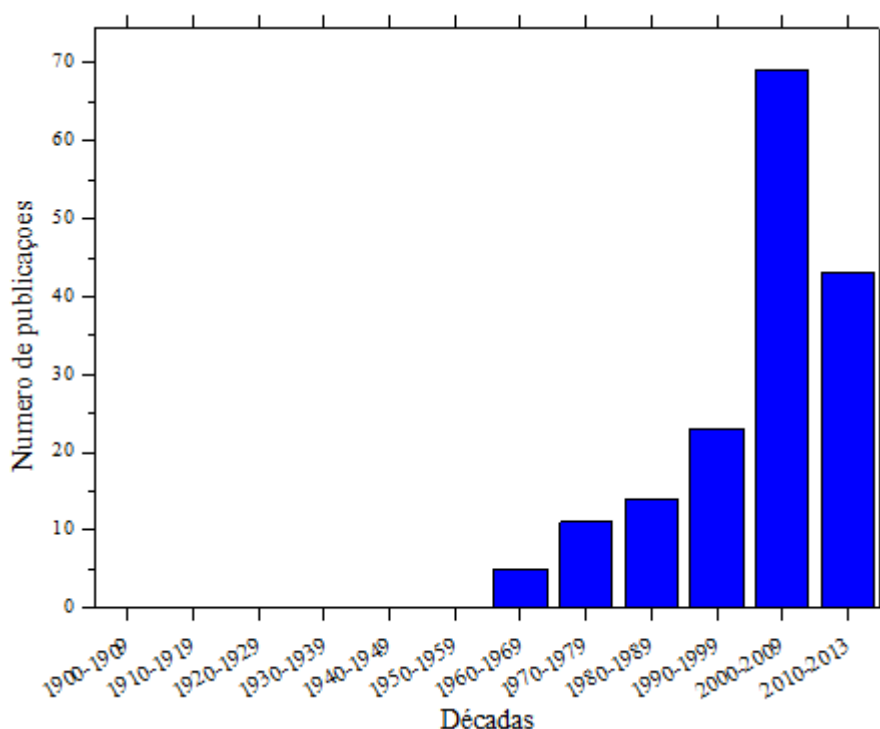


Figura 9 - Número de publicações encontradas por década usando a palavra-chave "*degradation of formaldehyde*".

Mais especificamente, pesquisando o número de publicações com os termos "*photocatalytic degradation of formaldehyde*" e "*photocatalytic hydrogen production*" (figura 10) vê-se que o número de publicações também foi mais expressivo que o de patentes registradas e que a tecnologia fotocatalítica começou a ser pesquisada somente nos anos 80. Em 2012, Slamet e outros publicaram seu trabalho sobre a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de uma mistura de glicerol/água sobre um fotocatalisador de Pt-N-nanotubos de TiO₂. Os nanotubos de TiO₂ foram dopados com platina e nitrogênio e através de análises foi detectada a estrutura cristalina anatase pura. A concentração ótima de glicerol obtida foi de 50% v/v e foi observada geração de H₂ duas vezes maior em comparação com as

nanopartículas de TiO₂, usando os nanotubos de TiO₂, e de 13 vezes usando os nanotubos dopados (SLAMET, TRISTANTINI *et al.*, 2013).

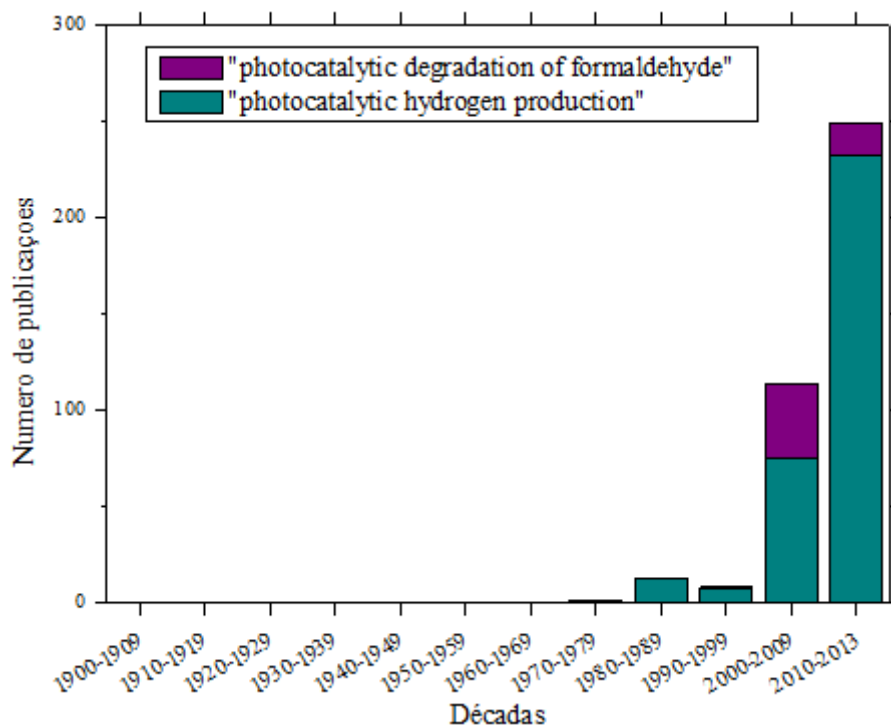


Figura 10 - Número de publicações encontradas por década usando as palavras-chave "photocatalytic degradation of formaldehyde" e "photocatalytic hydrogen production".

3.2 LEGISLAÇÃO

No Brasil, a legislação não estabelece limite de concentração de Formaldeído em efluentes descartados (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005). De acordo com a agência de proteção ambiental da Polônia, o valor máximo permitido para o descarte de formol em águas superficiais e em efluentes tratados é 0,2 e 2 mg L⁻¹, respectivamente (KASZYCKI e KOLOCZEK, 2002), e na água tratada, é 50 µg L⁻¹ (NAWROCKI, DABROWSKA *et al.*, 2002).

4. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da degradação de soluções de Formol com simultânea geração de hidrogênio (H_2) e teve como objetivos específicos:

- Determinar uma concentração ótima de solução de Formol a fim de obter a sua degradação e produção de H_2 satisfatórios;
- Comparar os resultados de degradação e produção de H_2 de reações utilizando diferentes fotocatalisadores. São eles: NTs de TiO_2 puros e NTs de TiO_2 impregnados com NPs de Pt depositadas por “sputtering” em 2, 6 e 12 segundos;
- Averiguar a repetibilidade das reações considerando os parâmetros de concentração de CH_2O e fotogeração de H_2 ;
- Analisar os custos do presente processo de degradação comparando com outros processos oxidativos avançados utilizados para o mesmo fim.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A conscientização da sociedade a respeito das questões de sustentabilidade e de problemas ambientais vem aumentando muito nas últimas décadas. Isto está fazendo com que cada vez mais instituições públicas e empresas assumam a consciência de utilizar recursos sustentáveis e de minimizar a poluição do meio ambiente.

