

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA DE
POLIVINILPIRROLIDONA DISSOLVIDA EM ÁGUA**

JAQUELINE SUAVE

**Florianópolis
2013**

Jaqueline Suave

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA DE
POLIVINILPIRROLIDONA DISSOLVIDA EM ÁGUA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José

Florianópolis
2013

Suave, Jaqueline

Degradação fotocatalítica heterogênea de polivinilpirrolidona dissolvida em água / Jaqueline Suave ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; co-orientador, Humberto Jorge José. - Florianópolis, SC, 2013. 169 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Polivinilpirrolidona. 4. Dióxido de titânio. 5. Ozônio. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Jaqueline Suave

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA HETEROGÊNEA DE
POLIVINILPIRROLIDONA DISSOLVIDA EM ÁGUA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de
“Doutora em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2013.

Prof.^a Dr.^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José
Coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Universidade Federal de Santa Maria

Prof.^a Dr.^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte
Universidade Federal do Paraná

Prof.^a Dr.^a Maria da Glória Buglione Peruch
Faculdade Estácio de Sá de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

À professora Regina pelos preciosos ensinamentos e pela dedicação e confiança na orientação deste trabalho.

Ao professor Humberto pelo apoio e contribuição na coorientação.

À professora Mônica M. D. Leão pelo apoio durante a realização de doutorado sanduíche no Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH) da UFMG.

Aos professores da banca examinadora pela disponibilidade, dedicação e contribuição na melhoria da presente tese.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PosENQ) pela oportunidade e infraestrutura oferecida.

Aos professores do PosENQ pelo compartilhamento de seus valiosos conhecimentos.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) Ana Paula, Astrid, Carolina, Danielle, Délcio, Elaine, Gabriela, Gisele, Jackson, Jonathan, Luciane, Maria Rita, Michele, Micheline, Paola, Renato, Rubia, Silvia, Solange, Suélen, Tatiana, Thiago e Valdemar pelo convívio e amizade estabelecida durante o transcorrer destes anos.

Às colegas Camila, Jessica e Marília do SMARH pelo companheirismo e ajuda necessária.

Aos alunos de iniciação científica Mariana S. Felipe e Bruno B. Pergher pelo auxílio e dedicação na realização dos experimentos.

Ao Edevilson, secretário do PosENQ, pela enorme prestatividade.

Aos meus pais José e Iracema pelo imenso incentivo e compreensão, aos meus irmãos Jeferson e Josiane pela grande amizade e, à minha avó Rosa (*in memoriam*) por tudo o que me ensinou.

À amiga Ana Paula Kurek pelo apoio e amizade.

À CAPES pelo suporte financeiro ao projeto PROCAD 0064/05-0 e pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

A degradação fotocatalítica heterogênea da polivinilpirrolidona (PVP), um polímero sintético solúvel em água, foi estudada em reator batelada utilizando óxidos semicondutores como fotocatalisador. Primeiramente, os diversos fotocatalisadores foram testados para definir qual apresentava a melhor atividade fotocatalítica na degradação da PVP, sendo que o TiO_2 P25 mostrou-se mais ativo na mineralização deste polímero. O efeito de algumas condições operacionais sobre a eficiência de mineralização foi avaliado por meio de um planejamento fatorial 2^4 . Os resultados obtidos indicaram que o aumento da concentração inicial de PVP apresentava um efeito negativo na eficiência de mineralização. As interações entre as concentrações de H_2O_2 e TiO_2 e entre as concentrações de H_2O_2 e PVP também foram estatisticamente significativas para a remoção de carbono orgânico total (COT). Após isto, na tentativa de aperfeiçoar o processo de mineralização da PVP, avaliou-se a influência da adição de H_2O_2 ou O_3 como oxidantes adicionais no sistema TiO_2/UV . Ao mesmo tempo, analisou-se o efeito das condições operacionais, tais como concentração inicial de polímero, dosagem de fotocatalisador, pH inicial e concentração de H_2O_2 ou vazão de O_3 aplicada. Foi observado que o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou uma constante de velocidade observada de pseudoprimeira ordem 33% maior do que a do processo TiO_2/UV , podendo fornecer remoções de COT acima de 80% em 6 horas de reação, dependendo das condições experimentais empregadas. Contudo, o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ resultou em uma mineralização de cerca de 90% em apenas 60 minutos de reação, mostrando a ocorrência de um efeito sinérgico na combinação de O_3 e TiO_2 sob luz UV, uma vez que a soma das constantes de velocidade observada dos processos individuais foi muito menor do que a constante encontrada para o processo combinado. Análises de toxicidade e biodegradabilidade mostraram, para ambos os processos combinados, que os produtos finais são praticamente inócuos e são menos persistentes do que o poluente original.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Polivinilpirrolidona. Dióxido de titânio. Peróxido de hidrogênio. Ozônio.

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalytic degradation of polyvinylpyrrolidone (PVP), a synthetic water-soluble polymer, was studied in batch reactor using semiconductor oxides as photocatalyst. First, the several photocatalysts were tested to define which one showed the best photocatalytic activity in the degradation of PVP, and the TiO₂ P25 was more active in the mineralization of this polymer. The effect of some operating conditions on the efficiency of mineralization was assessed using a 2⁴ factorial design. The results indicated that increasing the initial concentration of PVP had a negative effect on the efficiency of mineralization. The interactions between H₂O₂ and TiO₂ concentrations and between H₂O₂ and PVP concentrations were also statistically significant for total organic carbon (TOC) removal. After this, in an attempt to improve the mineralization process of PVP, the effect of adding H₂O₂ or O₃ as additional oxidising agents to TiO₂/UV system was evaluated. Concurrently, the effect of operating conditions, such as initial concentration of polymer, photocatalyst dosage, initial pH and concentration of H₂O₂ or O₃ input flow were analyzed. It was observed that TiO₂/H₂O₂/UV process has presented an observed rate constant of pseudo-first order 33% greater than TiO₂/UV process, and it can provide TOC removals over 80% in 6 hours of reaction, depending on the experimental conditions employed. However, TiO₂/O₃/UV process resulted in a mineralization of about 90% in only 60 minutes of reaction, indicating the occurrence of a synergistic effect of the combination of O₃ and TiO₂ under UV light, as the sum of the observed rate constants of individual processes was much lower than the constant found for the combined process. Analysis of toxicity and biodegradability showed, for both combined processes, that the final products are practically harmless and are less persistent than the original pollutant.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Polyvinylpyrrolidone. Titanium dioxide. Hydrogen peroxide. Ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema representativo do processo fotocatalítico na superfície de um material semicondutor.....	33
Figura 2.2 – Formas alotrópicas do TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.....	38
Figura 2.3 – Estrutura molecular da polivinilpirrolidona.....	52
Figura 2.4 – Mecanismo de degradação fotocatalítica do anel de pirrolidona da PVP	54
Figura 3.1 – Esquema do fotorreator anular.....	56
Figura 3.2 – Esquema da unidade de ozonização.....	57
Figura 4.1 – Remoção de COT em função do tempo de reação para os diferentes fotocatalisadores. [PVP] = 0,1 g L ⁻¹ e [fotocatalisador] = 1,0 g L ⁻¹	65
Figura 4.2 – Remoção de DQO em função do tempo de reação para os diferentes fotocatalisadores. [PVP] = 0,1 g L ⁻¹ e [fotocatalisador] = 1,0 g L ⁻¹	65
Figura 4.3 – Concentração de COT em função do tempo para soluções de PVP a pH 4,0 5,5 e 7,0 em contato com TiO ₂ e na ausência de luz UV. [PVP] = 0,1 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1,0 g L ⁻¹	68
Figura 4.4 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores e de suas interações na resposta remoção de COT após 6 horas de reação.....	70
Figura 4.5 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores e de suas interações na resposta remoção de DQO após 6 horas de reação.....	70
Figura 4.6 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores e de suas interações na resposta concentração de H ₂ O ₂ residual	71
Figura 4.7 – Superfície de resposta para a remoção de COT. [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ e pH = 4,0	72
Figura 4.8 – Superfície de resposta para a remoção de COT. [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ e pH = 7,0	73
Figura 4.9 – Superfície de resposta para a remoção de COT. [H ₂ O ₂] = 0,4 g L ⁻¹ e pH = 4,0	73
Figura 4.10 – Superfície de resposta para a remoção de COT. [H ₂ O ₂] = 0,4 g L ⁻¹ e pH = 7,0	74
Figura 4.11 – Remoção de COT em função do tempo. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ e [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹	76
Figura 4.12 – Remoção de COT em função do tempo. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ e [TiO ₂] = 1,0 g L ⁻¹	76

Figura 4.13–Remoção de COT em função do tempo. [PVP] = 0,1 g L ⁻¹ e [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹	77
Figura 4.14–Remoção de COT em função do tempo. [PVP] = 0,1 g L ⁻¹ e [TiO ₂] = 1,0 g L ⁻¹	77
Figura 4.15–Degradação fotocatalítica da PVP usando lâmpadas de diferentes potências. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5	79
Figura 4.16–Degradação fotocatalítica da PVP por diferentes processos. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	80
Figura 4.17–Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo para os processos H ₂ O ₂ /UV e TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	82
Figura 4.18–Efeito da concentração inicial de PVP na degradação fotocatalítica. [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	83
Figura 4.19–Efeito da dosagem de TiO ₂ na degradação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	84
Figura 4.20–Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na degradação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	86
Figura 4.21–Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; pH = 5,5	87
Figura 4.22–Efeito da adição de H ₂ O ₂ em duas etapas na degradação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	88
Figura 4.23–Efeito do pH inicial na degradação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹	89
Figura 4.24–Mudanças no pH em função do tempo de reação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹	90
Figura 4.25–Distribuição dos compostos nitrogenados após 6 horas de reação. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5.....	91
Figura 4.26–Biodegradabilidade de amostras de PVP antes e após o tratamento fotocatalítico. [PVP] = 0,05 g L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,2 g L ⁻¹ ; pH = 5,5	92

Figura 4.27– Espectros de infravermelho de amostras de PVP tratadas pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	94
Figura 4.28– Concentração de ozônio dissolvido em água em função do tempo para diferentes vazões de entrada de O_3/O_2 . $\text{pH} = 5,5$ e $T = 25^\circ\text{C}$	96
Figura 4.29– Concentração de ozônio dissolvido em água em função do tempo para diferentes valores de pH . $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	97
Figura 4.30– Degradação fotocatalítica da PVP por diferentes processos. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	100
Figura 4.31– Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para os diferentes processos. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	100
Figura 4.32– Degradação fotocatalítica da PVP pelo processo TiO_2/O_3 . $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	102
Figura 4.33– Degradação fotocatalítica da PVP pelo processo O_3/UV com filtração e sem filtração em membrana. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	104
Figura 4.34– Efeito da vazão de entrada de gás na degradação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	105
Figura 4.35– Efeito da dosagem de TiO_2 na degradação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	106
Figura 4.36– Efeito da concentração inicial de PVP na degradação fotocatalítica. $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	108
Figura 4.37– Efeito do pH inicial na degradação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$	109
Figura 4.38– Mudanças no pH em função do tempo de reação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$	111
Figura 4.39– Distribuição dos compostos nitrogenados após 2 horas de reação. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$	112

- Figura 4.40– Biodegradabilidade de amostras de PVP antes e após o tratamento fotocatalítico. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; Q_{gás} = 1 L min⁻¹; pH = 5,5112
- Figura 4.41– Espectros de infravermelho de amostras de PVP tratadas pelo processo TiO₂/O₃/UV. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; Q_{gás} = 1 L min⁻¹; pH = 5,5114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de processos oxidativos avançados.....	32
Tabela 2.2 – Classificação da radiação UV	45
Tabela 3.1 – Fotocatalisadores semicondutores	55
Tabela 3.2 – Fatores e níveis de estudo do planejamento fatorial 2^4	59
Tabela 3.3 – Matriz do planejamento experimental.....	60
Tabela 4.1 – Remoção de COT, NT e DQO após 6 horas de reação para os diferentes fotocatalisadores	66
Tabela 4.2 – Remoção de COT e DQO e concentração de H_2O_2 residual após 6 horas de reação	69
Tabela 4.3 – ANOVA para a remoção de COT em função dos fatores e de suas interações.....	75
Tabela 4.4 – Constantes de velocidade observada e valores de pH final.....	78
Tabela 4.5 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para os diferentes processos	81
Tabela 4.6 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes concentrações iniciais de PVP	83
Tabela 4.7 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes dosagens de TiO_2	85
Tabela 4.8 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes concentrações de H_2O_2	86
Tabela 4.9 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes valores de pH inicial	89
Tabela 4.10 – Toxicidade de amostras de PVP antes e depois de 6 horas de tratamento por $TiO_2/H_2O_2/UV$. $[PVP] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[TiO_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; pH = 5,5	93
Tabela 4.11 – Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para a PVP	95
Tabela 4.12 – Doses de ozônio para as diversas vazões de entrada de O_3/O_2	97
Tabela 4.13 – Valores de K_d , K_{La} , C_{sat} e C_e para ensaios de ozonização em diferentes valores de pH.....	99

Tabela 4.14–Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes vazões de entrada de gás	105
Tabela 4.15–Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes dosagens de TiO_2	107
Tabela 4.16–Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes concentrações iniciais de PVP	108
Tabela 4.17–Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes valores de pH inicial	110
Tabela 4.18–Toxicidade de amostras de PVP antes e depois de 2 horas de tratamento por $TiO_2/O_3/UV$. $[PVP] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[TiO_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{gás} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $pH = 5,5$	113

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS	absorvância
ads	adsorvido
ANOVA	análise de variância
BC	banda de condução
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BV	banda de valência
C	concentração do composto
C_e	concentração de ozônio no estado estacionário
CMC	carboximetilcelulose
COT	carbono orgânico total
C_{sat}	concentração de saturação de ozônio
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
DQO _m	demanda química de oxigênio medida
ϵ	coeficiente de extinção molar
e^-	elétron
EC ₂₀	concentração efetiva que inibe 20% de bioluminescência
EC ₅₀	concentração efetiva que inibe 50% de bioluminescência
EDTA	ácido etileno diamino tetracético
F	ponto da distribuição F de Fisher-Snedecor
FATMA	Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina
FD	fator de diluição
FTIR	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
h^+	lacuna
$h\nu$	energia de fóton
K_d	constante de decomposição do ozônio
K_{La}	coeficiente de transferência de massa volumétrica
k_{obs}	constante de velocidade observada
L	caminho óptico
m/m	massa/massa
mPMMA	poli(metacrilato de metila) magnético
M_w	massa molecular ponderal média
NBR	Norma Brasileira
NDIR	infravermelho não dispersivo
NT	nitrogênio total
OD	oxigênio dissolvido
OH \cdot	radical hidroxila
PAA	poli(ácido acrílico)
PAM	poliacrilamida

PEG	polietilenoglicol
PEO	poli(óxido de etileno)
pH _{pcz}	pH de ponto de carga zero
POA	processos oxidativos avançados
PVA	poli(álcool vinílico)
PVC	poli(cloreto de vinila)
PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	polivinilpirrolidona
Q	vazão
R ²	coeficiente de determinação
SC	semicondutor
t	tempo
T	temperatura
UT	unidades de toxicidade
UV	ultravioleta
UV-Vis	ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	29
1.1.1 Objetivo geral	29
1.1.2 Objetivos específicos	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	31
2.1.1 Fotocatálise heterogênea	33
2.1.1.1 Fotocatalisadores	35
2.1.1.2 Fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea	40
2.1.1.2.1 <i>Natureza do fotocatalisador</i>	40
2.1.1.2.2 <i>Dosagem de fotocatalisador</i>	41
2.1.1.2.3 <i>Natureza do poluente</i>	41
2.1.1.2.4 <i>Concentração inicial de poluente</i>	42
2.1.1.2.5 <i>pH</i>	42
2.1.1.2.6 <i>Temperatura</i>	43
2.1.1.2.7 <i>Concentração de oxigênio dissolvido</i>	44
2.1.1.2.8 <i>Tipo e intensidade de irradiação</i>	45
2.1.1.2.9 <i>Presença de oxidantes adicionais</i>	46
2.1.1.2.10 <i>Presença de íons inorgânicos</i>	49
2.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA	50
2.2.1 Polivinilpirrolidona	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 MATERIAIS	55
3.1.1 Reagentes	55
3.1.2 Fotorreator	55
3.1.3 Unidade de ozonização	56
3.2 MÉTODOS	57
3.2.1 Degradação fotocatalítica da polivinilpirrolidona	57
3.2.1.1 Ensaios com diferentes fotocatalisadores	58
3.2.1.2 Ensaios com adição de peróxido de hidrogênio	58
3.2.1.3 Ensaios com adição de ozônio	58
3.2.2 Testes de adsorção	59
3.2.3 Planejamento fatorial 2⁴	59
3.2.4 Determinações analíticas	61
3.2.4.1 pH	61
3.2.4.2 Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)	61
3.2.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO)	61