Nesse sentido, levando em conta a grande importância do tratamento de efluentes e também da utilização de fontes de energia renováveis, este projeto tecnológico propõe uma opção de tratamento de efluentes contendo Formol que ao mesmo tempo que degrada o efluente, produz gás H_2 . A presente proposta é ambientalmente correta, pois além de tratar um efluente altamente tóxico, gera o gás H_2 , um combustível promissor para suprir a demanda de energia futura.

O estudo em questão envolve uma reação fotocatalítica que degrada os efluentes contendo formol, pois utiliza o formol como um agente de sacrifício na geração de H_2 . O efluente em questão ainda é muito gerado por laboratórios, pois provém principalmente do embalsamamento de peças anatômicas e da conservação de cadáveres e órgãos. Assim, o tratamento proposto além de representar um benefício ao meio ambiente, também representa um ganho econômico ao passo que utiliza um resíduo gerado para obter um produto de valor agregado atendendo às dimensões ambiental e econômica do desenvolvimento sustentável.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade desta proposta, foram determinadas condições experimentais para sistematizar o processo de degradação fotocatalítica considerando os parâmetros de concentração de Formol, tempo de irradiação e características do fotocatalisador utilizado. Também, este projeto propõe uma análise de custos comparando o processo de degradação proposto com outros processos oxidativos avançados utilizados para o mesmo fim, apontando as diferenças e vantagens entre os processos e os efluentes tratados obtidos.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 FORMOL

Para o preparo das soluções utilizou-se água deionizada. O Formaldeído 37% (HCHO, $30,03 \text{ g mol}^{-1}$, Densidade (20°C) $1,09 \text{ g cm}^{-3}$) usado nos experimentos foi adquirido na Synth.

As soluções de trabalho foram preparadas nas concentrações de 4,03; 20,17; 40,33; 80,66; 120,99; e $161,32 \text{ g L}^{-1}$. Como amostra real utilizou-se o efluente contendo Formol do Laboratório de Patologia Animal da Faculdade de Veterinária da UFRGS.

6.2 REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

O processo de degradação do Formol com simultânea fotogeração de H_2 foi realizado através de reação fotocatalítica sobre a superfície de um semicondutor, o TiO_2 na forma de NTs sintetizados no Instituto de Física/UFRGS. Utilizou-se NTs de TiO_2 impregnados com NPs de Pt depositadas por “sputtering” para melhorar a eficiência de produção de hidrogênio.

As reações foram realizadas sob agitação em um reator fotoquímico fechado, calibrado, de Teflon, de 65 mL, com uma janela de Quartzo através da qual a radiação incide, com um suporte para acomodar os nanotubos e com um orifício fechado com um septo cromatográfico através do qual foram feitas as coletas de gás para posterior análise. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de Xe/Hg de 150 W de potência. O feixe de luz foi focado de forma a cobrir homogeneamente toda a superfície fotocatalítica. Um desenho esquemático do sistema fotocatalítico utilizado pode ser visto na Figura 11.

O volume de solução utilizada em todas as reações fotocatalíticas foi de 50 ml restando 15 ml para o gás fotogerado. Previamente ao início da reação, o reator é purgado utilizando um fluxo moderado de gás Argônio sob agitação constante. A fotogeração de H_2 , CO e CO_2 foi medida por Cromatografia Gasosa (CG) com detector de condutividade térmica (DCT) e detector de ionização de chama (DIC) representada nos gráficos em μmol de H_2 fotogerado por cm^2 de fotocatalisador ($\mu \text{ mol cm}^{-2}$). Um volume de 500 μL do gás contido no reator foi recolhido com uma seringa de gás em intervalos de uma hora. Ao final da reação, a solução tratada foi guardada para posterior análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector Ultravioleta (UV). A partir das concentrações determinadas

por CLAE/UV calculou-se o grau de conversão da degradação do formaldeído utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

onde,

C_i é a concentração inicial da solução de formol $80,66 \text{ g L}^{-1}$ medida antes da reação fotocatalítica;

C_f é concentração final da solução de formol $80,66 \text{ g L}^{-1}$ medida após a reação fotocatalítica.

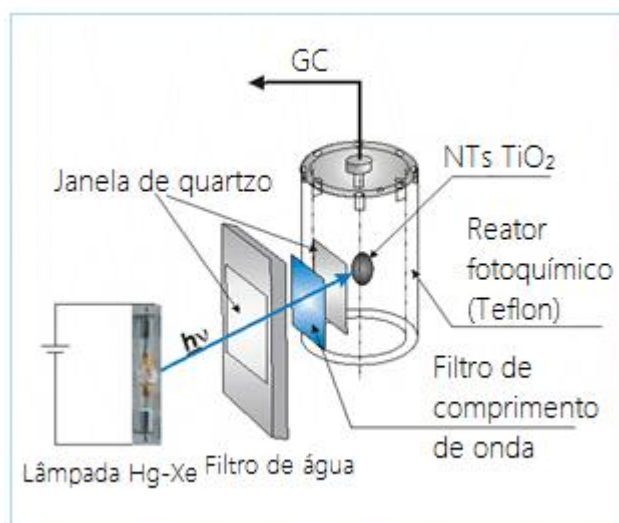


Figura 11 - Desenho esquemático do sistema fotocatalítico.

6.2.1 Fotocatalisadores avaliados

Foram avaliados dois tipos de fotocatalisadores:

- Nanotubos de dióxido de titânio puros (NT puro) e;
- Nanotubos de dióxido de titânio impregnados com Nanopartículas de Platina depositadas por “sputtering” em 2, 6 e 12 segundos (NT/Pt sputtering 2 s, NT/Pt sputtering 6 s, NT/Pt sputtering 12 s).

As matrizes de NT de TiO_2 foram preparadas por anodização de placas de Ti de 2,7 cm de diâmetro, em eletrólitos compostos de Etilenoglicol (300 mL), água destilada (10% em volume), e líquido iônico NH_4F (0,5% em massa). Antes de cada anodização, as placas de Ti são limpas com acetona e em seguida, enxaguadas com água destilada. A anodização foi realizada em temperatura ambiente utilizando uma célula com dois electrodos padrão (ALLAM e GRIMES, 2008; JOHN, MOHAPATRA *et al.*, 2009). A placa de Ti foi utilizada como ânodo e uma placa de platina (3 cm de diâmetro) como o cátodo, sob aplicação de

tensão constante na faixa de 20 – 100 V. A distância entre os eletrodos foi mantida em 3 cm, em todas as experiências. Após o processo de anodização, todas as amostras foram enxaguadas com água destilada e secas ao ar à temperatura ambiente.

Com o objetivo de obter estruturas com maior porosidade e maior percentual da fase anatase realizou-se tratamento térmico (FERNANDES MACHADO e SANTANA, 2005). As amostras foram tratadas a 400 °C por 3 h, em atmosfera ambiente, com uma rampa de aquecimento de 20°C min⁻¹. Após, NPs de Pt foram depositadas por DC-magnetron sputtering.

6.3 MONITORAMENTO DOS PRODUTOS DOS PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

6.3.1 Cromatografia a Gás (CG)

Para a análise de cromatografia gasosa das alíquotas de gás, foi utilizado o cromatógrafo a gás Agilent 6820 equipado com DCT e DIC, uma coluna empacotada Porapak-Q e com Argônio como gás de arraste. Um volume de 500 µL do gás contido no reator fechado foi recolhido com uma seringa estanque a gás, e a quantidade de hidrogênio produzido foi medida em intervalos de uma hora. Para a detecção de CO e CO₂ foi instalado um metanizador com catalisador de Ni após o detector DCT e antes do DIC. Assim podia ser medida com alta sensibilidade a formação de CO e CO₂ com o DIC.

6.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para determinar a concentração de Formaldeído nas soluções que passaram pelo tratamento fotocatalítico, foi utilizado um cromatógrafo HPLC Dionex Ultimate – 3000 com detector UV. Primeiramente foi realizada a derivatização do formaldeído com 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH).

Condições da cromatografia líquida:

- Coluna Acclaim 120 (5 µm de tamanho de partícula x 4.6 mm de diâmetro x 250 mm de comprimento);
- Modo Isocrático (55 % Acetonitrila e 45 % Água);
- Comprimento de onda do detector UV de 350 nm;
- Temperatura ambiente;
- Volume de injeção de 20 µL;

- Fluxo de 1 mL min⁻¹.

6.3.2.1 Derivatização

O formaldeído possui propriedades que desfavorecem a escolha de um método de análise como, alta volatilidade, elevada polaridade, baixo peso molecular e ausência de grupos cromóforos. No entanto, a derivatização permite o uso de técnicas como a espectrofotometria para sua determinação (NAGESWARI, KRISHNA REDDY *et al.*, 2012).

Por ser um aldeído, o formaldeído é derivatizado preferencialmente com a 2,4-Dinitrofenilhidrazina (Figura 12) que introduz propriedades cromóforas à molécula de formaldeído, conforme cita a literatura (HENRIKS-ECKERMAN, SUURONEN *et al.*, 2008; NAGESWARI, KRISHNA REDDY *et al.*, 2012).

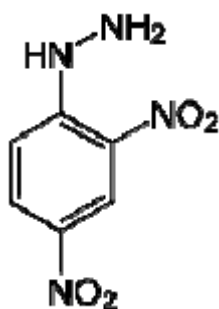


Figura 12 - Estrutura da 2,4-Dinitrofenilhidrazina.

O formaldeído reage com a 2,4-dinitrofenilhidrazina na razão molar 1:1 formando o formaldeído-2,4-dinitrofenilhidrazona (Figura 13) que tem um máximo de absorção da radiação UV no comprimento de onda de 355 nm (NAGESWARI, KRISHNA REDDY *et al.*, 2012).

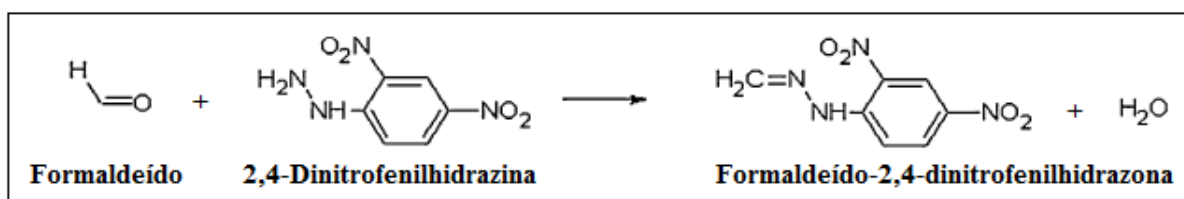


Figura 13 - Esquema da reação de derivatização do formaldeído com DNPH.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 EFEITO DO FOTOCATALISADOR

As reações fotocatalíticas para avaliar o efeito do fotocatalisador utilizado foram realizadas utilizando-se solução $80,66 \text{ g L}^{-1}$ de Formol com lâmpada de radiação de Hg/Xe de 150 W. Foi feita uma reação na ausência de fotocatalisador para avaliar o efeito que a fonte de radiação tem na fotogeração de H_2 . Observou-se pouca produção de H_2 , CO e CO_2 . Por isso pode-se constatar que o fotocatalisador tem papel fundamental na reação de degradação do formol e fotogeração de H_2 .

O gráfico comparativo da produção de H_2 , CO e CO_2 utilizando os diferentes tipos de fotocatalisadores encontra-se na Figura 14. Observou-se que quando a concentração de NPs de Pt é baixa (2 s de deposição) o CO_2 é o principal componente gasoso produzido junto ao CO e à medida que a concentração de NPs de Pt aumenta o H_2 passa a ser o principal componente gasoso.

A Pt é conhecida por suas propriedades de estabilização de elétrons melhorando o contato ôhmico na interfase entre a superfície do TiO_2 e as NPs de Pt (ZOU, CHEN *et al.*, 2005). Isto pode ser observado nos resultados obtidos considerando que os NTs de TiO_2 com “sputtering” de 6 e 12 segundos produziram cerca de 40 vezes mais H_2 que os outros fotocatalisadores. Possivelmente, o fato dos NTs de TiO_2 com “sputtering” de 12 segundos terem gerado menos H_2 que os NTs de TiO_2 com “sputtering” de 6 segundos seja explicado pelo recobrimento excessivo dos NTs pelas NPs de Pt no “sputtering” de 12 segundos, o que pode ter desativado os sítios catalíticos.

O mesmo resultado foi obtido em outro trabalho (LANGUER, SCHEFFER *et al.*, 2013). Quando comparados NTs de TiO_2 carregados com Pt em 2, 6 e 12 s; a maior taxa de produção de H_2 foi obtida com NTs de TiO_2 carregados com Pt em 6 s. Neste trabalho foi obtida uma produção de H_2 em torno de $1,40 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ usando solução de metanol/água (1/8 v/v) e em torno de $0,40 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ usando apenas água destilada, quando utilizado NTs de TiO_2 carregados com Pt em 6 s. Wender et.al obtiveram uma produção de H_2 em torno de $0,25 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (WENDER, FEIL *et al.*, 2011).