3.2.4.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	61
3.2.4.5 Concentração de peróxido de hidrogênio residual	62
3.2.4.6 Determinação de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e nitrogênio amoniacal (NH_4^+).....	62
3.2.4.7 Testes de toxicidade	62
3.2.4.8 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
3.2.4.9 Determinação das doses de ozônio	63
3.2.4.10 Determinação da concentração de ozônio dissolvido em meio aquoso	63
3.2.4.11 Modelagem da cinética de mineralização	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 SELEÇÃO DO FOTOCATALISADOR	65
4.2 TESTES DE ADSORÇÃO	67
4.3 APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA PVP UTILIZANDO TiO_2 P25	68
4.4 PROCESSO $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	78
4.4.1 Efeito da potência da lâmpada UV na cinética de degradação fotocatalítica da PVP.....	78
4.4.2 Efeito da adição de H_2O_2 como oxidante adicional na cinética de degradação fotocatalítica da PVP.....	79
4.4.3 Efeito da concentração inicial de PVP na cinética de degradação fotocatalítica da PVP.....	82
4.4.4 Efeito da dosagem de TiO_2 na cinética de degradação fotocatalítica da PVP	84
4.4.5 Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na cinética de degradação fotocatalítica da PVP.....	85
4.4.6 Efeito da adição de H_2O_2 em duas etapas na cinética de degradação fotocatalítica da PVP.....	87
4.4.7 Efeito do pH inicial na cinética de degradação fotocatalítica da PVP	88
4.4.8 Concentração de compostos nitrogenados após a degradação fotocatalítica da PVP.....	90
4.4.9 Biodegradabilidade dos produtos de degradação da PVP.....	92
4.4.10 Toxicidade dos produtos de degradação da PVP	93
4.4.11 Acompanhamento da degradação da PVP por FTIR	94
4.5 PROCESSO $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	95
4.5.1 Absorção do ozônio em solução aquosa	95

4.5.2 Efeito da adição de O ₃ como oxidante adicional na cinética de degradação da PVP	99
4.5.3 Efeito da vazão de entrada de gás na cinética de degradação fotocatalítica da PVP	104
4.5.4 Efeito da dosagem de TiO ₂ na cinética de degradação fotocatalítica da PVP	106
4.5.5 Efeito da concentração inicial de PVP na cinética de degradação fotocatalítica da PVP	107
4.5.6 Efeito do pH inicial na cinética de degradação fotocatalítica da PVP	109
4.5.7 Concentração de compostos nitrogenados após a degradação fotocatalítica da PVP	111
4.5.8 Biodegradabilidade dos produtos de degradação da PVP	112
4.5.9 Toxicidade dos produtos de degradação da PVP	113
4.5.10 Acompanhamento da degradação da PVP por FTIR	114
5 CONCLUSÕES	115
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES	141
APÊNDICE B – VALORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	143

1 INTRODUÇÃO

O aumento da atividade industrial nas últimas décadas tem gerado problemas de contaminação ambiental que não podem ser desprezados. Novas substâncias químicas, que não são facilmente degradadas por métodos convencionais de tratamento, encontram-se presentes nas águas residuárias industriais. Com a crescente contaminação, as leis e as regulamentações ambientais também foram se tornando mais rigorosas (HERRMANN; GUILLARD; PICHAT, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1996). Diante deste cenário, existe uma grande necessidade de desenvolvimento de tecnologias mais limpas e mais efetivas para a remoção ou diminuição da presença de poluentes em efluentes líquidos, evitando a deterioração da qualidade da água (GOGATE; PANDIT, 2004).

Os processos oxidativos avançados surgiram como uma solução promissora de tratamento alternativo ou complementar ao tratamento convencional de efluentes contendo compostos de difícil degradação. Esses processos têm como fator comum a geração de radicais hidroxila, que são espécies com potencial oxidante extremamente elevado e capazes de reagir muito rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (ACEITUNO *et al.*, 2002). O aspecto mais importante de um processo oxidativo avançado é que a oxidação ocorre através de um mecanismo radicalar, e assim, a destruição dos poluentes acontece de forma não seletiva (GAYA; ABDULLAH, 2008).

Entre os processos oxidativos avançados, destaca-se a fotocatalíse heterogênea, que consiste na produção de radicais hidroxila por meio de fotocatalisadores irradiados por luz UV ou visível (CARVALHO *et al.*, 2010; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Os fotocatalisadores ativos na fotocatalíse heterogênea são, em geral, óxidos semicondutores. A degradação fotocatalítica tem demonstrado ser capaz de transformar efetivamente uma variedade de contaminantes orgânicos refratários em biodegradáveis e, eventualmente, mineralizá-los nos produtos inócuos, dióxido de carbono e água (CHONG *et al.*, 2010).

Contudo, a fotocatalíse heterogênea apresenta alguns problemas que ainda precisam ser resolvidos para a sua aplicação em escala comercial. Em alguns casos, a completa mineralização é atingida lentamente e a eficiência do processo, em termos de consumo de energia, é vantajosa apenas para efluentes muito diluídos (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; ČERNIGOJ; ŠTANGAR; TREBŠE, 2007; KIM *et al.*, 2011). Outra barreira permanece na recuperação das partículas de fotocatalisador após o tratamento da água (CHONG *et al.*, 2010;

GOGATE; PANDIT, 2004; KIM *et al.*, 2011). Além disso, como os radicais hidroxila reagem não seletivamente com os poluentes, muitos subprodutos são formados, e estes, algumas vezes, podem apresentar toxicidade superior ao poluente primitivo (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Finalmente, os custos com reagentes e fontes de luz consistem em outro obstáculo para a aplicação da fotocatalise heterogênea em larga escala (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; MALATO *et al.*, 2009).

Dentre os diversos compostos poluentes que necessitam de um tratamento mais adequado, tem-se a classe dos polímeros sintéticos solúveis em água. Esses polímeros são produzidos em larga escala e usados em um vasto número de setores industriais e de consumo. Depois do uso, dependendo de suas características e aplicações específicas, são descartados em sistemas de disposição de resíduos sólidos ou como soluções aquosas diluídas (SWIFT, 1998). Uma vez que esses polímeros não são prontamente biodegradáveis, eles podem permanecer por longos períodos de tempo no meio ambiente, tornando-se potenciais contribuintes para a contaminação de fontes de água (GIROTO *et al.*, 2008). Este cenário justifica a necessidade de estudos relacionados à aplicação de tecnologias alternativas, como a fotocatalise heterogênea, a fim de estabelecer métodos para acelerar a degradação desses compostos recalcitrantes e reduzir a poluição do ambiente natural.

De fato, existem poucos estudos na literatura que focam na degradação fotocatalítica de águas contaminadas por polímeros solúveis. Em geral, estes poucos estudos (CHEN *et al.*, 2001; HORIKOSHI; HIDAKA; SERPONE, 2001; VIJAYALAKSHMI; MADRAS, 2006; WANG *et al.*, 2006) relatam que o polímero pode ser expressivamente degradado, embora diferentes subprodutos possam ser formados dependendo das condições operacionais utilizadas. Outro aspecto observado é que o tempo necessário para atingir uma mineralização eficiente não é suficientemente pequeno para aplicação em larga escala. Além do mais, estes estudos em sua maioria carecem de informações sobre a cinética das reações.

A motivação deste trabalho é aplicar a fotocatalise heterogênea como uma tecnologia alternativa e não convencional para promover a degradação da polivinilpirrolidona (PVP), um dos polímeros sintéticos solúveis em água. A polivinilpirrolidona é amplamente empregada em uma gama de produtos e indústrias e, também é comprovadamente não sensível à biodegradação (TRIMPIN *et al.*, 2001). Espera-se que os resultados alcançados possam contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de tratamento de efluentes através da fotocatalise heterogênea.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a cinética de degradação da polivinilpirrolidona em solução aquosa e o efeito das condições operacionais sobre sua mineralização, utilizando a fotocatalise heterogênea.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a atividade fotocatalítica de diferentes fotocatalisadores na degradação da PVP em reator batelada;
- Estimar as variáveis mais influentes no processo de degradação da PVP, utilizando um planejamento fatorial;
- Avaliar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio como oxidante adicional na eficiência do processo fotocatalítico;
- Investigar o efeito das condições operacionais – concentração inicial de polímero, dosagem de fotocatalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e pH – no processo de degradação da PVP por $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- Avaliar o efeito da adição contínua de ozônio como oxidante adicional na eficiência do processo fotocatalítico;
- Investigar o efeito das condições operacionais – concentração inicial de polímero, dosagem de fotocatalisador, vazão de entrada de gás e pH – no processo de degradação da PVP por $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.
- Avaliar o nível de toxicidade e de biodegradabilidade de soluções de PVP tratadas pelos processos $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos de tratamento e remediação eficazes na degradação de uma grande variedade de poluentes que não são facilmente degradados por métodos convencionais de tratamento (DOAN; WELI; WU, 2009; GAYA; ABDULLAH, 2008). Estes processos caracterizam-se por transformar os contaminantes através de reações de oxidação iniciadas pela geração *in situ* de espécies altamente reativas e não seletivas, especialmente o radical hidroxila (OH^\bullet) (GAYA; ABDULLAH, 2008; MALATO *et al.*, 2009).

O elétron não emparelhado dos radicais OH^\bullet tem uma forte tendência de emparelhamento. Assim, estes radicais são extremamente reativos e podem provocar reações em cadeia (GUOKAI; YIYUE; ZHI, 2011). Os radicais formados a partir de reações entre os radicais OH^\bullet com moléculas orgânicas tendem a se desproporcionarem ou combinarem, formando muitos tipos de intermediários instáveis que reagem posteriormente para produzir peróxidos, aldeídos, ácidos, entre outros (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

Segundo Herney-Ramirez, Vicente e Madeira (2010), os POA não apenas transformam quimicamente os agentes poluidores, mas apresentam vantagens como: mineralização completa de alguns compostos (transformação a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos), oxidação em baixas concentrações, geração de subprodutos ambientalmente amigáveis, melhoria nas propriedades organolépticas da água tratada e baixo consumo de energia, em comparação com outros métodos.

No entanto, a implementação de um POA requer o entendimento do mecanismo das reações envolvidas sob diferentes condições de tratamento. Esse entendimento é necessário para provar não só que os poluentes originais são reduzidos a um nível aceitável, mas também que os intermediários são praticamente inócuos ou que a completa mineralização é alcançada (ACEITUNO *et al.*, 2002). Simultaneamente, testes de toxicidade são importantes durante a identificação de possíveis intermediários gerados no tratamento (BLANCO *et al.*, 1999; CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Pera-Titus *et al.* (2004) afirmam que devido ao alto potencial padrão de redução de 2,8 V dos radicais OH^\bullet , apenas alguns dos compostos orgânicos mais simples e estáveis, tais como os ácidos acético, maleico e oxálico, acetona e clorofórmio não podem ser

oxidados. Porém, estes compostos são produtos típicos de oxidação de moléculas maiores e fazem parte dos ciclos energéticos da maioria dos organismos vivos.

Faria *et al.* (2009) destacam que os POA podem ser usados como uma alternativa ou como um complemento ao tratamento biológico, a fim de realizar uma rápida e maior mineralização dos compostos. É possível a aplicação de um POA como um pré-tratamento ao tratamento biológico, ou então, como um pós-tratamento, onde primeiramente se elimina a parte altamente biodegradável da água residuária e, em seguida, procede-se com a degradação dos contaminantes recalcitrantes não tóxicos (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). No caso de um pré-tratamento, a principal finalidade é aumentar a biodegradabilidade dos poluentes orgânicos iniciais, ocasionando, como consequência, a redução do tempo de residência e o tamanho da planta de tratamento biológico (CHONG *et al.*, 2010).

A versatilidade dos POA é reforçada pelo fato de que há diferentes maneiras de produzir radicais OH^\bullet , permitindo uma melhor adaptação às exigências específicas do efluente a ser tratado (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; LEI *et al.*, 1998; MALATO *et al.*, 2009). Conforme Nogueira e Jardim (1998), os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (UV). Os sistemas heterogêneos envolvem reações oxidativas na presença de catalisadores sólidos. A Tabela 2.1 exemplifica alguns processos oxidativos avançados.

Tabela 2.1 – Tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	O_3/UV	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	Feixe de elétrons	$\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
	Ultrassom	
Heterogêneos	Ultrassom/UV	
	Ultrassom/ H_2O_2	
	Fotocatalisador sólido/UV	Catalisador sólido/ H_2O_2
	Fotocatalisador sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

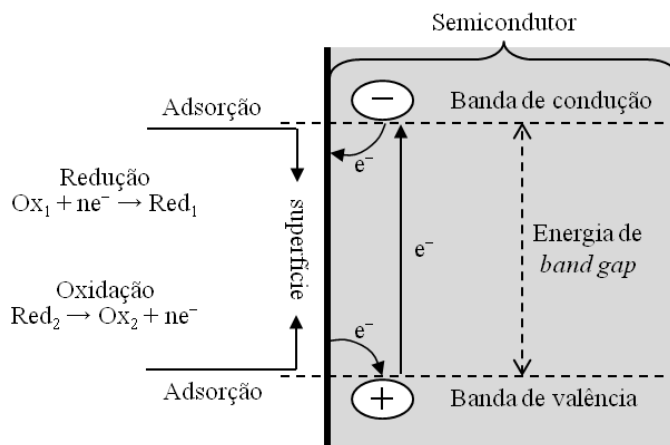
Fonte: adaptado de Vargas (2008).

2.1.1 Fotocatálise heterogênea

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada como uma alternativa inovadora, eficiente e limpa para a redução de poluentes, quer em meio aquoso ou em fase gasosa (ARCONADA *et al.*, 2009). Este processo consiste na produção de radicais OH^\bullet através de fotocatalisadores semicondutores irradiados por luz UV ou visível (BARACUHY *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2010; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Um semicondutor é um material caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *band gap*, conforme apresentado na Figura 2.1. A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, com potencial na faixa de 2,0 a 3,5 V. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais OH^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZHAO; YANG, 2003).

Figura 2.1 – Esquema representativo do processo fotocatalítico na superfície de um material semicondutor.



Fonte: adaptado de Herrmann (2010).

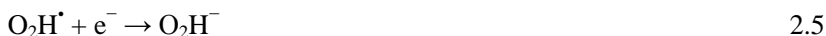
A reação direta entre as lacunas e os poluentes orgânicos também produz radicais, dependendo das propriedades eletrônicas da substância alvo e do fotocatalisador. Neste caso, os radicais derivados das

moléculas poluentes podem reagir com radicais OH^\bullet e oxigênio dissolvido (CARVALHO *et al.*, 2010). Além disso, é possível que o elétron da banda de condução reaja diretamente com o contaminante por meio de processos redutivos (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005).