No presente trabalho a máxima produção de H_2 quando utilizado o mesmo fotocatalisador foi de $0,24 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ usando solução $80,66 \text{ g L}^{-1}$ de formol. Levando em conta que a lâmpada utilizada no presente trabalho está com sua vida útil no final, mas que

também o sistema fotocatalítico tem outra aplicabilidade que é a fotodegradação de formol, este trabalho mostra uma boa produção de H_2 , comparável a outros trabalhos.

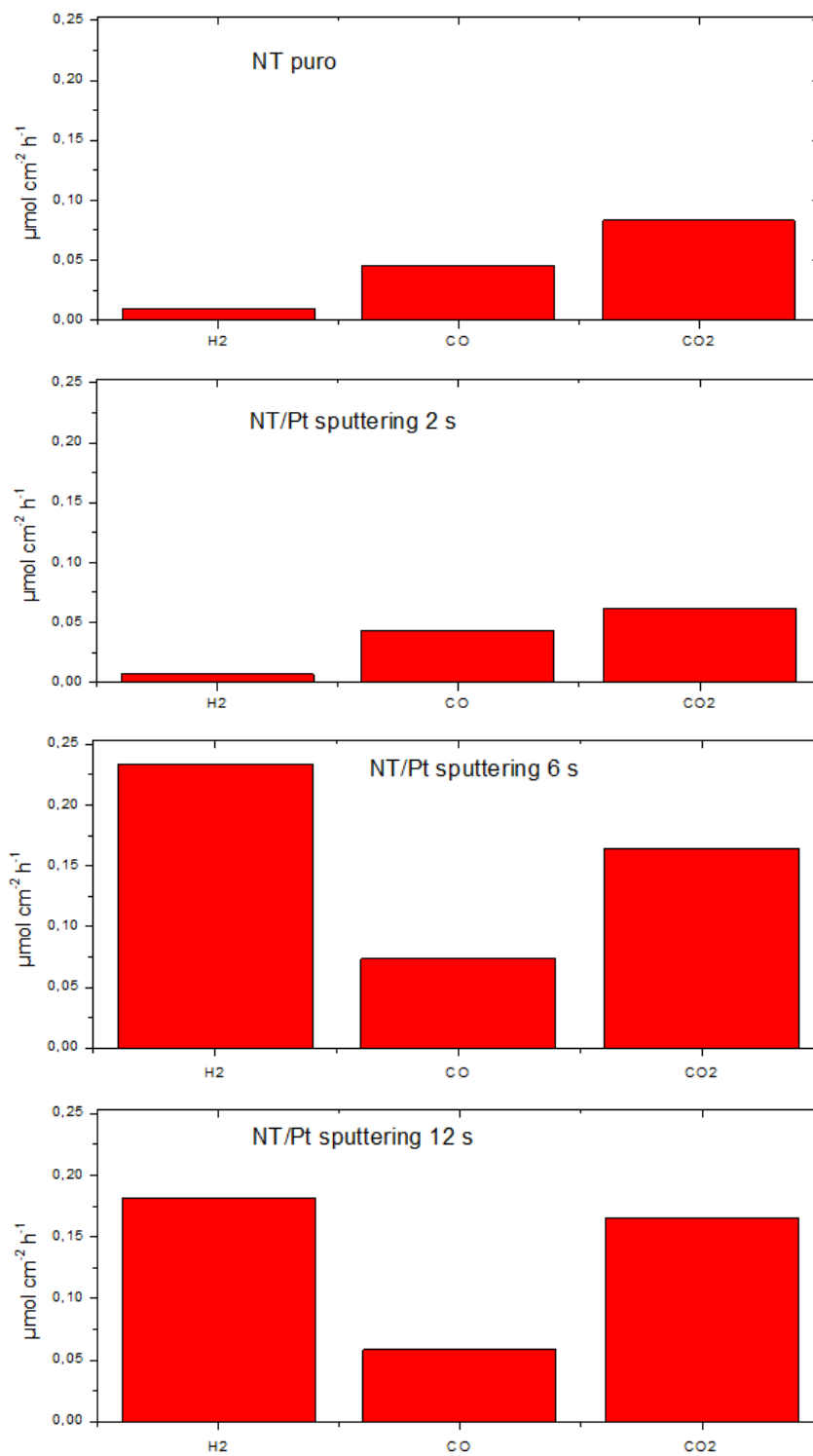


Figura 24 - Quantidade de H_2 , CO e CO_2 fotogerados usando diferentes fotocatalisadores com solução $80,66 \text{ g L}^{-1}$ de formol.

A Tabela 4 mostra a variação do grau de conversão da reação de degradação do formaldeído com o uso dos diferentes fotocatalisadores, sendo que a concentração inicial de formaldeído medida por CLAE foi de 4275,83 mg L⁻¹. A concentração teórica de uma solução 20% v/v de formaldeído é de 80.660 mg L⁻¹, mas para os cálculos deste trabalho foi considerada a concentração obtida por CLAE. A grande diferença entre a concentração teórica e a obtida por CLAE pode ter ocorrido devido à solução submetida a CLAE estar polimerizada (com dímeros e trímeros) ou devido a erros experimentais. Pode-se ver que a reação 2 foi a que proporcionou maior grau de conversão na degradação do formol. O aumento no grau de conversão da reação 1 para a 2, pode ser explicado pelo aumento da eficiência do fotocatalisador quando pequenas quantidades de metal são depositadas na superfície do fotocatalisador (MILLS, DAVIES *et al.*, 1993; FEIL, MIGOWSKI *et al.*, 2010). Já a diminuição do grau de conversão da reação 2 para as reações 3 e 4 pode ter ocorrido devido ao recobrimento excessivo dos nanotubos pelas nanopartículas de Pt, o que desativa os sítios catalíticos.

Observando os dados de geração de H₂ e de degradação de formol, vê-se que a reação que apresentou a maior geração de hidrogênio, não foi a mesma que mais degradou o formol. Também foi observada outra interessante propriedade do sistema fotocatalítico: as reações 1 e 2 foram as que degradaram mais o formaldeído e também foram as que produziram mais CO e CO₂ em relação à H₂, como mostra a figura 14. Uma solução para o pouco rendimento na degradação do formol da reação 3 (que gerou mais H₂) poderia ser o aumento da área do fotocatalisador, o aumento do tempo de reação e/ou o uso de uma lâmpada de maior potência.

Tabela 4 - Efeito do fotocatalisador no grau de conversão da reação de degradação de solução 80,66 g L⁻¹ de formol.

Reação	Fotocatalisador	Concentração de formaldeído (mg L ⁻¹)	Grau de conversão (%)
1	NT puro	2035,3	52,4
2	NT sputtering 2 s	1303,2	69,5
3	NT sputtering 6 s	3438,8	19,6
4	NT sputtering 12 s	> inicial	-

A partir destes resultados, constatou-se que variando o fotocatalisador utilizado, é possível ocorrer a fotogeração de H₂ bem como uma redução na concentração de formaldeído. O formol é eficiente como composto de sacrifício para a produção de H₂ assim como pode ser

degradado pelo sistema proposto. Porém, são necessárias mais análises para a confirmação da redução da concentração de formaldeído no sistema.

7.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FORMOL

As reações fotocatalíticas para avaliar o efeito da concentração da solução de Formol utilizaram lâmpada de radiação de Hg/Xe de 150 W e o fotocatalisador NT puro. O gráfico comparativo da produção de H₂ utilizando as diferentes concentrações de Formol é apresentado na Figura 15. A melhor condição para o processo foi com a solução de concentração 80,66 g L⁻¹ que apresentou geração de H₂ de 0,01 μmol cm⁻² h⁻¹.

A diminuição da produção de H₂ em concentrações acima de 80,66 g L⁻¹ possivelmente ocorreu devido ao fato de que a absorção da radiação pela solução pode ter sido limitada pela formação de dímeros e trímeros, que interferem nas velocidades de adsorção-desorção na superfície do fotocatalisador. Além disso, o processo fotocatalítico pode produzir espécies intermediárias na superfície do catalisador que podem ficar adsorvidas e podem ser de difícil desorção (SKOOG, WEST et al., 2006).

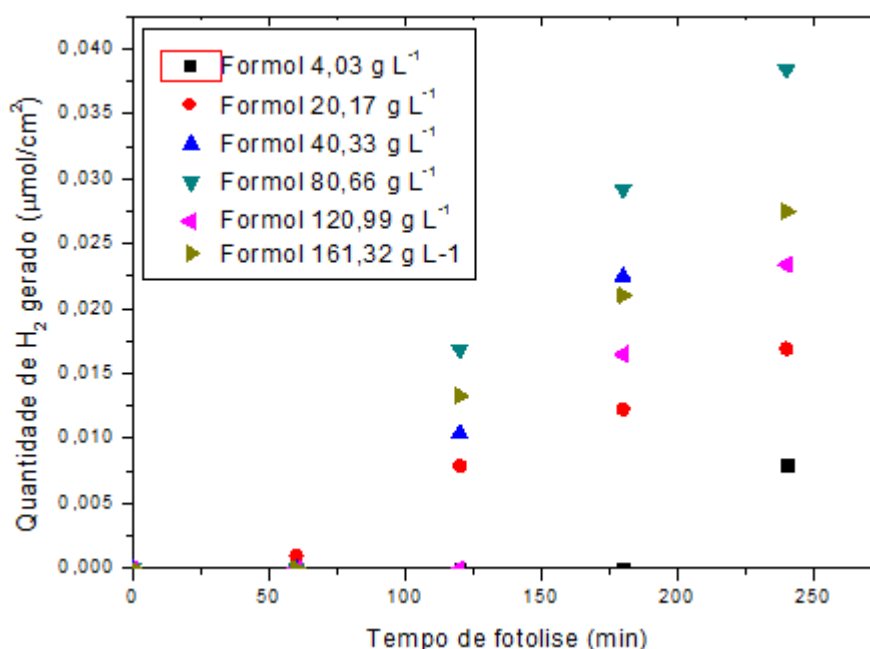


Figura 15 - Quantidade de hidrogênio fotogerado em função do tempo irradiação usando diferentes concentrações da solução de formol e fotocatalisador NT puro.

7.3 EFEITO DO METANOL NA PRODUÇÃO DE H₂

O Formaldeído em solução aquosa forma hidratos de formaldeído e polimeriza, podendo existir como metileno glicol. Na maioria dos casos, é empregado na forma de solução aquosa, como por exemplo, a formalina (reagente PA 37%) a qual é adicionada um percentual de metanol (10%) para sua estabilização. (BEAUCHAMP, R. et al, 2002; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER 2006)

Para avaliar o efeito que esta porcentagem de metanol tem sobre a produção de H₂ foi feita uma reação fotocatalítica com metanol 21,80 g L⁻¹ que é a concentração de metanol numa solução 80,66 g L⁻¹ de formol. O gráfico comparativo da produção de H₂ encontra-se na Figura 16.

Pode-se observar que a produção de H₂ na reação fotocatalítica do metanol 21,80 g L⁻¹ atingiu um pico em 3 horas de reação, que representa 36% da produção de H₂ com formol, o que não acontece com a produção de H₂ com formol 80,66 g L⁻¹ que em 4 horas de reação continua crescendo.

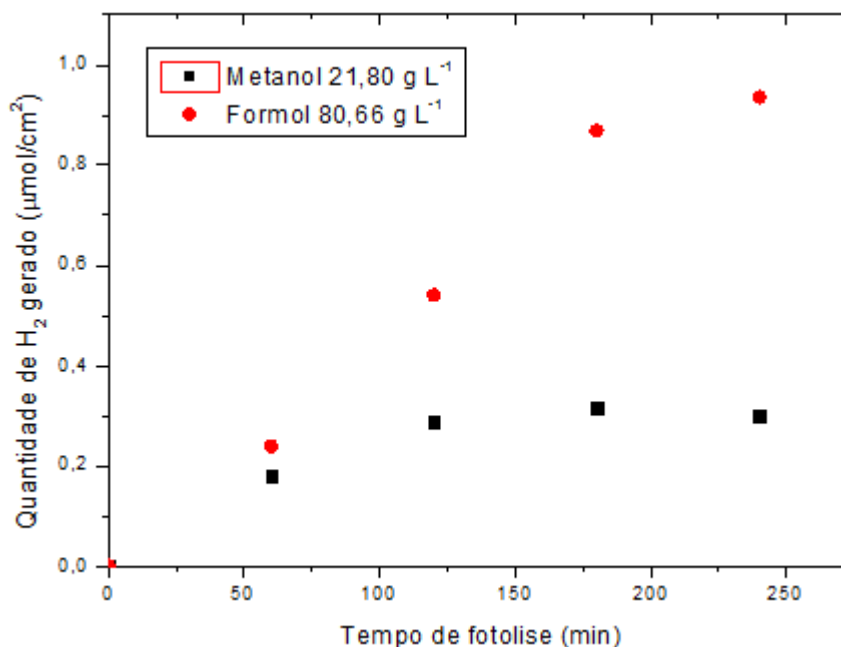


Figura 16 - Quantidade de H₂ fotogerado em função do tempo de irradiação usando solução 21,80 g L⁻¹ de metanol e solução 80,66 g L⁻¹ de formol com fotocatalisador NT/Pt sputtering 6 s.