As equações químicas representadas abaixo (Equações 2.1 a 2.6) demonstram as reações que ocorrem em um processo fotocatalítico iniciado por um fotocatalisador semiconductor (SC) ativado (BOROSKI *et al.*, 2009; GAYA; ABDULLAH, 2008):



O radical hidroperoxila formado na Equação 2.4 tem a propriedade de sequestrar elétrons (Equação 2.5), assim como o O_2 , que forma o ânion radical superóxido (Equação 2.3).



Reações subsequentes podem levar à formação de peróxido de hidrogênio (Equação 2.6) e, mais uma vez, ao radical hidroxila (BOROSKI *et al.*, 2009).

De acordo com Chong *et al.* (2010), deve-se notar que todas estas reações em fotocatalise são atribuídas à presença de oxigênio dissolvido e de moléculas de água. Sem a presença de moléculas de água, os radicais OH^\bullet não poderiam ser formados e não ocorreria a degradação de compostos orgânicos em fase líquida.

Entretanto, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+), que resulta na liberação de calor (CHONG *et al.*, 2010; MALATO *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Para melhorar o desempenho de um processo fotocatalítico, duas rotas principais vêm sendo estudadas. A primeira consiste em modificar o fotocatalisador por dopagem com substâncias que aumentem a eficiência da etapa de separação de carga ou que induzam um deslocamento da absorção para a região da luz visível. A segunda rota consiste em modificar o ambiente de reação por adição de substâncias como o peróxido de hidrogênio, ozônio ou outros oxidantes para aumentar a taxa de oxidação global

(AUGUGLIARO *et al.*, 2004).

Segundo Carp, Huisman e Reller (2004), uma fonte de debate na fotocatalise heterogênea é a localização do processo de degradação. A adsorção de compostos orgânicos na superfície de semicondutores é frequentemente relatada como um pré-requisito para a fotodegradação orgânica. Contudo, a adsorção de contaminantes orgânicos aumentaria a taxa de reação, mas não é necessária, uma vez que os radicais OH^\bullet podem difundir-se na solução para reagir com os poluentes orgânicos. Mesmo assim, devido à sua alta reatividade, não podem difundir-se para muito longe e a reação teria que ocorrer próximo à superfície do fotocatalisador (TURCHI; OLLIS, 1990).

Chong *et al.* (2010) afirmam que a fotocatalise heterogênea provou ser uma tecnologia promissora para a remoção de contaminantes perigosos como pesticidas, herbicidas, agentes patogênicos, vírus, coliformes e esporos. Grabowska, Reszczyńska e Zaleska (2012), Pera-Titus *et al.* (2004) e Villaseñor e Mansilla (1996) destacam a eficiência do processo na degradação de fenóis, polifenóis e fenóis clorados. Da mesma forma, componentes refratários presentes em efluentes de indústrias farmacêuticas e de cosméticos são passíveis de degradação até a completa mineralização ou até a formação de moléculas pequenas e simples (BOROSKI *et al.*, 2009). Polímeros solúveis em água como o poli(álcool vinílico) (PVA) (CHEN *et al.*, 2001) e a polivinilpirrolidona (PVP) (HORIKOSHI; HIDAKA; SERPONE, 2001) também podem ser eficientemente degradados pelo processo fotocatalítico.

2.1.1.1 Fotocatalisadores

Óxidos e sulfetos semicondutores como TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , BiO_3 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , MoS_2 e ZnS têm sido analisados e utilizados como fotocatalisadores na degradação de contaminantes orgânicos por fotocatalise heterogênea (FERREIRA; DANIEL, 2004; GAYA; ABDULLAH, 2008; GOGATE; PANDIT, 2004). De acordo com Carp, Huisman e Reller (2004), um fotocatalisador ideal para a oxidação fotocatalítica é caracterizado pelos seguintes atributos:

- (i) fotoestabilidade;
- (ii) natureza química e biologicamente inerte;
- (iii) disponibilidade e baixo custo;
- (iv) alta capacidade de catalisar reações sob ativação fotônica eficiente.

Os fotocatalisadores podem ser usados em suspensão ou suportados em diferentes materiais, como vidro, fibra de vidro, alumina, sílica, aço inoxidável, filmes poliméricos, tecidos, carvão ativado e zeólitas (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; PIRKANNIEMI; SILLANPÄÄ, 2002). Para Alaoui *et al.* (2009), uma suspensão de fotocatalisador apresenta maior eficiência de degradação, mas as partículas de fotocatalisador devem ser separadas da fase aquosa após o tratamento, e o pequeno tamanho das partículas torna difícil a sua recuperação a partir do reator. A utilização de fotocatalisadores em suspensão também pode afetar o desempenho da reação pela baixa eficiência de irradiação devido à opacidade da suspensão. As vantagens da imobilização em um material suporte são a estabilidade da camada de fotocatalisador no meio reacional e a facilidade de separação das fases sólido-líquido, permitindo o reúso do fotocatalisador (GOGATE; PANDIT, 2004). Apesar disso, fotocatalisadores suportados apresentam lixiviação de íons metálicos, o que gera a necessidade de avaliar o nível de reciclagem dos fotocatalisadores (SELVARAJ; MAHADEVAN, 1997), além de uma diminuição significativa de atividade fotocatalítica devido à redução de superfície ativa acessível aos componentes da solução (ALAOUI *et al.*, 2009).

Processos de separação sólido-líquido envolvendo sedimentação acelerada ou separação magnética também têm sido propostos ultimamente para aperfeiçoar a aplicação em larga escala de reatores que utilizam fotocatalisador em suspensão (AZRAGUE *et al.*, 2007). Baran, Makowski e Wardas (2005) investigaram, após reação fotocatalítica, a coagulação de uma suspensão de TiO_2 utilizando diferentes concentrações de FeCl_3 em diferentes valores de pH. A separação alcançada foi de quase 100% e, a principal vantagem é que esse processo não apresenta nenhuma dificuldade especial ou técnica.

Quanto à preparação de fotocatalisadores, existem diferentes métodos de síntese que se baseiam no modo de utilização do fotocatalisador, como partículas dispersas ou como revestimento sobre um suporte. Alguns dos métodos mais utilizados são o sol-gel, precipitação, coprecipitação, impregnação, hidrotérmico, solvotérmico e mistura mecânica (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CIOLA, 1981).

Wang, Gu e Jin (2003) sintetizaram dióxido de titânio pelo método sol-gel com a adição de 30% em massa de PVP, que atuaria como um suporte orgânico, sendo totalmente removido na etapa de calcinação e deixando mesoporos no fotocatalisador. O TiO_2 sintetizado provou ser eficiente na fotodegradação do vermelho de metila sob luz ultravioleta e luz solar. Foi descoberto que a presença de PVP no

processo sol-gel pode reduzir a temperatura de transformação da fase anatase para rutilo e o tamanho dos cristaltos de TiO_2 . Yu *et al.* (2006) estudaram a influência do tratamento hidrotermal na microestrutura de TiO_2 comercial em pó. O fotocatalisador foi tratado com água pura a 150°C por diferentes intervalos de tempo (1-72 horas). Os resultados indicaram que uma pequena quantidade da fase anatase foi transformada em rutilo e houve uma maior formação de agregados de TiO_2 . Entretanto, a atividade fotocatalítica do TiO_2 tratado hidrotermicamente foi superior.

Durante uma reação fotocatalítica, os fotocatalisadores podem ser desativados, e isto consiste em uma questão importante para aplicações práticas. Segundo Carp, Huisman e Reller (2004), a desativação do fotocatalisador depende da natureza dos compostos orgânicos oxidados, podendo ser evidenciada tanto a desativação reversível como a irreversível. O fotocatalisador pode ser desativado ou pela formação de intermediários ou subprodutos, que têm maior capacidade de adsorção na superfície do fotocatalisador do que o poluente a ser oxidado, ou por produtos de difícil decomposição. A reativação dos fotocatalisadores pode ser alcançada de diferentes formas, como por exemplo, através de regeneração térmica, por exposição à irradiação UV e ar umidificado ou por lavagem com soluções alcalinas.

Entre os diversos fotocatalisadores utilizados em reações fotocatalíticas, o mais largamente utilizado é o TiO_2 , devido às suas características superiores (ADÁN *et al.*, 2009; HAGER; BAUER; KUDIELKA, 2000; ZHAO; YANG, 2003):

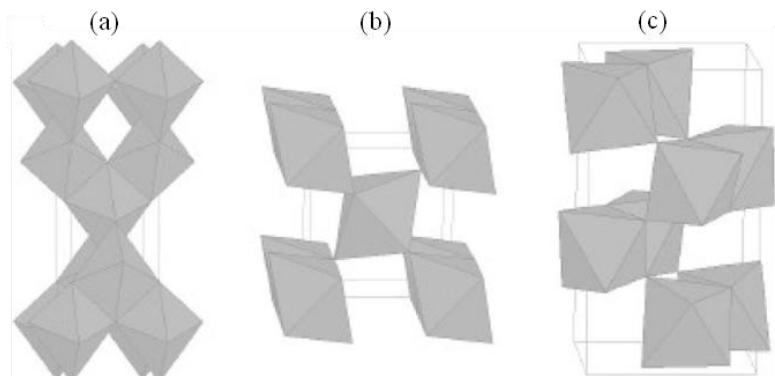
- (i) é barato, atóxico e muito estável, apresentando alta eficiência fotocatalítica;
- (ii) promove à temperatura ambiente a oxidação das principais classes de poluentes gasosos;
- (iii) a completa degradação de uma ampla gama de poluentes pode ser alcançada sob determinadas condições de operação;
- (iv) nenhum aditivo químico é obrigatório.

O TiO_2 está perto de ser um fotocatalisador ideal, apresentando todas as propriedades que um fotocatalisador deve possuir; a única exceção é que não absorve luz visível, impossibilitando a sua aplicação satisfatória sob luz solar (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Pois, apenas 3-5% da radiação solar natural é desencadeada pela radiação UV próximo que seria capaz de ativar o TiO_2 (OHTANI, 2010). Entretanto, o consumo de energia elétrica necessário na ativação do TiO_2 em um

reator fotocatalítico pode ser significativamente baixo (ILIEV *et al.*, 2006).

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; LEE *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998), as quais são ilustradas na Figura 2.2. Entre estas estruturas ou fases, tanto a anatase como o rutilo são amplamente investigadas em estudos fotocatalíticos, embora seja relatado que a fase anatase apresenta melhor fotoatividade (LINSEBIGLER; LU; YATES JUNIOR, 1995). As estruturas de ambos consistem de octaedros de TiO_6 , mas dispostos, obviamente, de forma diferente. Essa diferença estrutural gera distintas densidades, $3,894 \text{ g cm}^{-3}$ para a anatase e $4,250 \text{ g cm}^{-3}$ para o rutilo (LEE *et al.*, 2009), e distintos *band gaps*, $3,2 \text{ eV}$ para a anatase e $3,0 \text{ eV}$ para o rutilo (ANANPATTARACHAI; KAJITVICHYANUKUL; SERAPHIN, 2009; CHONG *et al.*, 2010).

Figura 2.2 – Formas alotrópicas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita.



Fonte: Carp, Huisman e Reller (2004).

Os valores de *band gap* do dióxido de titânio requerem radiação ultravioleta para a ativação do fotocatalisador. Na verdade, o TiO_2 é fotoativado na faixa de comprimento de onda de 300-388 nm (GAYA; ABDULLAH, 2008). Segundo Chong *et al.* (2010), o TiO_2 tem apenas um elétron em sua órbita mais externa. Quando a energia de fótons é maior ou igual à energia de *band gap*, o elétron solitário será fotoexcitado à banda de condução em femtossegundos, deixando uma lacuna na banda de valência. A formação do par e^-/h^+ iniciará as reações em cadeia oxidativas e redutivas, culminando na degradação dos poluentes.

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, denominado TiO_2 P25 (70-80% anatase e 30-20% rutilo), é o mais amplamente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparada à de outras fontes. Isto se deve à sua área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e à sua microestrutura cristalina resultante do método de preparação, que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação do par e^-/h^+ (MALATO *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Uma característica do TiO_2 a ser considerada é o seu pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}). O pH_{pcz} é definido como o pH no qual a superfície de um óxido encontra-se eletricamente neutra. Dependendo do método de síntese, o pH_{pcz} do TiO_2 está entre 5,2 e 6,3 (KOSMULSKI, 2006), abaixo deste valor as partículas do fotocatalisador estão positivamente carregadas, enquanto que acima do pH_{pcz} estão negativamente carregadas (MALATO *et al.*, 2009). Portanto, fica evidente a dependência do pH reacional com a adsorção de substratos sobre a superfície do TiO_2 , a qual é uma característica desejável para alcançar a máxima eficiência de oxidação (ACEITUNO *et al.*, 2002).

Como qualquer outro fotocatalisador, o TiO_2 pode ser empregado em suspensão ou imobilizado em um suporte. Um efluente simulado contendo propileno glicol metil éter foi tratado por Doan, Weli e Wu (2009) utilizando TiO_2 imobilizado sobre um material cerâmico e em suspensão. Com base na área superficial de fotocatalisador disponível para a reação fotocatalítica, o TiO_2 imobilizado alcançou uma melhor remoção do composto poluente ($0,65 \text{ mg cm}^{-2}$) quando comparado ao fotocatalisador em suspensão ($0,024 \text{ mg cm}^{-2}$). Chen *et al.* (2009) prepararam microesferas de poli(metacrilato de metila) magnético (mPMMA) recobertas por TiO_2 para investigar a degradação fotocatalítica da p-fenilenodiamina. As microesferas de $\text{TiO}_2/\text{mPMMA}$ produzidas apresentaram as vantagens de alta atividade fotocatalítica, separabilidade magnética e boa durabilidade.

Recentemente, numerosos estudos tem focado na modificação do TiO_2 de forma a aprimorar o seu desempenho fotocatalítico. Estes estudos baseiam-se na dopagem do fotocatalisador com metais nobres (ILIEV *et al.*, 2006; JIANG *et al.*, 2012; KATO *et al.*, 2005; PIPELZADEH *et al.*, 2009; RUPA *et al.*, 2007), com cátions (CARBAJO *et al.*, 2011; KARUNAKARAN *et al.*, 2011; LUIZ, 2010; SÁ *et al.*, 2009) e com ânions (ANANPATTARACHAI; KAJITVICHYANUKUL; SERAPHIN, 2009; HUANG *et al.*, 2006; MICHALOW *et al.*, 2009; RENGIFO-HERRERA; PULGARIN, 2010; WANG *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2009). Os metais

nobres, como Ag, Au, Pd e Pt, atuariam reduzindo a possibilidade de recombinação do par elétron/lacuna, gerando uma eficiente separação de carga e um aumento na taxa de reação fotocatalítica (MALATO *et al.*, 2009). Estes também reduziriam o valor de *band gap* e modificariam as propriedades superficiais do TiO₂ (HAN *et al.*, 2009). A modificação com cátions como Cr, Cu, Cd, Fe e Zn é controversa, pois Adán *et al.* (2009), Herrmann (2010) e Liu *et al.* (2011) atestam que esse tipo de dopagem é prejudicial por introduzir níveis de impureza dentro do *band gap*, o que favoreceria o processo de recombinação do par elétron/lacuna. A dopagem aniônica com C, F, I, S e principalmente N, tem apresentado resultados promissores, visto que permite a fotoativação do TiO₂ sob luz visível, especialmente sob luz solar natural (HAN *et al.*, 2009).

Outra forma de aperfeiçoar o desempenho de um fotocatalisador é acoplar um óxido semiconductor a outro (FOLETTTO *et al.*, 2012). Assim, os elétrons fotogerados podem ser transferidos entre os óxidos, aumentando a separação de carga e intensificando a transferência interfacial de carga para os substratos adsorvidos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

2.1.1.2 Fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea

Vários fatores podem afetar a cinética de reação fotocatalítica, entre eles destacam-se: natureza e dosagem do fotocatalisador, natureza e concentração inicial do poluente, pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido, tipo e intensidade de irradiação, presença de oxidantes adicionais e presença de íons inorgânicos.