7.4 ESTUDO DE REPETIBILIDADE

Foram realizadas reações fotocatalíticas usando o fotocatalisador NT com sputtering de Pt de 6 s, nas mesmas condições de ensaio em dias diferentes, para avaliar a repetibilidade do processo. Na Tabela 5 encontram-se os resultados obtidos. Com relação ao H₂ fotogerado, não se pode concluir com respeito à repetibilidade e seriam necessários dados para se ter uma melhor estatística. Já com relação à concentração de formaldeído após a reação, foi obtida uma boa repetibilidade como mostra os CV% de 13,3 e 11,0.

Tabela 5 - Resultados de repetibilidade.

Reação	Velocidade de geração de H ₂ (μmol h ⁻¹)	CV% velocidade	H ₂ fotogerado (μmol)	CV% H ₂	Concentração de formaldeído após reação (mg L ⁻¹)	CV% Concentração formaldeído
1	1,9		6,16		3937,8	
		11,6		7,9		13,3
2	2,1		6,61		3438,8	
		52,0		39,2		11,0
3	1,2		4,37		3852,4	

7.5 DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES REAIS DE FORMOL

A reação fotocatalítica proposta para degradação de formol com produção de H₂ foi empregada com efluente real utilizando NTs de TiO₂ com deposição de Pt com tempo de 6 s. Observou-se diminuição na produção de H₂, CO e CO₂ com relação à solução padrão aquosa. Respectivamente as concentrações foram: 0,0027; 0,0177; 0,1497 μmol cm⁻² h⁻¹. Este comportamento pode ser atribuído à diminuição da atividade fotocatalítica do sistema utilizado. Porém, testes mostraram que a atividade pode ser recuperada parcialmente após ciclos de fotocatalise em soluções aquosas de metanol e fazendo tratamento térmico no catalisador.

7.6 ANÁLISE DE CUSTOS

Para avaliar os custos do processo de degradação de efluentes de formol, é necessário considerar a quantidade de matéria prima envolvida na produção do fotocatalisador, os equipamentos utilizados no tratamento e o gasto energético em todas as etapas. Combinando isso com o custo das análises de controle periódicas, é possível projetar os gastos envolvidos no tratamento em grande escala.

Primeiro calcula-se a quantidade de reagentes usada por lâmina de fotocatalisador produzida. Como descrito anteriormente, os reagentes utilizados na produção do fotocatalisador são placas de Ti de 2,7 cm de diâmetro, Etilenoglicol, NH_4F e NPs de Pt. As NPs de Pt foram depositadas por DC-magnetron sputtering e seu custo foi apresentado como um total entre o valor das NPs e o valor do processo de deposição. Levando em consideração as quantidades consumidas de cada reagente, assim como o rendimento do processo, calcula-se a Tabela 6 que mostra a quantidade gasta de cada reagente por lâmina de fotocatalisador. Para uma estimativa realista dos custos de produção, também foi feita uma pesquisa de preço entre alguns fornecedores dos reagentes usados. O preço médio de cada reagente está descrito na Tabela 6.

Tabela 6 - Quantidade necessária, de cada um dos reagentes envolvidos, para a preparação de uma lâmina de fotocatalisador, e o preço de cada um desses reagentes.

Reagente	Consumo/lâmina de fotocatalisador	Custo/lâmina de fotocatalisador
Placa de Ti	7,07 cm ²	R\$ 0,28
Etilenoglicol	300 mL	R\$ 38,70
NH_4F	1,668 g	R\$ 0,83
Pt (DC-magnetron sputtering)	-	R\$ 167,00
Total	-	R\$ 206,81

O custo do equipamento usado no tratamento proposto encontra-se discriminado na Tabela 7. Considerando que é um investimento inicial, será amortizado ao longo do tempo de acordo com o retorno na forma de lucro da aplicação da tecnologia proposta.

Tabela 7 - Equipamentos utilizados no tratamento do formol com seus respectivos custos.

Item	Quantidade	Custo
Painel de tratamento (6 m ²)	1 u.	R\$ 2.000,00
Cilindro de gás (10 m ³)	1 u.	R\$ 790,00
Bombas de recirculação	3 u.	R\$ 500,00
Lâmpadas UV (230 – 450 nm, 1950W)	30 u.	R\$ 13.500,00
Total		R\$ 16.790,00

Também, deve-se levar em consideração os gastos energéticos, que podem atingir quantias bastante relevantes em grande escala. Ao longo do processo, as etapas que consomem quantidade considerável de energia são: anodização (fonte), tratamento térmico do fotocatalisador (mufla), DC-magnetron sputtering, recirculação do efluente (bombas), reação fotocatalítica (lâmpadas UV), anodização (trocador de calor) e anodização (ultra-som). Com base na potência de cada um dos equipamentos, no rendimento de cada etapa e em algumas considerações simples, pode-se estimar o gasto aproximado, como descrito na Tabela 8.

Tabela 8 - Discriminação das etapas que apresentam maior gasto energético no processo de tratamento do efluente de formol.

Etapas	Consumo por litro de efluente tratado	Custo litro
Anodização (fonte)	1116,7 Wh	R\$ 0,2390
Tratamento térmico (mufla)	6696,0 Wh	R\$ 1,4331
Recirculação do efluente (bombas)	60,0 Wh	R\$ 0,0128
Reação fotocatalítica (lâmpadas UV)	35100,0 Wh	R\$ 7,5121
Anodização (trocador de calor)	61640,0 Wh	R\$ 13,1922
Anodização (ultra-som)	5896,0 Wh	R\$ 1,2619

Para o custo energético, foi usada a tarifa industrial média de 2013 relatada pela Agência Nacional de Energia Elétrica, R\$ 0,21402/kWh. Levando em conta o gasto mensal com análises de controle da composição das fases líquida e gasosa (CG e UV-Vis) e o gasto mensal com gás Argônio para manter atmosfera inerte durante o tratamento e considerando que são tratados 300 L de efluente por mês, pode-se calcular o gasto mensal total explicitado

na Tabela 9. O custo com o fotocatalisador será considerado inicial, sendo necessário apenas tratamento térmico periódico para manter sua atividade.

Tabela 9 - Preço, em reais, de cada uma das etapas envolvidas no tratamento mensal do efluente.

Etapas	Custo mensal (R\$)
Tratamento térmico (mufla)	R\$ 429,92
Recirculação do efluente (bombas)	R\$ 3,85
Reação fotocatalítica (lâmpadas UV)	R\$ 2.253,63
Gás Ar	R\$ 115,00
CG	R\$ 400,00
UV-Vis	R\$ 60,00
Total	R\$ 3.262,40

Sendo assim, o investimento inicial será devido principalmente à fabricação do fotocatalisador e ao equipamento usado no tratamento. Para um sistema de tratamento de 6 m² de área, o fotocatalisador terá um custo de R\$ 1.385.627,00 e o equipamento terá um custo de R\$ 16.790,00. O alto preço do fotocatalisador não é inesperado visto que sua produção é feita em escala de laboratório. Mas, se fabricado em escala industrial com as devidas adaptações certamente teria seu custo reduzido.