2.1.1.2.1 Natureza do fotocatalisador

Um parâmetro que influencia o desempenho de uma oxidação fotocatalítica é a morfologia de superfície do fotocatalisador, denominada tamanho de partícula e tamanho de agregados (GAYA; ABDULLAH, 2008). Para Carp, Huisman e Reller (2004), propriedades como estrutura cristalina, tamanho de poros, densidade de grupos OH, acidez superficial e características de adsorção/dessorção também desempenham um papel importante na eficiência fotocatalítica. Evidentemente, existe uma clara conexão entre as propriedades superficiais, o desenvolvimento de rotas de síntese melhoradas e a possível utilidade do fotocatalisador preparado na aplicação (GAYA; ABDULLAH, 2008).

Fotocatalisadores nanoestruturados têm sido alvo de grande interesse nos últimos anos devido às suas propriedades únicas, já que as propriedades físicas e químicas de certos compostos podem variar conforme o seu arranjo molecular. A investigação de Xu *et al.* (2003) resultou na criação de nanotubos de diversos diâmetros, além de nanofibras, nanoflores e nanodiscos à base de TiO₂.

2.1.1.2.2 Dosagem de fotocatalisador

A taxa de reação global é afetada pela dosagem de fotocatalisador no tratamento fotocatalítico. A decomposição tende a aumentar com a dosagem de fotocatalisador, devido a uma maior área superficial disponível para a adsorção e degradação. No entanto, a presença de fotocatalisador na solução aquosa acima de um nível de saturação pode causar, devido à turbidez, um efeito protetor sobre a penetração da luz e, conseqüentemente, diminuir a taxa de remoção de poluentes (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHONG *et al.*, 2010; PERA-TITUS *et al.*, 2004). Para qualquer aplicação fotocatalítica, a concentração ideal de fotocatalisador deve ser determinada, a fim de evitar o excesso de fotocatalisador e garantir a absorção eficiente de fótons (GAYA; ABDULLAH, 2008; HERRMANN, 2010).) A concentração ideal depende da geometria e das condições de trabalho do fotorreator e, é definida como a quantidade de fotocatalisador na qual toda a superfície exposta das partículas está totalmente iluminada (MALATO *et al.*, 2009). A concentração ideal de fotocatalisador parece estar no intervalo compreendido entre 0,25 g L⁻¹ a 6 g L⁻¹ (BOROSKI *et al.*, 2009; OYAMA *et al.*, 2004).

2.1.1.2.3 Natureza do poluente

Moléculas orgânicas que podem aderir efetivamente à superfície do fotocatalisador serão mais suscetíveis à oxidação direta (TARIQ *et al.*, 2007). Geralmente, os compostos oxigenados são mais facilmente foto-oxidados do que hidrocarbonetos, e compostos aromáticos são mais facilmente do que alifáticos, nas mesmas condições (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Além dos contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H₂S são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Nogueira e Jardim (1998) ainda destacam que é necessário salientar que o espectro de absorção do poluente pode afetar

sensivelmente o rendimento da fotocatalise se este absorve grande parte da radiação UV, dificultando a ativação do fotocatalisador pela luz.

2.1.1.2.4 Concentração inicial de poluente

A taxa de degradação de poluentes orgânicos geralmente exhibe o comportamento de saturação, ou seja, a taxa observada diminui com o aumento constante de poluentes orgânicos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Presumindo que as principais etapas do processo fotocatalítico ocorrem na superfície do fotocatalisador, um aumento adicional na concentração dos contaminantes não afeta a concentração real na superfície do fotocatalisador. Portanto, isto pode resultar em um decréscimo da taxa de reação, visto que a intensidade de luz e o tempo de irradiação são constantes; logo, os radicais OH^\bullet formados são constantes e o número relativo de radicais OH^\bullet atacando os contaminantes orgânicos decai e, assim, a eficiência de fotodegradação diminui também (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Porém para concentrações muito baixas, a taxa de degradação tende a aumentar linearmente com o aumento da concentração de poluente até o nível de saturação.

Intermediários gerados durante o processo fotocatalítico também podem afetar a taxa de degradação dos compostos primitivos. Uma maior concentração inicial de poluente pode render uma maior concentração de intermediários adsorvidos, o que prolongaria ainda mais o tempo de irradiação necessário para a mineralização total devido à competição direta sobre o fotocatalisador não seletivo (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHONG *et al.*, 2010).

Chen *et al.* (2001) observaram um aumento na velocidade de degradação do poli(álcool vinílico) com o aumento da concentração inicial (20-40 mg L^{-1}) em um processo fotocatalisado por TiO_2 . Por outro lado, Dallago *et al.* (2009) estudaram a degradação fotocatalítica do dimetil dissulfeto pelo TiO_2 P25 e verificaram uma diminuição na taxa de reação com o aumento da concentração inicial do contaminante modelo. Por sua vez, Boroski *et al.* (2009) relataram que para efluentes muito concentrados, com demanda química de oxigênio (DQO) acima de 800 mg L^{-1} , nenhuma degradação pode ser observada.

2.1.1.2.5 pH

O pH é um dos mais importantes parâmetros operacionais, pois afeta a carga das partículas de fotocatalisador, o tamanho dos agregados, a hidrofobicidade, o modo de adsorção e a quantidade de OH^\bullet produzido

(CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHONG *et al.*, 2010). Além disso, mudanças no pH podem apresentar problemas de desativação se a geração de intermediários de longa vida que envenenam o fotocatalisador for favorecida (CHEN; EBERLEIN; LANGFORD, 2002).

Se o pH do meio reacional corresponder ao pH_{pcz} do fotocatalisador, a carga superficial neutra das partículas é incapaz de produzir a rejeição interativa para a separação sólido-líquido. Assim, induz-se à agregação do fotocatalisador, conduzindo a posterior sedimentação (CHONG *et al.*, 2010). O ajuste do pH do sistema ao valor do pH_{pcz} pode ser uma vantagem para separar o fotocatalisador da água (por sedimentação e/ou filtração) na conclusão de tratamentos fotocatalíticos (MALATO *et al.*, 2009).

Rupa *et al.* (2007), estudando a degradação do corante amarelo reativo 17 por TiO_2 dopado com prata e sob luz UV e visível, observaram que a porcentagem máxima de degradação aumentou até alcançar o pH neutro e diminuiu em seguida, para ambas as radiações empregadas. Os autores afirmam que em pH próximo ao neutro, os íons hidroxila disponíveis são facilmente oxidados para formar radicais OH^\bullet , que por sua vez são os responsáveis pela degradação do corante.

A degradação do composto brometo de etídio foi investigada em pH inicial 3,0 e 6,5 por Carbajo *et al.* (2011), utilizando TiO_2 dopado com ferro e peróxido de hidrogênio como oxidante auxiliar. Mesmo obtendo níveis de conversão similares com os dois valores de pH em estudo, o pH 3 foi selecionado considerando que o peróxido de hidrogênio geralmente fornece uma melhor eficiência para a degradação de substâncias orgânicas neste pH.

Boroski *et al.* (2009) observaram que o processo fotocatalítico TiO_2/UV avaliado em pH 3,0, 7,0 e 10,0 para um efluente de indústria farmacêutica e de cosméticos era mais bem sucedido em meio ácido e neutro. Além do mais, atestam que não foram observadas mudanças significativas no pH das amostras após reação fotocatalítica. É comum durante a reação fotocatalítica, o pH inicial cair ligeiramente devido à formação de inúmeros subprodutos intermediários que podem apresentar diferentes grupos químicos funcionais e afetar o pH da água indiferentemente (CHONG *et al.*, 2010).

2.1.1.2.6 Temperatura

A velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura. Esta fraca dependência da taxa de degradação com a temperatura é consequência da baixa energia de ativação

necessária (poucos kJ mol^{-1}) em comparação a reações térmicas ordinárias (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Isto mostra claramente que o tratamento fotocatalítico é bem adaptado para a descontaminação de efluentes a temperatura próxima da ambiente (HERRMANN; GUILLARD; PICHAT, 1993).

Saien, Delavari e Solymani (2010) estudaram o efeito da temperatura sobre o processo de degradação fotocatalítica do copolímero estireno-ácido acrílico. Os resultados indicaram que houve um incremento de cerca de 22% com o aumento da temperatura no intervalo de 15-45°C. Estudos têm relatado que a temperatura ótima para a reação de fotomineralização está na faixa de 20 a 80°C (CHONG *et al.*, 2010; MALATO *et al.*, 2009). Pois, geralmente, um aumento na temperatura acima de 80°C aumenta a taxa de recombinação do par elétron/lacuna e os processos de dessorção das espécies reagentes adsorvidas, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica (CHONG *et al.*, 2010; GAYA; ABDULLAH, 2008; GOGATE; PANDIT, 2004).

2.1.1.2.7 Concentração de oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) desempenha um papel importante na fotocatalise heterogênea, pois não há mineralização sem a presença de oxigênio (MALATO *et al.*, 2009). O oxigênio é fortemente eletrofílico e, portanto, um aumento de sua concentração na fase aquosa, provavelmente, reduz as rotas desfavoráveis de recombinação elétron-lacuna (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHONG *et al.*, 2010). Contudo, tem-se a desvantagem de que a transferência de elétrons a partir do fotocatalisador TiO_2 para o oxigênio é lenta (HOFFMANN *et al.*, 1995; KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

Entretanto, o OD não atua somente como um acceptor de elétrons, mas age também na prevenção de reações de redução, na estabilização de radicais intermediários e nas reações fotocatalíticas diretas (CHONG *et al.*, 2010; MALATO *et al.*, 2009).

A diferença entre o uso de ar ou de oxigênio puro em processos fotocatalíticos não é drástica. Assim, é muito comum utilizar o oxigênio do ar, considerando que apresenta boa eficiência, disponibilidade e baixo custo (REY *et al.*, 2011). Já a quantidade total de OD em um reator depende de algumas considerações técnicas, pois o oxigênio dissolvido total alimentado ao reator também fornece força de empuxo para a completa suspensão das partículas de fotocatalisador (CHONG *et al.*, 2010).

Segundo Malato *et al.* (2009), a taxa de oxidação é independente das concentrações de oxigênio abaixo dos valores de saturação do ar. Mas na fotocatalise com TiO_2 , de acordo com Carp, Huisman e Reller (2004), o aumento da concentração de OD leva a uma desaceleração da taxa de fotorreação, que poderia ser atribuída ao fato de que a superfície do TiO_2 torna-se altamente hidroxilada a ponto de inibir a adsorção de poluentes.

2.1.1.2.8 Tipo e intensidade de irradiação

A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético e pode ser classificada como UV-A, UV-B e UV-C, de acordo com o seu comprimento de onda de emissão mostrado na Tabela 2.2. Os efeitos fotoquímicos de fontes de luz com diferentes intervalos de comprimento de onda de emissão causam uma consequência profunda na taxa de reação fotocatalítica, dependendo do tipo de fotocatalisador utilizado, da fase cristalina ou de qualquer estado de modificação do fotocatalisador (CHONG *et al.*, 2010). A radiação UV-A fornece fótons de luz suficientes para ativação fotônica do fotocatalisador TiO_2 (CHONG *et al.*, 2010; GOGATE; PANDIT, 2004).

Tabela 2.2 – Classificação da radiação UV.

Classificação	Comprimento de Onda (nm)	Energia de Fóton (eV)
UV-A	315 a 400	3,10 a 3,94
UV-B	280 a 315	3,94 a 4,43
UV-C	100 a 280	4,43 a 12,4

Fonte: Chong *et al.* (2010).

As fontes luminosas podem ser naturais ou artificiais. Além disso, entre as artificiais, as fontes luminosas podem ser de baixa, média e alta pressão. Os tipos de fontes de luz utilizadas nas pesquisas incluem lâmpada de vapor de mercúrio, lâmpada de arco de Xe, lâmpada de Hg-Xe e lâmpada de luz negra. A escolha da fonte de luz depende da economia, bem como da disponibilidade (ZHAO; YANG, 2003). Entre as diferentes configurações, a lâmpada pode ser disposta em uma posição axial ou no centro do reator de forma vertical (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Chu e Wong (2004) estudaram a fotodegradação do herbicida dicamba por TiO_2 utilizando duas lâmpadas UV monocromáticas distintas (300 e 350 nm). Os resultados obtidos indicaram que a lâmpada

UV com emissão no comprimento de onda de 350 nm era mais eficiente para a ativação do fotocatalisador e subsequente degradação do composto poluente.

A intensidade da luz UV também apresenta larga influência sobre a cinética de degradação. Geralmente, um acréscimo na taxa de degradação é observado com o aumento da intensidade de irradiação durante a reação fotocatalítica (GAYA; ABDULLAH, 2008). Nogueira, Jardim e Guimarães (1997) estudaram a oxidação fotocatalítica de uma solução de cianeto com concentração de 100 mg L^{-1} em pH próximo de 11, utilizando TiO_2 imobilizado em um reator de leito fixo e luz solar como fonte de irradiação UV próximo. A velocidade de degradação do cianeto mostrou uma dependência linear em relação à intensidade luminosa até 30 W m^{-2} . Entretanto, segundo Malato *et al.* (2009), em altas intensidades a reação fotocatalítica deixa sua dependência da radiação recebida e, passa a depender apenas da transferência de massa na reação. Este efeito pode ser devido a diferentes causas, como a falta de sequestradores de elétrons, a falta de moléculas orgânicas nas proximidades da superfície do fotocatalisador e ao excesso de produtos adsorvidos no fotocatalisador. Portanto, é contraproducente o uso de lâmpadas muito potentes, especialmente em fotorreatores pequenos (HERRMANN, 2010).

2.1.1.2.9 Presença de oxidantes adicionais

Uma estratégia para inibir a recombinação do par e^-/h^+ é adicionar outros aceptores de elétrons à reação. A adição de outras espécies oxidantes pode levar a diferentes efeitos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CATALKAYA; KARGI, 2008; MALATO *et al.*, 2009):

- (i) aumentar o número de elétrons capturados, evitando a recombinação dos pares e^-/h^+ ;
- (ii) gerar mais radicais OH^\bullet e outras espécies oxidantes;
- (iii) aumentar a taxa de oxidação de compostos intermediários;
- (iv) evitar problemas causados por uma baixa concentração de O_2 .

Os agentes oxidantes adicionais que são comumente utilizados em fotocatalise heterogênea são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), bromato (BrO_3^-), clorato (ClO_3^-) e periodato (IO_4^-) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; GAYA; ABDULLAH, 2008; MALATO *et al.*, 2009). Dentre estes, o H_2O_2 é o

mais utilizado em razão da sua versatilidade e baixo custo. Além disso, o H_2O_2 pode se decompor em H_2O e O_2 , sem deixar poluição secundária no meio ambiente (HUO *et al.*, 2010; MATTOS *et al.*, 2003).

Conforme Malato *et al.* (2009), devido à sua natureza aceptora de elétrons, o H_2O_2 reage com elétrons da banda de condução do fotocatalisador para gerar radicais OH^\bullet (Equação 2.7), que são necessários para a fotomineralização dos poluentes orgânicos. Radicais OH^\bullet também podem ser produzidos a partir da reação do peróxido de hidrogênio com o ânion radical superóxido; ou pela fotólise primária com radiação UV na faixa de comprimento de onda de 185 a 400 nm (GIROTO, 2007), segundo indicam as Equações 2.8 e 2.9.