De acordo com a tabela 9, o custo mensal do tratamento do efluente é de R\$ 3.262,40, o que corresponde a um valor de R\$ 10,90 por litro de efluente. Comparando com o valor de incineração fornecido pelo CGTRQ/UFRGS, de R\$ 7,80, esse valor mantém aberta a possibilidade de aplicação do sistema proposto com a devida adaptação para a versão industrial.

8. CONCLUSÃO CRÍTICA

Os resultados experimentais mostraram que o sistema NTs de TiO₂/Pt representa uma opção atrativa para degradar soluções aquosas de formol com mineralização do contaminante e produção simultânea de hidrogênio. Controlando a quantidade de Pt depositada é possível controlar as reações de geração de H₂ e mineralização do formol.

Foi obtido 69,5% de degradação do formaldeído quando utilizado o fotocatalisador NTs de TiO₂/Pt 2 s. Porém, com este fotocatalisador não foi obtida uma boa produção de H₂ (apenas 0,007 μmol cm⁻² h⁻¹). Já o sistema catalítico que utilizou NTs de TiO₂/Pt 6 s apresentou uma considerável produção de H₂ (0,24 μmol cm⁻² h⁻¹) mas degradou apenas 20% do formaldeído. Algumas alternativas para aumentar o rendimento na degradação do formol seriam: utilizar uma fonte de radiação de Hg/Xe de 300 W que apresentou 60 vezes mais produção de H₂, aumentar a área do fotocatalisador e/ou aumentar o tempo de reação.

Quando o efluente contendo Formol da Faculdade de Veterinária da UFRGS foi testado foi observada uma grande diminuição na produção de H₂ provavelmente, também, devido à diminuição da atividade fotocatalítica do fotocatalisador. Porém, testes mostraram que a atividade pode ser recuperada parcialmente após ciclos de fotocátalise em soluções aquosas de metanol e fazendo tratamento térmico no catalisador.

O processo permitiria em principio degradar efluentes reais de formol com altas velocidades de geração de H₂. Dos dados obtidos se pode concluir que a metodologia empregada no presente trabalho pode ser potencialmente recomendada em tratamentos de efluentes contendo Formol.

REFERÊNCIAS

- AKBARZADEH, R., UMBARKAR, S. B. et al. Vanadia-titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. **Applied Catalysis A: General**, v.374, n.1-2, p.103-109, 2010.
- AL-EKABI, H., SERPONE, N. Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v.92, n.20, p.5726-5731, 1988.
- ALBERICI, R. M. Cinética de destruição em processos fotocatalíticos. Exame de qualificação geral de doutorado. Campinas: Instituto de Química - UNICAMP, 1994.
- ALBERICI, R. M., JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.14, p.55-68, 1997.
- ALBU, S. P., GHICOV, A. et al. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. **Nano letters**, v.7, n.5, p.1286, 2007.
- ALLAM, N. K., GRIMES, C. A. Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.92, n.11, p.1468-1475, 2008.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, n.1, p.51-59, 1999.
- ARAÑA, J., MARTÍNEZ NIETO, J. L. et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. **Chemosphere**, v.55, n.6, p.893-904, 2004.
- ASH, J. E., BUDAVARI, S. **The Merck Index**: For Apple Macintosh. Version 12:2. Chapman & Hall. 1997.
- BAMWENDA, G.R., TSUBOTA, S., NAKAMURA, T., HARUTA, M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution : a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.89, p.177-189, 1995.
- BAVYKIN, D. V., FRIEDRICH, J. M. et al. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v.18, n.21, p.2807-2824, 2006.
- BORGARELLO, E., KIWI, J. et al. Sustained water cleavage by visible light. **Journal of the American Chemical Society**, v.103, n.21, p.6324-6329, 1981.
- CHEN, J., POON, C. S. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v.44, n.9, p.1899-1906, 2009.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catalise**. Ed. da USP. 1981.
- COLLINS, C. H., BRAGA, G. et al. **Fundamentos de cromatografia**. Editora da Unicamp. 2006.

- DAVIS, A.P., HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Sci. Technol.**, v.21, p.455-464, 1989.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, 2001.
- EDWARDS, F. G., EGEMEN, E. et al. Ranking of toxics release inventory chemicals using a Level III fugacity model and toxicity. **Water Science and Technology**, v.39, n.10-11, p.83-90, 1999.
- FEIL, A. F., da COSTA, M. V. et al. The influence of aluminum grain size on alumina nanoporous structure. **Journal of Applied Physics**, v.107, n.026103, 2010.
- FEIL, A. F., da COSTA, M. V. et al. From Alumina Nanopores to Nanotubes: Dependence on the Geometry of Anodization System. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.11, n.3, p.2330-2335, 2011.
- FEIL, A. F., MIGOWSKI, P. et al. Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: photocatalysts for hydrogen production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.21, p.1359-1365, 2010.
- FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v.238, n.5358, p.37-38, 1972.
- FUKUNAGA, M. T., GUIMARÃES, J. R. et al. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. **Chemical Engineering Journal**, v.136, n.2-3, p.236-241, 2008.
- GÁLVEZ, J. B., RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C. A. E., BANDALA, E. R., GELOVER, S., LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, 2001.
- GONG, D., GRIMES, C. A. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v.16, n.12, p.3331-3334, 2001.
- GUIMARÃES, J. R., FARAH, C. R. T. et al. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v.107, p.96-101, 2012.
- HENRIKS-ECKERMAN, M.-L., SUURONEN, K. et al. Analysis of allergens in metalworking fluids. **Contact Dermatitis**, v.59, n.5, p.261-267, 2008.
- HOHREITER, D. W., RIGG, D. K. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. **Chemosphere**, v.45, n.4-5, p.471-486, 2001.
- HUANG, C. P., DONG, C. et al. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, n.5-7, p.361-377, 1993.
- IARC. 2006. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, v. 88, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. p.39-325.
- INCA. Instituto Nacional de Câncer – Ministério da Saúde. In: Formol ou Formaldeído.