Em muitos casos, o acréscimo de H_2O_2 no meio reacional foi encontrado como sendo benéfico, pois aumenta a taxa de degradação. Entretanto, quando se aplicam concentrações mais elevadas de H_2O_2 , a melhoria observada começa a diminuir, pois o H_2O_2 pode atuar como um sequestrante de radicais OH^\bullet (Equação 2.10) e, por isso sua concentração deve ser cuidadosamente determinada (GIROTO, 2007). Além disso, ao se trabalhar com H_2O_2 , o pH da reação se torna preponderante, pois a estabilidade do H_2O_2 varia em função do pH. Em meio alcalino e também em altas temperaturas há o favorecimento da sua decomposição (CHU; WONG, 2004; MATTOS *et al.*, 2003).



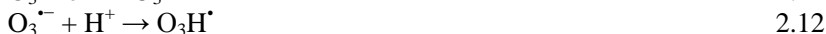
Riga *et al.* (2007) avaliaram o efeito da adição de H_2O_2 no processo de degradação de três corantes têxteis Procion H-exl. Os resultados indicaram que o aumento da quantidade adicionada de H_2O_2 até 0,5% m/m acelerou as taxas de descoloração e degradação, porém em quantidades maiores ocorreu a desaceleração das taxas. Também observaram uma diminuição da adsorção dos corantes sobre o fotocatalisador TiO_2 com o aumento da concentração de H_2O_2 . Experimentos conduzidos por Chen *et al.* (2001) para examinar o efeito da concentração de H_2O_2 na degradação fotocatalítica do polímero PVA mostraram um aumento significativo na taxa de degradação com a adição de H_2O_2 . A taxa de degradação do PVA foi máxima em 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , caindo em seguida com o aumento da concentração

de peróxido de hidrogênio. Nos estudos de Carbajo *et al.* (2011) foi concluído que a adição de H₂O₂ em concentração estequiométrica, em duas doses consecutivas, melhorou o grau de mineralização final do composto brometo de etídio. Por sua vez, Augugliaro *et al.* (2004) constataram que a presença de H₂O₂ no meio reacional não influenciou a taxa de degradação fotocatalítica da acetonitrila, enquanto que a adição de persulfato tinha um efeito benéfico e a de clorato era prejudicial para a fotodegradação.

Outro oxidante adicional amplamente utilizado em fotocatalise heterogênea é o ozônio. Diversos estudos demonstram que a combinação de ozônio com radiação UV e um fotocatalisador semiconductor tem sido bem sucedida para o tratamento de efluentes em fase aquosa ou gasosa (DOMÍNGUEZ; BELTRÁN; RODRÍGUEZ, 2005; HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2012; TOMOVA *et al.*, 2012; TONG *et al.*, 2005). Segundo Gaya e Abdullah (2008) e Wang, Shiraishi e Nakano (2002), o ozônio reduz a taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna, aumenta o número de radicais hidroxila no meio reacional e também exibe ação desinfetante.

O ozônio é um agente oxidante muito poderoso (potencial padrão de redução de 2,07 V) (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; GOGATE; PANDIT, 2004; JING *et al.*, 2011) e, por ser uma molécula dipolar, pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico (MAHMOUD; FREIRE, 2007). O O₃ molecular tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (oxidação direta), sendo esta, uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente baixas (BELTRÁN; RIVAS; MONTERO-DE-ESPINOSA, 2002; MAHMOUD; FREIRE, 2007). Contudo, indiretamente, o O₃ pode produzir radicais OH[•] que podem então, reagir com quase todos os compostos orgânicos (oxidação indireta) (JING *et al.*, 2011). A oxidação indireta pode acontecer com o aumento de pH ou quando se combina O₃ com peróxido de hidrogênio ou radiação UV (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005).

De fato, o O₃ pode aceitar um elétron fotogerado na ativação de um fotocatalisador resultando na produção do ânion radical O₃^{•-}, o qual leva a geração do radical OH[•] em etapas subsequentes, conforme mostram as Equações 2.11 a 2.13 (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; ČERNIGOJ; ŠTANGAR; TREBŠE, 2007):



Em meio alcalino, o O_3 reage com íons hidroxila para produzir radicais OH^\bullet (Equações 2.14 e 2.15) (VON GUNTEN, 2003):



Além disso, tem sido observado que a fotólise do ozônio dissolvido em água conduz à produção de peróxido de hidrogênio como produto primário (Equação 2.16) (DOMÍNGUEZ; BELTRÁN; RODRÍGUEZ, 2005; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000):



Entretanto, o ozônio apresenta algumas desvantagens que limitam a sua aplicação em tecnologias de tratamento de efluentes. Por exemplo, a solubilidade e a estabilidade do ozônio em água são relativamente baixas. Na verdade, devido à sua instabilidade, o O_3 precisa ser sempre gerado *in situ*, o que pode ocasionar um custo elevado de produção (GOGATE; PANDIT, 2004; KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003). O método de geração de ozônio mais difundido é o de descarga por efeito corona na presença de ar ou oxigênio puro (KUNZ *et al.*, 1999). Além do mais, é necessário ter um controle mais rígido da temperatura de reação, pois a solubilidade do ozônio diminui com o aumento da temperatura, e conseqüentemente, se reduz a quantidade de ozônio disponível para a reação, resultando no decaimento da degradação (GOGATE; PANDIT, 2004).

Dentre os outros oxidantes adicionais que têm sido testados em fotocatalise heterogênea, o persulfato constitui-se em um poderoso agente oxidante e pode ser decomposto no radical $SO_4^{\bullet-}$ pela radiação UV. O clorato foi provado ser insuficiente na melhoria do processo de degradação fotocatalítica, mas, o bromato e o periodato tendem a aumentar as taxas de mineralização. Ainda assim, estes aditivos são muito caros se comparados com o peróxido de hidrogênio, além de não se dissociarem em produtos inofensivos ao final do tratamento (MALATO *et al.*, 2009).

2.1.1.2.10 Presença de íons inorgânicos

Alguns íons inorgânicos como, carbonato, bicarbonato, fosfato, sulfato e cloreto, se presentes no meio reacional, podem sequestrar radicais hidroxila, adsorver sobre o fotocatalisador ou absorver luz UV,

afetando a reação de oxidação. Este é um aspecto de extrema importância que deve ser considerado quando do tratamento de efluentes reais que têm em sua composição diversos tipos de sais em diferentes níveis de concentração e geralmente, sob a forma ionizada (GOGATE; PANDIT, 2004).

Ânions são conhecidos por retardar as taxas de oxidação de compostos orgânicos, com exceção dos ânions sulfato e fosfato que podem formar espécies reativas, tais como $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet-}$. Efeitos benéficos e prejudiciais têm sido evidenciados com cátions, sendo o efeito fortemente dependente da natureza dos cátions metálicos e da sua concentração (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). É conhecido que Fe^{2+} e Fe^{3+} podem catalisar as reações de Fenton e foto-Fenton na presença de H_2O_2 (CHONG *et al.*, 2010).

Riga *et al.* (2007) avaliaram o efeito da adição do íon Cl^- na taxa de descoloração de um corante têxtil pelo sistema TiO_2/UV . A presença de Cl^- aumentou as taxas de descoloração durante as fases iniciais da reação, possivelmente por reforçar a adsorção do corante sobre as partículas de TiO_2 . De acordo com Herrmann, Guillard e Pichat (1993), apenas íons que estão ligados ao TiO_2 ou perto de sua superfície é que podem significativamente afetar o processo fotocatalítico.

2.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Polímeros sintéticos solúveis em água são produzidos em larga escala e usados em uma variedade de setores industriais e de produtos de consumo. Alguns desses polímeros são também muito utilizados em aplicações biomédicas (SWIFT, 1998). Como consequência, resíduos são gerados durante a produção, utilização e eliminação, podendo contaminar as fontes de água. Além disso, muitos desses polímeros não são prontamente biodegradáveis e podem apresentar períodos de meia-vida muito longos no meio ambiente (CHEN *et al.*, 2001; GIROTO *et al.*, 2008). Swift (1998) afirma que não é técnica e economicamente viável recuperar esses polímeros. Nem a reciclagem, nem qualquer outra opção para plásticos é realmente uma opção para polímeros solúveis em água. Enquanto que Aarathi, Shaama e Madras (2007) afirmam que as técnicas atuais utilizadas para a disposição desses compostos são tanto ineficientes quanto perigosas para o meio ambiente. Por conseguinte, uma remediação adequada é necessária e, os processos oxidativos avançados surgem como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes que contenham polímeros solúveis.

A degradação de polímeros solúveis em água tem sido estudada

recentemente por processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos. Giroto *et al.* (2008) demonstraram que é tecnicamente viável degradar os polímeros polietilenoglicol (PEG), poli(acrilamida) (PAM) e PVP em concentrações de até 1500 mgC L⁻¹ utilizando o processo foto-Fenton (Fe (II)/H₂O₂/UV). O mesmo processo também foi empregado com êxito no tratamento de soluções de PVA (LEI *et al.*, 1998) e de emulsões aquosas diluídas contendo polidimetilsiloxanos (TEIXEIRA; GUARDANI; NASCIMENTO, 2004). Mohod e Gogate (2011) empregaram ultrassom para a degradação dos polímeros carboximetilcelulose (CMC) e PVA, obtendo um decréscimo na viscosidade das soluções poliméricas com o aumento do tempo de irradiação ultrassônica e com a adição de aditivos como ar, cloreto de sódio e surfactante. A fragmentação oxidativa do PEG por ozônio em diferentes valores de pH foi estudada por Andreozzi, Caprio e Insola (1996). Shukla, Daraboina e Madras (2009) avaliaram a fotólise do poli(ácido acrílico) (PAA) na presença de persulfato de amônio, utilizando cromatografia de permeação em gel para analisar as amostras degradadas e determinar a evolução temporal da distribuição de peso molecular.

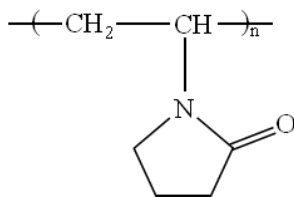
Alguns estudos utilizando a fotocatalise heterogênea também se destacam, especialmente, com o emprego do fotocatalisador dióxido de titânio. A degradação de PAM presente na água residuária de inundação de campos petrolíferos foi investigada por Wang *et al.* (2006) usando TiO₂ em suspensão. O objetivo era quebrar a alta viscosidade do efluente para favorecer processos de tratamento convencionais posteriores. Os resultados experimentais mostraram que foi possível reduzir a viscosidade acima de 80% dentro de um tempo de irradiação de 90 minutos. Vijayalakshmi e Madras (2006) estudaram a degradação fotocatalítica de poli(óxido de etileno) (PEO) e PAM utilizando lâmpadas UV de 125 e 80W. A degradação do PEO foi observada em ambos os casos, mas a PAM degradou apenas quando exposta à lâmpada de maior potência, indicando que um limiar mínimo de intensidade de luz é necessário para iniciar o processo de degradação. Chen *et al.* (2001), com o sistema TiO₂/UV, analisaram a degradação de PVA. Durante o primeiro estágio de oxidação, foi observado que a mineralização não tinha ocorrido, embora a concentração de PVA tivesse diminuído eficientemente. Este comportamento deve-se provavelmente à formação de intermediários. Após a completa degradação do PVA inicial, o estágio de mineralização ocorreu, gerando conversões de cerca de 60%. Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001) igualmente usaram o processo TiO₂/UV para degradar o polímero PVP.

2.2.1 Polivinilpirrolidona

A polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero sintético particularmente solúvel em água e em solventes orgânicos e, em ambos os meios, é capaz de formar complexos estáveis com outros polímeros e surfactantes (BIANCO *et al.*, 2003). Devido a essas características e a baixa toxicidade, a PVP tem encontrado uso significativo em produtos farmacêuticos, cosméticos, na medicina, em reações de polimerização, nas indústrias de construção, papel, detergentes, alimentos, têxtil, entre outras (ANTIC *et al.*, 2011; HASSOUNA *et al.*, 2011; HORIKOSHI; HIDAKA; SERPONE, 2001; KACZMAREK *et al.*, 1998). Outra aplicação da PVP é na síntese controlada de nanopartículas, em razão de sua adsorção preferencial em superfícies específicas (BAE; OHNO, 2009).

A PVP normalmente é sintetizada por polimerização via radicais livres de N-vinilpirrolidona em água ou álcool, com um iniciador adequado. Selecionando-se as condições de polimerização, diversas massas moleculares podem ser obtidas. A massa molecular da PVP é geralmente expressa pelo valor K, que leva em consideração a viscosidade cinemática (ANTIC *et al.*, 2011). Hassouna *et al.* (2009) relatam que é o grupo amida que confere propriedades hidrofílicas e de atração polar à PVP, já os grupos metilênicos da cadeia principal e do anel são os que conferem as propriedades hidrofóbicas e não polares. A estrutura molecular da polivinilpirrolidona é apresentada na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Estrutura molecular da polivinilpirrolidona.



Após o uso, dependendo do seu domínio de aplicação, a PVP pode ser descartada para o meio ambiente constituindo uma fonte de poluição. Trimpin *et al.* (2001) publicaram os resultados de um estudo de caracterização da recalcitrância da PVP por espectrometria de massa. Após 30 dias de biodegradação conduzida em um biorreator de leito fixo, não houve qualquer oxidação dos grupos terminais ou alteração nas

unidades monoméricas da PVP, indicando a baixa biodegradabilidade deste polímero.

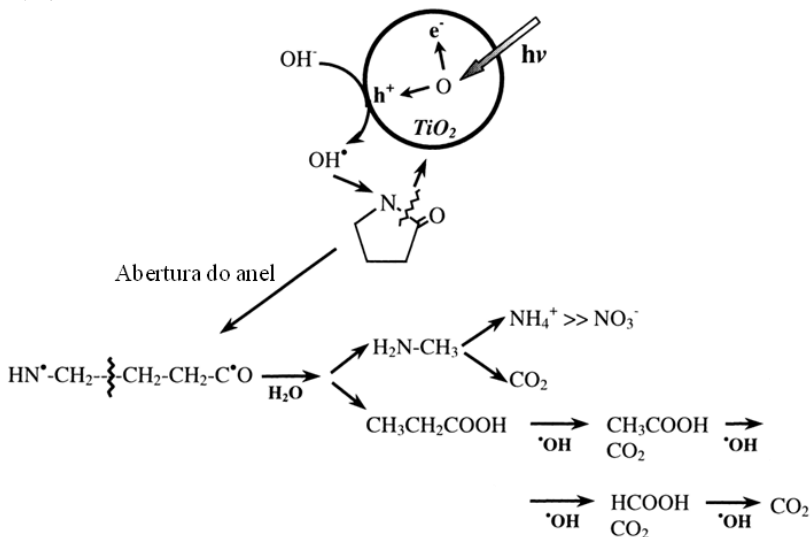
Hassouna *et al.* (2011) utilizaram comprimentos de onda acima de 300 nm para degradar uma solução aquosa concentrada de PVP na presença de Fe (III) e oxigênio. Foi possível observar que em baixas concentrações de ferro, a foto-oxidação da PVP era acelerada por um mecanismo de cisão das cadeias poliméricas. No entanto, em concentrações de Fe (III) maiores, a reação fotoquímica era regida por um mecanismo de policondensação das cadeias macromoleculares que levava a formação de um hidrogel insolúvel. Kaczmarek *et al.* (1998) irradiaram soluções de PVP contendo 1% m/m de H₂O₂ ou FeCl₃ usando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W. A fotodegradação da PVP foi mais rápida e eficiente na presença de H₂O₂, alcançando 96% de redução de massa molecular após 4 horas de ensaio. A degradação da PVP pelo processo foto-Fenton mostrou que o peróxido de hidrogênio é o reagente que mais favorece a degradação do polímero nas condições experimentais estudadas por Giroto *et al.* (2008). Além disso, em todos os experimentos houve separação de fases, resultando em uma queda brusca dos valores de carbono orgânico total em alguns casos. A formação da fase sólida foi atribuída a complexação entre o polímero e o ferro, formando partículas que coalescem e precipitam.

Taghizadeh e Bahadori (2009) investigaram a degradação ultrassônica de PVP de diferentes massas moleculares solubilizada em clorofórmio. Os resultados experimentais indicaram que a taxa de degradação aumentou com o aumento da massa molecular. A viscosidade das soluções poliméricas diminuiu com o tempo de irradiação de ultrassom e se aproximou de um valor limite, abaixo do qual não ocorreu mais degradação. A fotólise direta da PVP e de complexos de PVP-PAA foi estudada por Kaczmarek, Szalla e Kamińska (2001), utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (254 nm). Os resultados obtidos sugeriram a formação de ligações cruzadas na PVP pela atuação da luz UV. Aarthi, Shaama e Madras (2007) avaliaram a degradação da PVP por radiação UV e ultrassom, observando um aumento na taxa global de degradação pela exposição simultânea às irradiações.

Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001) estudaram a fotodegradação de PVP usando TiO₂ em suspensão. Uma redução significativa de massa molecular foi alcançada após 8 horas de reação. De acordo com os autores, a mineralização da PVP por TiO₂/UV seria iniciada pelo ataque de radicais OH[•] ou O₂H[•] à ligação simples no grupo N=C=O, resultando

na clivagem da cadeia principal e na abertura do anel de pirrolidona, com conseqüente formação de metilamina e ácido propanóico. A etapa final do mecanismo envolveria a conversão da metilamina em íons NH_4^+ e NO_3^- , e a conversão do ácido propanóico a ácidos acético e fórmico e, finalmente, a gás carbônico (Figura 2.4).

Figura 2.4 – Mecanismo de degradação fotocatalítica do anel de pirrolidona da PVP.



Fonte: Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001).

Contudo, Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001) não demonstraram o efeito de condições operacionais, tais como o efeito do pH, da concentração de fotocatalisador, da intensidade de irradiação ou mesmo, da presença de algum oxidante adicional na cinética de mineralização da PVP.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram PVP K90 ($M_w = 360.000 \text{ g mol}^{-1}$) produzida pela Termotécnica; peróxido de hidrogênio 35% (m/m) da Nuclear; TiO_2 P25 obtido da Evonik Degussa Brasil, consistindo de 80% anatase e 20% rutilo com área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de partícula de 20 nm; TiO_2 Hombikat UV 100 gentilmente fornecido pela Sachtleben Chemie, com fase cristalina 100% anatase e área superficial BET de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Fotocatalisadores semicondutores sintetizados pela equipe do Prof. Dr. Edson L. Foletto (UFMS) também foram avaliados e estão listados na Tabela 3.1. A metodologia utilizada na preparação, bem como as características físicas desses materiais, encontram-se nas referências citadas na mesma Tabela. Todos os demais reagentes utilizados nas análises químicas eram de pureza analítica.

Tabela 3.1 – Fotocatalisadores semicondutores.

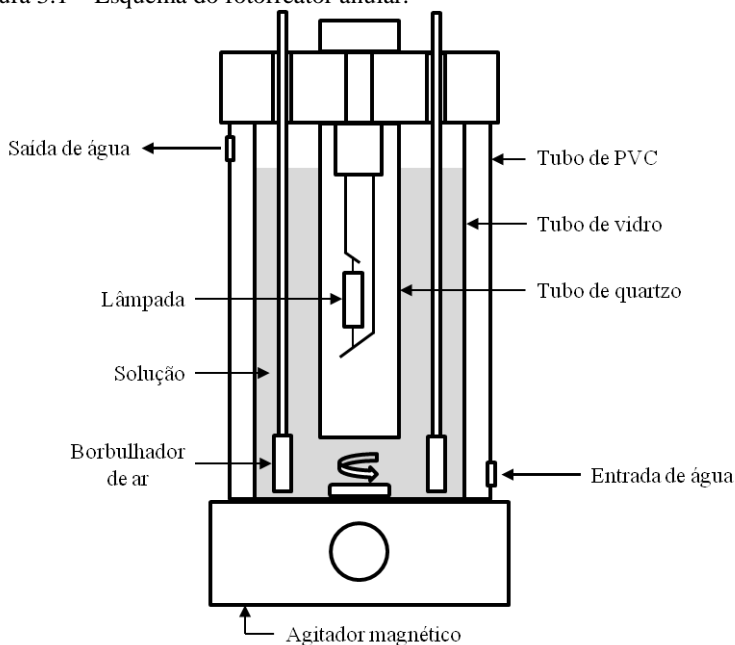
Fotocatalisador	Área BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referência
TiO_2 P25	50	
TiO_2 Hombikat	250	
Zn_2SnO_4	41,8	FOLETTTO; JAHN; MOREIRA, 2010
3% $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$	37,1	FOLETTTO et al., 2012
9% $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$	36,5	FOLETTTO et al., 2012
Nb_2O_5	~26	COLLAZZO et al., 2012
2% $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	~26	COLLAZZO et al., 2012
2% $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	~26	COLLAZZO et al., 2012
2% $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	~26	COLLAZZO et al., 2012

3.1.2 Fotorreator

Nos experimentos fotocatalíticos heterogêneos utilizou-se um fotorreator anular projetado por Sauer (2002). Esse fotorreator era constituído por um tubo de vidro com altura de 32 cm e diâmetro interno de 10 cm. A parte externa do tubo era revestida com papel alumínio para

permitir a reflexão dos raios ultravioleta para o interior do tubo de reação. O volume útil do fotoreator era de 1,5 L. Como fonte de irradiação, usaram-se lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão de 80 W ou 125 W (HQL E27, Osram) desprovidas de seus bulbos originais. Um tubo de quartzo de 24 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro, fixado verticalmente no centro da tampa do fotoreator, protegia a lâmpada em uso. Durante os experimentos, as suspensões aquosas em estudo eram mantidas sob agitação magnética e aeração constante. A aeração era realizada através de dois dispositivos de vidro sinterizado dispostos na parte inferior do reator, a 300 mL min^{-1} . A temperatura da reação também era mantida constante a 25°C por meio de recirculação de água, uma vez que o tubo de reação era encamisado por um tubo de PVC. Uma ilustração esquemática do fotoreator utilizado é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema do fotoreator anular.

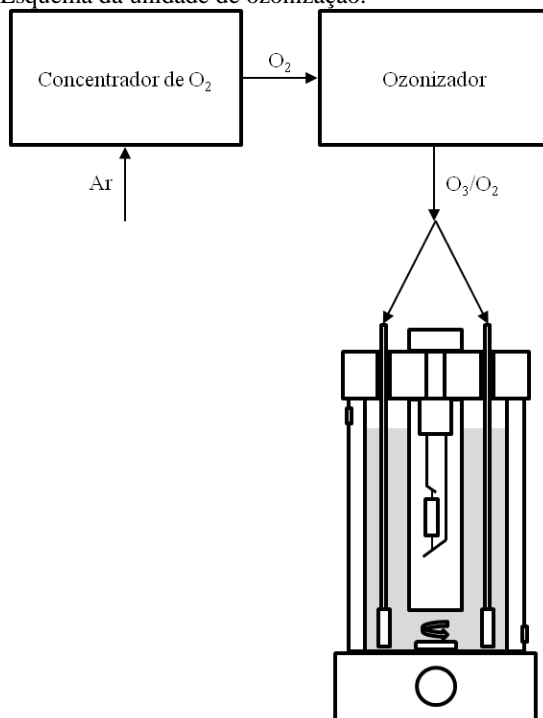


3.1.3 Unidade de ozonização

O ozônio, quando utilizado nos experimentos fotocatalíticos, era gerado a partir de ar ambiente em um ozonizador fabricado pela O3R

Philozon (modelo ID-10). Primeiramente, o oxigênio presente no ar era concentrado em um concentrador de oxigênio (O3R Philozon) e posteriormente, seguia para o ozonizador, onde o ozônio era produzido pelo método de descarga por efeito corona com uma vazão ajustável de até 10 L min^{-1} . Enfim, o gás era borbulhado dentro do tubo de reação do fotorreator anular, conforme indica a Figura 3.2.

Figura 3.2 – Esquema da unidade de ozonização.



3.2 MÉTODOS

3.2.1 Degradação fotocatalítica da polivinilpirrolidona

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram conduzidos com o intuito de definir o melhor fotocatalisador, avaliar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio e de ozônio como oxidantes adicionais e também analisar a influência das condições operacionais. De modo geral, em cada ensaio era adicionado ao fotorreator anular 1,5 L de

solução de PVP com concentração e pH desejados. O pH da solução era ajustado com soluções de NaOH e HCl 1 N. Em seguida, o fotocatalisador era acrescentado ao fotorreator sob agitação e iniciava-se a reação pela aplicação de irradiação UV. Anteriormente a cada experimento, a lâmpada UV era estabilizada por 5 minutos. Durante todo o período de reação, a suspensão era mantida sob agitação e borbulhamento de ar ou gás ozônio. Amostras eram retiradas em tempos pré-determinados e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com porosidade de 0,22 μm e em seguida, eram analisadas quanto a diversos parâmetros. Todos os experimentos fotocatalíticos foram realizados no mínimo em duplicata.

3.2.1.1 Ensaios com diferentes fotocatalisadores

Nestes ensaios, as soluções de PVP a serem degradadas foram preparadas na concentração de 0,1 g L^{-1} com pH sem ajuste (5,5). A dosagem empregada de fotocatalisador foi de 1,0 g L^{-1} . A reação fotocatalítica foi executada com a utilização da lâmpada de 80 W por um tempo total de 6 horas.

3.2.1.2 Ensaios com adição de peróxido de hidrogênio

Nos experimentos que empregaram o H_2O_2 como oxidante adicional, degradou-se soluções de PVP com concentração entre 0,05 e 0,25 g L^{-1} e pH entre 3,0 e 10,0. Nestes testes, adicionava-se um pequeno volume de peróxido de hidrogênio à solução de PVP, a fim de obter a concentração de H_2O_2 esperada (0,1 a 0,8 g L^{-1}) e o volume final de 1,5 L. Em seguida, o fotocatalisador TiO_2 P25 era adicionado, em dosagem entre 0,125 e 1,5 g L^{-1} . A reação fotocatalítica procedeu por um período de 6 horas. Os testes foram realizados empregando-se a lâmpada UV de 80 W ou a de 125 W.

Experimentos de referência, sem a presença de fotocatalisador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e sem a presença de peróxido de hidrogênio (TiO_2/UV) também foram realizados, bem como se avaliou a degradação da PVP apenas pela ação isolada da luz UV.

3.2.1.3 Ensaios com adição de ozônio

Nas soluções testadas, a concentração inicial de PVP variou entre 0,025 e 0,20 g L^{-1} e o pH estava ajustado entre 3,0 e 12,0. A dosagem de fotocatalisador TiO_2 P25 empregada foi de 0,25 a 2,0 g L^{-1} . Durante o

tempo de reação de 2 horas, a suspensão foi mantida sob constante borbulhamento de ozônio, com vazão de 1 a 6 L min⁻¹. Nestes experimentos, utilizou-se somente a lâmpada com potência de 125 W.

Experimentos de referência, sem a presença de fotocatalisador (O₃/UV), sem a presença de ozônio (TiO₂/UV) e sem a presença de radiação UV (TiO₂/O₃) foram realizados por um tempo total de 6 horas. Do mesmo modo, o efeito exclusivo do O₃ na degradação da PVP também foi avaliado.

3.2.2 Testes de adsorção

Para observar a possível adsorção da PVP sobre a superfície do fotocatalisador TiO₂ P25, testes de adsorção foram feitos. Soluções de PVP com concentração de 0,1 g L⁻¹, apresentando pH natural (5,5) ou ajustado para 4,0 e 7,0, foram colocadas em frascos contendo 1,0 g L⁻¹ de TiO₂. Os frascos foram mantidos sob agitação e temperatura ambiente por 6 horas. Neste período de tempo, alíquotas foram retiradas, filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com tamanho de poros de 0,22 μm e analisadas para avaliar o teor de COT.

3.2.3 Planejamento fatorial 2⁴

Um planejamento fatorial 2⁴ foi utilizado para avaliar os efeitos individuais e de interação entre 4 variáveis experimentais na degradação da PVP. As variáveis escolhidas, ou fatores, foram a concentração de PVP, a dosagem de fotocatalisador (TiO₂ P25), a concentração de H₂O₂ adicionada e o pH inicial da solução. Cada uma dessas variáveis foi estudada em dois níveis, conforme está indicado na Tabela 3.2. A Tabela 3.3 apresenta a matriz do planejamento experimental, ou seja, a representação de todos os experimentos que foram realizados segundo as possíveis combinações de fatores e níveis.

Tabela 3.2 – Fatores e níveis de estudo do planejamento fatorial 2⁴.

Fatores	Nível Inferior (-)	Nível Superior (+)
(A) Concentração de PVP	0,05 g L ⁻¹	0,1 g L ⁻¹
(B) Dosagem de TiO ₂ P25	0,5 g L ⁻¹	1,0 g L ⁻¹
(C) Concentração de H ₂ O ₂	0,2 g L ⁻¹	0,4 g L ⁻¹
(D) pH inicial	4,0	7,0

Tabela 3.3 – Matriz do planejamento experimental.

Experimento	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Os valores de concentração de PVP e dosagem de TiO_2 P25 foram definidos a partir do trabalho de Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001), no qual a quantidade de TiO_2 utilizada era 10 vezes maior do que a de PVP. A escolha dos níveis de estudo para a concentração de H_2O_2 baseou-se na concentração estequiométrica necessária para degradar as quantidades de PVP já selecionadas. Estas concentrações foram determinadas através dos valores de DQO apresentados por soluções de PVP nas concentrações 0,05 e 0,1 g L^{-1} . Por último, definiu-se estudar a degradação da PVP em pH ácido e neutro, pois a decomposição do H_2O_2 é favorecida em pH alcalino.

As variáveis resposta escolhidas para avaliar os efeitos individuais e de interação entre os fatores foram a remoção de COT e de DQO e a concentração residual de H_2O_2 , após um tempo de reação de 6 horas. Todos os experimentos do planejamento fatorial foram realizados em duplicata, seguindo um procedimento experimental similar ao descrito no item 3.2.1.2. Porém, em todos esses ensaios usou-se apenas a lâmpada ultravioleta de 80 W. Para a avaliação dos resultados obtidos utilizou-se o *software* Statistica 8.0, considerando um nível de significância de 5%.

3.2.4 Determinações analíticas

3.2.4.1 pH

O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro Micronal B474, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

3.2.4.2 Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

A cinética de mineralização da PVP sob diferentes condições experimentais foi acompanhada por análises de COT e NT. As medidas de COT e NT foram realizadas simultaneamente em um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPH equipado com um amostrador automático ASI-V e combinado a um módulo de nitrogênio TNM-1. A análise de NT era feita pelo método de quimioluminescência e a de COT pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680°C usando um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

3.2.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

As determinações de DQO foram feitas utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado conforme indicado por APHA *et al.* (1995). Nas análises empregaram-se um bloco digestor de DQO Hach e um espectrofotômetro UV-Vis Hach DR5000. A interferência causada pela presença de H₂O₂ residual nas amostras foi eliminada pelo uso da correlação proposta por Kang, Cho e Hwang (1999) (Equação 3.1):

$$DQO = DQO_m - (0,4706[H_2O_2] - 4,06 \times 10^{-5}[H_2O_2]^2) \quad 3.1$$

3.2.4.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

Análises de DBO foram realizadas pelo método manométrico utilizando analisadores eletrônicos da Velp Scientifica SRL, a fim de avaliar a biodegradabilidade de amostras de PVP tratadas por diferentes processos fotocatalíticos. De acordo com a metodologia padrão (APHA *et al.*, 1995), a cada ensaio, foi adicionada uma série de micronutrientes e uma pequena quantidade de sulfito de sódio 0,025 N para eliminar os agentes oxidantes, H₂O₂ e/ou O₃. A população microbiana utilizada nos ensaios era proveniente de uma planta local de tratamento de esgoto doméstico. A DBO foi medida após 5 dias de incubação a 20°C.