- Disponível em: <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=795>. Acesso em: 29 mai. 2013.
- IWASE, A., KATO, H. et al. Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. **Catalysis Letters**, v.108, n.1, p.7-10, 2006.
- JOHN, S. E., MOHAPATRA, S. K. et al. Double-Wall Anodic Titania Nanotube Arrays for Water Photooxidation. **Langmuir**, v.25, n.14, p.8240-8247, 2009.
- KAJITVICHYANUKUL, P., LU, M.-C. et al. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.135, n.1-3, p.337-343, 2006.
- KAJITVICHYANUKUL, P., LU, M.-C. et al. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. **Journal of Environmental Management**, v.86, n.3, p.545-553, 2008.
- KASUGA, T., HIRAMATSU, M. et al. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. **Advanced Materials**, v.11, n.15, p.1307-1311, 1999.
- KASZYCKI, P., KOLOCZEK, H. Biodegradation of formaldehyde and its derivatives in industrial wastewater with methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* and with the yeast-bioaugmented activated sludge. **Biodegradation**, v.13, n.2, p.91-99, 2002.
- KAWAI, T., SAKATA, T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, n.15, p.694-695, 1980.
- LANGUER, M. P., SCHEFFER, F. R. et al. Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, n.34, p.14440-14450, 2013.
- LEE, W., SHEN, H. S. et al. Effect of Silver on the Photocatalytic Activity of TiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v.106, n.2, p.288-294, 1993.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E. et al. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, n.2, p.671-698, 1993.
- LI, Y., XIE, Y. et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂. **Chemosphere**, v.63, n.8, p.1312, 2006.
- LI, Y. X., LU, G. X. et al. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. **Appl. Catal. A-Gen.**, v.214, n.2, p.179-185, 2001.
- LINSEBIGLER, A. L., LU, G. et al. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v.95, n.3, p.735-758, 1995.
- LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.23, n.2-3, p.89-114, 1999.
- LIU, H., YE, X. et al. Experimental study of photocatalytic oxidation of formaldehyde and its by-products. **Research on Chemical Intermediates**, v.32, n.1, p.9-16, 2006.

- LU, M. C., ROAM, G. D., CHEN, J. N., HUANG, C. P. Photocatalytic Oxidation of Dichlorvos in the Presence of Hydrogen Peroxide and Ferrous Ion. **Water Science Technology**, v.30, n.9, p.29-38, 1994.
- LU, Z., HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Water Research**, v.32, n.1, p.209-215, 1998.
- MACAK, J. M., TSUCHIYA, H. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.11, n.1-2, p.3-18, 2007.
- MACHADO, N. R. C. F., SANTANA, V. S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. **Catalysis Today**, v.107-108, p.595-601, 2005.
- MATTHEWS, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, v.80, n.2, p.457-471, 1984.
- MILLS, A., DAVIES, R. H. et al. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v.22, n.6, p.417-425, 1993.
- MINGOIA, Q. **Química farmacêutica**. São Paulo: Edições Melhoramentos, 1967. 787 p.
- MOR, G. K., VARGHESE, O. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, n.14, p.2011-2075, 2006.
- MOTHEO, A. J., GONZALEZ, E. R. et al. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.11, p.16-21, 2000.
- MURPHY, A. P., BOEGLI, W. J. et al. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environmental Science & Technology**, v.23, n.2, p.166-169, 1989.
- NAGESWARI, A., KRISHNA REDDY, K. V. S. R. et al. Low-Level Quantitation of Formaldehyde in Drug Substance by HPLC-UV. **Chromatographia**, v.75, n.5-6, p.275-280, 2012.
- NAWROCKI, J., DABROWSKA, A. et al. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. **Water Research**, v.36, n.19, p.4893-4901, 2002.
- NOGUEIRA R. F. P., JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69, 1998.
- OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, v.58, p.2015-2022, 1985.
- OLLIS, D. F. Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes. In: TEDDER, D. W., POHLAND, F. G. **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III**. 1993. cap. 2, p.18-34.
- OSTERLOH, F. E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water.

- Chem. Mat.** v.20, p.35-54, 2008.
- QIU, J., JIN, Z. et al. Fabrication of TiO₂ nanotube film by well-aligned ZnO nanorod array film and sol-gel process. **Thin Solid Films**, v.515, n.5, p.2897-2902, 2007.
- SAKTHIVEL, S., SHANKAR, M. V. et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v.38, n.13, p.3001-3008, 2004.
- SATO, S., WHITE J. M. Photoassisted hydrogen production from titania and water. **The Journal of Physical Chemistry**, v.85, n.5, p.592-594, 1981.
- SCLAFANI, A., MOZZANEGA, M.-N. L. et al. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v.59, n.2, p.181-189, 1991.
- SHIRAIISHI, F., TOYODA, K. et al. Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor. **Chemical Engineering Science**, v.54, n.10, p.1547-1552, 1999.
- SILVA, A. N. M. T., CASTELO-BRANCO, I. M. et al. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. **Chemical Engineering Science**, v.58, n.3-6, p.963-970, 2003.
- SILVA, C. R. D., MANIERO, M. G. et al. Antibacterial Activity Inhibition after the Degradation of Flumequine by UV/H₂O₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.14, n.1, p.106-114, 2011.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M. et al. **Fundamentos de química analítica**. Cengage Learnin. 2006.
- SLAMET, TRISTANTINI, D. et al. Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v.37, n.11, p.1372-1381, 2013.
- SURI, R. P. S., LIU, J. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v.65, n.5, p.665-673, 1993.
- TISLER, T., ZAGORCKONCAN, J. Comparative assessment of toxicity of phenol, formaldehyde, and industrial wastewater to aquatic organisms. **Water Air Soil Pollut.**, v.97, n.3-4, p.315-322, 1997.
- TSENG, J., HUANG, C. P. Mechanistic Aspects of the Photocatalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. In: TEDDER, D. W., POHLAND, F. G. **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management**. 1990. cap. 2, p.12-39.
- WEI, T. Y., WAN, C. C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium-dioxide powders. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.30, n.6, p.1293-1300, 1991.
- WEIBEL, D. E., MICHELS, A. F. et al. Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures. **J. Phys. Chem. C**, v.114,

- n.31, p.13219-13225, 2010.
- WENDER, H., FEIL, A. F. et al. Self-organized TiO₂ nanotube arrays: synthesis by anodization in an ionic liquid and assessment of photocatalytic properties. **ACS Appl Mater Interfaces**, v.3, n.4, p.1359-65, 2011.
- VOHRA, M. S., DAVIS, A. P. Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. In: MID-ATLANTIC INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. 25., 1993, Maryland. **Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference**. Lancaster: TECHNOMIC PUBLISHING COMPANY, 1993. p.275-282.
- YANG, J. J., LI, D. X. et al. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. **J. Photochem. Photobiol. A-Chem.**, v.137, n.2-3, p.197-202, 2000.
- YI, Q., NIU, F. et al. Pd-modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose. **Thin Solid Films**, v.519, n.10, p.3155-3161, 2011.
- YUGANG, D., YUAN, Z. et al. Nano-TiO₂-modified photosensitive resin for RP. **Rapid Prototyping Journal**, v.17, n.4, p.247-252, 2011.
- ZHANG, C., HE, H. et al. Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.65, n.1-2, p.37-43, 2006.
- ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Quim. Nova**, v.21, n.3, p.319-325, 1998.
- ZOU, J.-J., CHEN, C. et al. Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst. **Materials Letters**, v.59, n.27, p.3437-3440, 2005.