3.2.4.5 Concentração de peróxido de hidrogênio residual

As determinações de concentração de peróxido de hidrogênio residual nas amostras foram feitas por titulação, usando o método iodométrico (KOLTHOFF, 1920), que é menos suscetível à influência de compostos orgânicos.

3.2.4.6 Determinação de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e nitrogênio amoniacal (NH_4^+)

Análises foram realizadas para determinar se o nitrogênio contido na estrutura da PVP era transformado em íons nitrato, nitrito e/ou nitrogênio amoniacal. As medidas foram feitas em um espectrofotômetro UV-Vis Hach DR5000 com a utilização de *kits* de teste Hach. Empregou-se os métodos de redução por cádmio, de diazotização e do salicilato para determinação de NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ , respectivamente (HACH COMPANY, 2005).

3.2.4.7 Testes de toxicidade

Testes de toxicidade aguda foram realizados para avaliar se os produtos gerados na degradação fotocatalítica eram inócuos. Os testes foram feitos de acordo com a NBR 15411-3:2006, utilizando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* e um analisador LUMISTox. Nas amostras testadas adicionou-se previamente uma pequena quantidade de sulfito de sódio 0,025 N para remoção de H_2O_2 e O_3 residual.

3.2.4.8 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Modificações na estrutura da PVP ocasionadas pelos tratamentos fotocatalíticos foram avaliadas por FTIR. Cerca de 1 L de solução de PVP degradada foi concentrada em estufa a 50°C até atingir o volume de aproximadamente 10 mL. Uma gota desta solução residual foi então, acrescentada a uma pastilha de KBr previamente prensada a 80 MPa em uma prensa da Shimadzu. O espectro de FTIR foi registrado em um instrumento IR Prestige-21 Shimadzu, na faixa de leitura de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O espectro da amostra de PVP inicial foi medido após o mesmo processo de preparação de amostra utilizado para as amostras degradadas.

3.2.4.9 Determinação das doses de ozônio

As doses de ozônio (mg min^{-1}) para diferentes vazões de entrada de gás foram determinadas por titulação iodométrica conforme descrito em APHA *et al.* (1995).

3.2.4.10 Determinação da concentração de ozônio dissolvido em meio aquoso

A concentração de ozônio dissolvido em água destilada foi determinada para diversas vazões de entrada de gás (1 a 6 L min^{-1}) e valores de pH ($3,0$ a $12,0$). Amostras de água ozonizada foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos e analisadas por espectroscopia no comprimento de onda de 258 nm , utilizando um equipamento UV-Vis Hach DR5000. A concentração de O_3 nas amostras foi obtida através da lei de Lambert-Beer (Equação 3.2):

$$ABS = \varepsilon LC \quad 3.2$$

Onde, ABS é a absorvância a 258 nm , ε é o coeficiente de extinção molar ($2950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (APHA *et al.*, 1995)), L é o caminho óptico (1 cm) e C é a concentração molar de ozônio dissolvido.

3.2.4.11 Modelagem da cinética de mineralização

O modelo de pseudoprimeira ordem, que é expresso pela Equação 3.3, foi utilizado para descrever o comportamento cinético da mineralização da PVP.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{obs}C \quad 3.3$$

Sendo, C a concentração em COT (mg L^{-1}), t o tempo de irradiação e k_{obs} a constante de velocidade observada (min^{-1}).

Neste trabalho, os valores de k_{obs} foram determinados a partir dos logaritmos das concentrações de COT em função do tempo (Equação 3.4). A inclinação da reta obtida forneceu a constante de velocidade observada.

$$\ln \frac{COT}{COT_0} = -k_{obs}t \quad 3.4$$

Considerando a remoção de COT, observa-se que o TiO_2 P25 foi o fotocatalisador que apresentou a maior atividade fotocatalítica, visto que degradou aproximadamente 42% (Tabela 4.1) do teor inicial de COT da amostra de PVP tratada por um período de 360 minutos. Para o mesmo período de tempo, houve uma redução no teor de COT de 6% para o fotocatalisador Zn_2SnO_4 e de 3 e 2% para o SnO_2 dopado com 3 e 9% de CeO_2 , respectivamente. Já os fotocatalisadores à base de Nb_2O_5 mostraram uma eficiência fotocatalítica ligeiramente maior, reduzindo o teor de COT em aproximadamente 15% com a aplicação de Nb_2O_5 puro, 18% quando dopado com Sn, 15% se dopado com Co e 10% para Nb_2O_5 dopado com Ti. Ainda é possível observar que o TiO_2 Hombikat, o qual é 100% constituído pela fase cristalina anatase, apresentou praticamente metade (22%) da eficiência do TiO_2 P25 (42%). Apesar de ser relatado na literatura que a fase anatase apresenta melhor fotoatividade (LINSEBIGLER; LU; YATES JUNIOR, 1995), parece que o efeito da combinação das fases anatase e rutilo no TiO_2 P25 pode ser um fator que contribui para a melhor atividade fotocatalítica na degradação da PVP.

Tabela 4.1 – Remoção de COT, NT e DQO após 6 horas de reação para os diferentes fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Remoção de COT (%)	Remoção de NT (%)	Remoção de DQO (%)
TiO_2 P25	42	1	65
TiO_2 Hombikat	22	8	-
Zn_2SnO_4	6	5	7
3% $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$	3	1	14
9% $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$	2	6	2
Nb_2O_5	15	12	20
2% Co/ Nb_2O_5	15	12	16
2% Sn/ Nb_2O_5	18	9	25
2% Ti/ Nb_2O_5	10	10	14

Observa-se na Tabela 4.1 que a remoção de nitrogênio total (NT) foi sempre inferior a de COT, indicando que o nitrogênio presente na estrutura da PVP tende a permanecer na fase líquida, possivelmente na forma de íons inorgânicos (nitrato, nitrito e/ou nitrogênio amoniacal) ou ainda, não sendo mineralizado. Segundo Malato *et al.* (2009), moléculas contendo nitrogênio são mineralizadas principalmente em íons NO_3^- e NH_4^+ , os quais devem permanecer em solução. Dessa forma, a remoção de NT observada poderia, na verdade, indicar a adsorção de produtos de

degradação contendo nitrogênio sobre a superfície dos fotocatalisadores, especialmente naqueles de matriz Nb_2O_5 .

A Tabela 4.1 também mostra que a remoção de DQO foi, em geral, superior à remoção de COT para cada fotocatalisador estudado. As reduções nos valores de DQO são atribuídas não somente a mineralização completa das moléculas orgânicas, mas também à oxidação parcial dessas moléculas. De acordo com Saroj *et al.* (2005), é comum utilizar a razão DQO/COT para avaliar, com maior precisão, a remoção de matéria orgânica em sistemas de tratamento. Quanto menor for a razão DQO/COT maior será o estado de oxidação do carbono orgânico. No entanto, não é aconselhável utilizar esta relação no caso da PVP, pois a presença de um átomo de nitrogênio em cada unidade monomérica gera demanda nitrogenada que contribui para o valor final de DQO (VOGEL *et al.*, 2000).

Mesmo assim, pela diferença apresentada entre as remoções de DQO e COT, é possível sugerir que a PVP além de ter uma fração mineralizada, deve ter sido também transformada em compostos mais oxidados. Saroj *et al.* (2005) afirmam que o aumento no estado de oxidação do carbono orgânico restante na solução fotodegradada pode indicar a formação de estruturas alifáticas que contenham grupos funcionais como $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$ ou $-\text{OH}$.

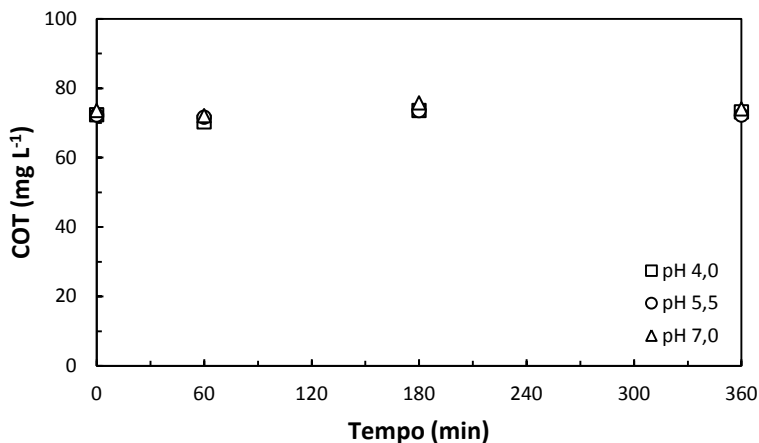
Embora outros estudos demonstrem a aplicabilidade dos fotocatalisadores Zn_2SnO_4 (FOLETTTO; JAHN; MOREIRA, 2010), $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ (FOLETTTO *et al.*, 2012) e Nb_2O_5 puro ou dopado com metais (COLLAZZO *et al.*, 2012; SANTANA; MACHADO, 2002), sobretudo no tratamento de corantes e efluentes têxteis, o TiO_2 P25 mostrou-se mais adequado para o tratamento da PVP, proporcionando maiores remoções de COT e DQO. Portanto, o TiO_2 P25 foi selecionado para estudar a degradação fotocatalítica da PVP nos processos posteriores.

4.2 TESTES DE ADSORÇÃO

Testes de adsorção conduzidos em diferentes valores de pH e na ausência de luz UV (Figura 4.3) confirmaram que não há qualquer adsorção do polímero na superfície das partículas do TiO_2 , já que a concentração de COT permaneceu inalterada mesmo após 6 horas de contato da solução aquosa de PVP com o TiO_2 em pH 4,0 5,5 ou 7,0. Sato, Sato e Arai (1998), também observaram que a PVP proveniente de uma solução aquosa não adsorvia nas partículas de TiO_2 , embora fosse possível a adsorção quando a PVP estava solubilizada em metanol.

Esses autores afirmam que quando a afinidade do solvente pelo adsorvente é mais forte que a do polímero, ocorre uma adsorção preferencial do solvente e, assim, diminui a adsorção do polímero, fato que se sucede quando a PVP está solubilizada em um conteúdo de água acima de 75%. Portanto, no processo fotocatalítico heterogêneo empregando TiO_2 P25, a degradação da PVP deve ocorrer inicialmente em solução.

Figura 4.3 – Concentração de COT em função do tempo para soluções de PVP a pH 4,0, 5,5 e 7,0 em contato com TiO_2 e na ausência de luz UV. $[\text{PVP}] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$.



4.3 APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA PVP UTILIZANDO TiO_2 P25

Para aumentar a eficiência de degradação fotocatalítica do processo TiO_2/UV , propôs-se adicionar peróxido de hidrogênio ao sistema, uma vez que este é um acceptor de elétrons mais eficiente do que o oxigênio dissolvido, além de produzir uma maior quantidade de radicais hidroxila através de sua decomposição sob irradiação UV. Um planejamento fatorial 2^4 foi utilizado para estudar a influência da adição de H_2O_2 e o efeito das variáveis operacionais: concentração de PVP, dosagem de TiO_2 e pH inicial. Esse planejamento foi empregado para determinar em quais níveis cada uma dessas variáveis, passíveis de afetar o comportamento da degradação, deveriam ser mantidas para

melhorar o desempenho do processo fotocatalítico. Os experimentos foram realizados de acordo com as informações contidas nas Tabelas 3.2 e 3.3 e com a utilização da lâmpada ultravioleta de 80 W de potência. Os resultados obtidos em termos de remoção de COT e DQO e de concentração residual de H_2O_2 , que foram as variáveis resposta monitoradas em cada experimento, são apresentados na Tabela 4.2.

Conforme os resultados de remoção de COT (Tabela 4.2), é notável que a adição de H_2O_2 é capaz de aumentar a mineralização da PVP. A porcentagem de mineralização alcançada em 6 horas de reação passou de 42% no processo TiO_2/UV para até 80% no processo combinado $TiO_2/H_2O_2/UV$, dependendo das condições operacionais utilizadas.

Tabela 4.2 – Remoção de COT e DQO e concentração de H_2O_2 residual após 6 horas de reação.

Experimento	A	B	C	D	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	H_2O_2 Residual (%)
1	-	-	-	-	74 ± 3	74 ± 3	4 ± 2
2	+	-	-	-	55 ± 0	59 ± 1	5 ± 2
3	-	+	-	-	75 ± 2	74 ± 2	2 ± 1
4	+	+	-	-	63 ± 3	74 ± 2	2 ± 1
5	-	-	+	-	73 ± 0	73 ± 1	4 ± 1
6	+	-	+	-	72 ± 1	82 ± 1	1 ± 0
7	-	+	+	-	76 ± 2	71 ± 0	3 ± 1
8	+	+	+	-	63 ± 1	57 ± 0	2 ± 1
9	-	-	-	+	78 ± 1	76 ± 4	2 ± 1
10	+	-	-	+	54 ± 2	65 ± 1	3 ± 0
11	-	+	-	+	77 ± 4	76 ± 2	3 ± 0
12	+	+	-	+	62 ± 1	61 ± 5	2 ± 1
13	-	-	+	+	80 ± 1	79 ± 2	2 ± 0
14	+	-	+	+	66 ± 2	66 ± 1	1 ± 0
15	-	+	+	+	72 ± 0	73 ± 4	3 ± 2
16	+	+	+	+	60 ± 0	66 ± 1	2 ± 0

Os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados ao nível de significância de 5% ($p = 0,05$) de cada uma das variáveis principais (ou fatores), bem como de suas interações são mostrados nas Figuras 4.4 a 4.6. Esses gráficos apresentam os efeitos em ordem decrescente de magnitude.

Figura 4.4 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores e de suas interações na resposta remoção de COT após 6 horas de reação.

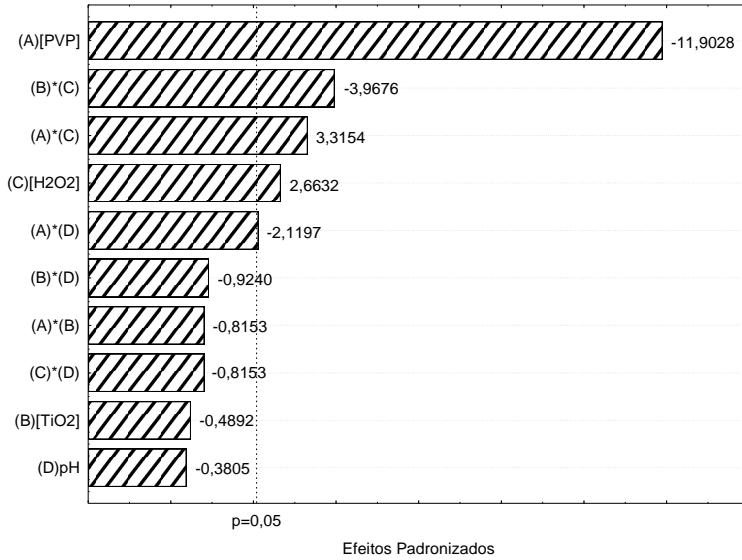


Figura 4.5 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores e de suas interações na resposta remoção de DQO após 6 horas de reação.

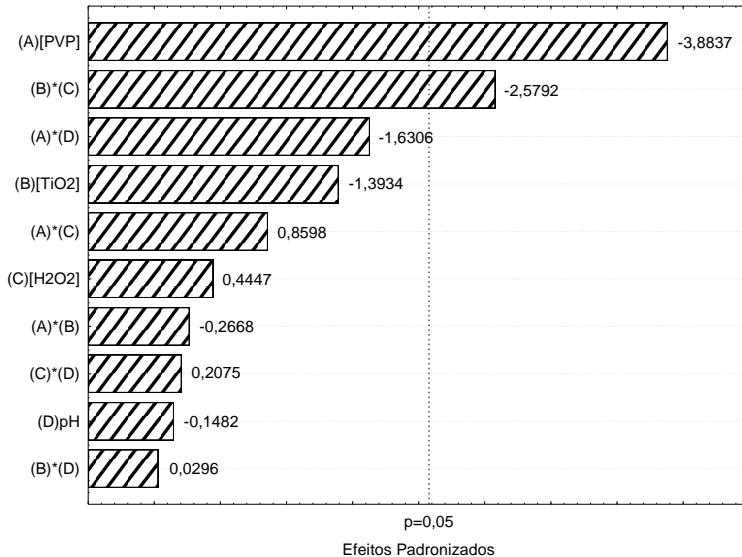
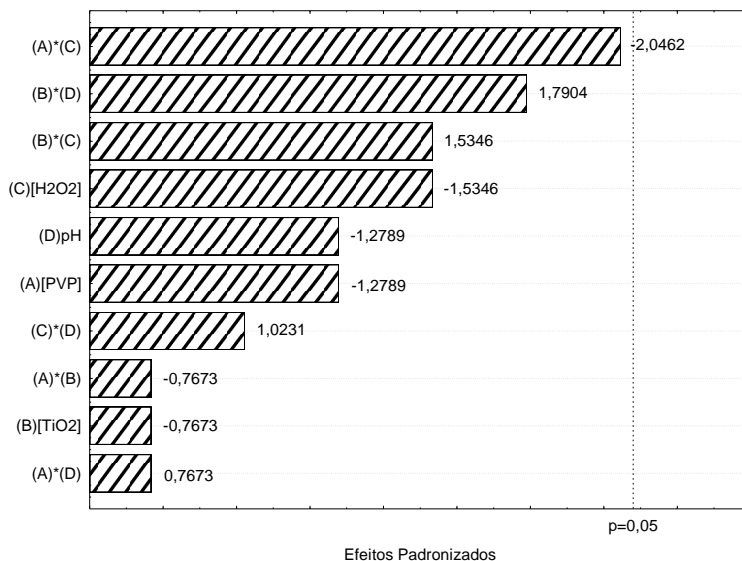


Figura 4.6 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores e de suas interações na resposta concentração de H_2O_2 residual.



Os resultados indicam que a concentração de PVP tem a maior significância estatística na redução de COT e DQO. No entanto, esta mostrou um efeito negativo, ou seja, um aumento na concentração de PVP torna a degradação menos eficiente. Visto que o tempo de irradiação e a quantidade de fotocatalisador e de oxidante adicional (H_2O_2) são constantes, a concentração de radicais OH^\bullet produzida permanece a mesma, assim, a eficiência de degradação diminuiu devido a uma menor relação radicais OH^\bullet /PVP. Barka *et al.* (2011) também observaram o mesmo efeito negativo da concentração do poluente ao aplicarem um planejamento fatorial no estudo da degradação de ácido oxálico por TiO_2 em suspensão.

A interação entre dosagem de TiO_2 e concentração de H_2O_2 também é significativa e aparece com influência negativa na remoção de COT e DQO. Assim, concentrações iniciais maiores e simultâneas de H_2O_2 e TiO_2 tendem a diminuir a eficiência do processo fotocatalítico. Ainda de acordo com os gráficos de Pareto, a porcentagem de remoção de COT é também influenciada positivamente pela interação entre as concentrações de PVP e H_2O_2 e pela concentração de peróxido de hidrogênio, e negativamente, pela interação entre a concentração de PVP e o pH. Contudo, nenhum outro fator foi significativo para a

remoção de DQO. Com relação à resposta concentração de H_2O_2 residual, nenhum fator ou interação entre fatores apresentou significância estatística. De forma geral, independentemente das condições iniciais de reação, a concentração de H_2O_2 residual após o período de 6 horas era pequena, variando até 5%. Mas, em nenhum experimento, o H_2O_2 foi totalmente consumido.

Os gráficos de superfície de resposta obtidos a partir dos dados de remoção de COT são apresentados nas Figuras 4.7 a 4.10. Esses gráficos possibilitaram a avaliação de duas variáveis concomitantemente e a determinação de regiões de máxima mineralização. Chong *et al.* (2010) destacam a importância da análise de gráficos superfície de resposta em estudos fotocatalíticos, pois essa análise permite que o processo de otimização seja realizado em menor tempo.

Comparando as Figuras 4.7 e 4.8, que se referem à superfície de resposta para os ensaios com a adição de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , nota-se que ambas apresentam comportamentos semelhantes, independente do pH inicial da reação. Além disso, a adição de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 mostra uma tendência de maiores remoções de COT quando a PVP encontra-se em seu nível inferior ($0,05 \text{ g L}^{-1}$) e o TiO_2 com valores variando do nível inferior ao superior ($0,5$ a $1,0 \text{ g L}^{-1}$).

Figura 4.7 – Superfície de resposta para a remoção de COT. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,0$.

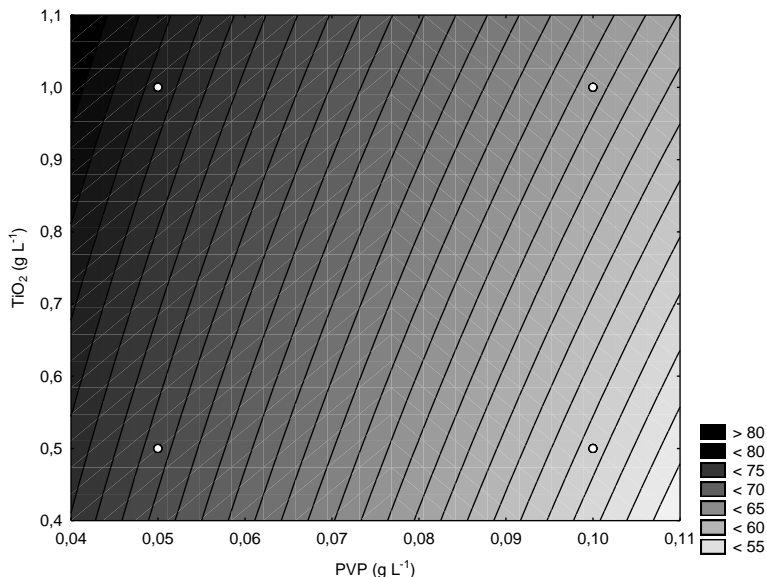


Figura 4.8 – Superfície de resposta para a remoção de COT. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.

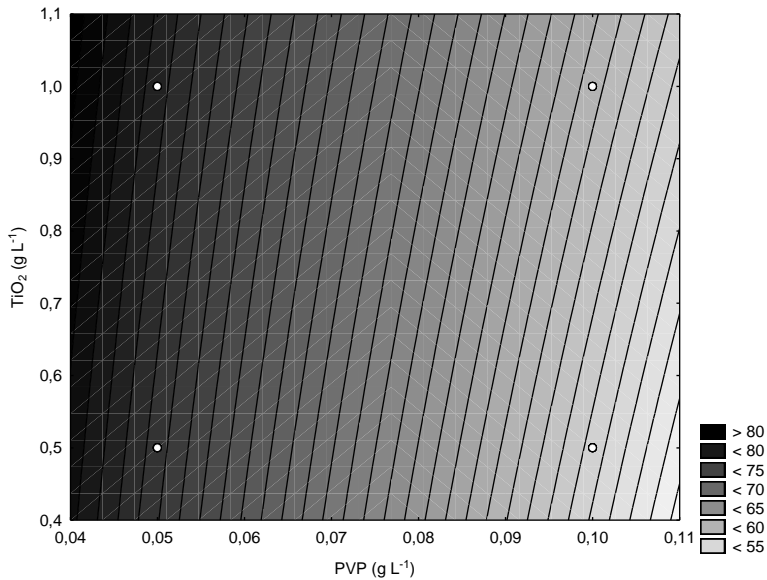


Figura 4.9 – Superfície de resposta para a remoção de COT. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,0$.

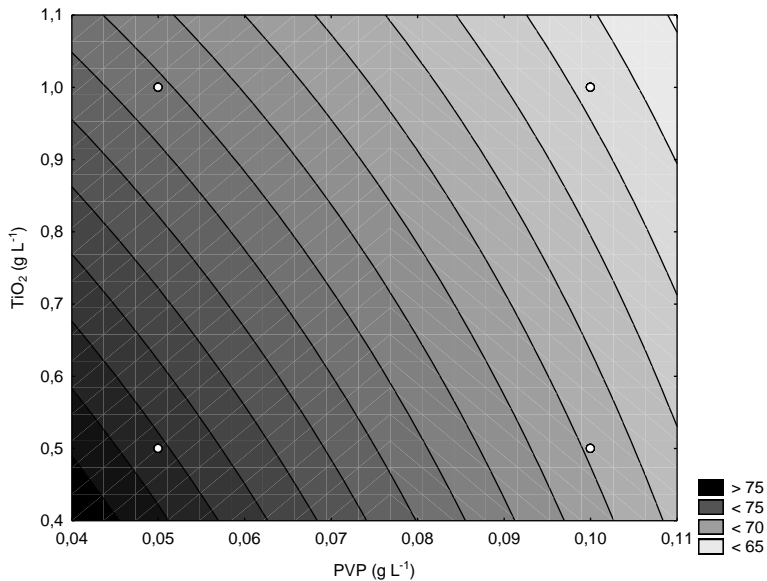
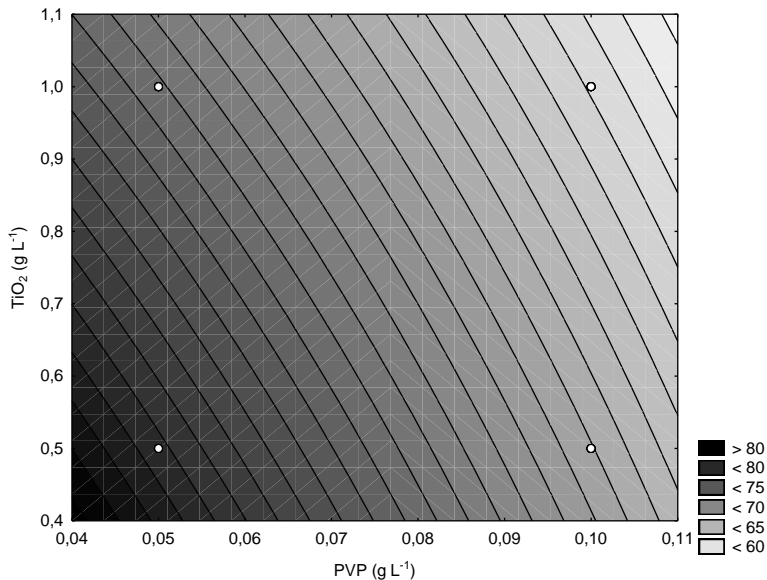


Figura 4.10 – Superfície de resposta para a remoção de COT. $[H_2O_2] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Nos experimentos com $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 (Figuras 4.9 e 4.10), os melhores valores de mineralização ocorrem somente quando as concentrações de PVP e TiO_2 estão em seus níveis mais baixos. Isto evidencia o efeito negativo da interação entre a dosagem de TiO_2 e a concentração de H_2O_2 . Provavelmente em concentrações mais altas de fotocatalisador e peróxido de hidrogênio, o H_2O_2 presente no meio reacional não é devidamente utilizado. Sabe-se que quando o H_2O_2 está em excesso, este atua como um sequestrante de radicais OH^\cdot (GIROTO, 2007; KALSOOM *et al.*, 2012), o que causa a diminuição da eficiência de degradação.

A seguir, são apresentadas as equações empíricas (Equações 4.1 a 4.4) correspondentes, respectivamente, aos quatro gráficos de superfície de resposta (Figuras 4.7 a 4.10). Estas equações são capazes de prever a eficiência do sistema em termos de porcentagem de remoção de COT após 6 horas de reação fotocatalítica, conhecendo-se as concentrações iniciais de PVP e de fotocatalisador. A concentração de PVP está representada por x e a de TiO_2 por y , ambas em g L^{-1} .

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 86,22 - 357,49x + 4,49y + 74,99xy \quad 4.1$$

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 97,22 - 454,99x + 0,23y + 74,99xy \quad 4.2$$

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 92,47 - 204,99x - 13,76y + 74,99xy \quad 4.3$$

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 101,59 - 302,49x - 18,02y + 74,99xy \quad 4.4$$

A Tabela 4.3 apresenta a análise de variância (ANOVA) para os dados de remoção de COT. Além de indicar as variáveis que exibem efeitos significativos ($p < 0,05$), esta Tabela mostra que o modelo tem capacidade explicativa estatisticamente significativa, pois o erro determinado é relativamente baixo e o coeficiente de determinação (R^2) encontrado é igual a 0,90.

Tabela 4.3 – ANOVA para a remoção de COT em função dos fatores e de suas interações.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(A)[PVP]	1498,78	1	1498,78	141,677	0,000
(B)[TiO ₂]	2,53	1	2,53	0,239	0,630
(C)[H ₂ O ₂]	75,03	1	75,03	7,093	0,014
(D)pH	1,53	1	1,53	0,145	0,707
(A)*(B)	7,03	1	7,03	0,665	0,424
(A)*(C)	116,28	1	116,28	10,992	0,003
(A)*(D)	47,53	1	47,53	4,493	0,046
(B)*(C)	166,53	1	166,53	15,742	0,001
(B)*(D)	9,03	1	9,03	0,854	0,366
(C)*(D)	7,03	1	7,03	0,665	0,424
Erro	222,16	21	10,58	-	-
Total	2153,46	31	-	-	-

As curvas cinéticas da remoção média de COT de cada experimento do planejamento fatorial (Figuras 4.11 a 4.14) mostram que as maiores mineralizações são obtidas utilizando 0,05 g L⁻¹ de PVP e 0,5 ou 1,0 g L⁻¹ de fotocatalisador, como já demonstrado pelos gráficos de superfície de resposta. Além disso, destaca-se que quando a dosagem de TiO₂ corresponde a 0,5 g L⁻¹ e a concentração de PVP está em 0,1 g L⁻¹, a degradação pode ser melhorada ao se aplicar 0,4 g L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 4.13), o que corresponde à concentração estequiométrica calculada para esta quantidade de PVP.

Giroto *et al.* (2008), estudando a mineralização da PVP pelo processo foto-Fenton, observaram que o efeito do peróxido de hidrogênio é dependente da razão entre a concentração de PVP e a concentração de H₂O₂. Remoções completas eram alcançadas em menor

tempo quando a PVP e o H_2O_2 eram utilizados em dosagens mais baixas (nível inferior). Porém, o aumento da dosagem de H_2O_2 favorecia a degradação da PVP nos experimentos com maior concentração desse polímero, se o teor de Fe (II) empregado fosse baixo.

Figura 4.11 – Remoção de COT em função do tempo. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ e $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$.

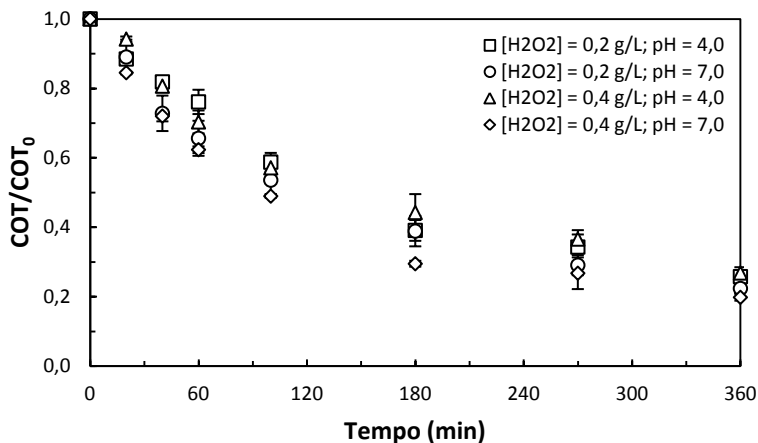


Figura 4.12 – Remoção de COT em função do tempo. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ e $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$.

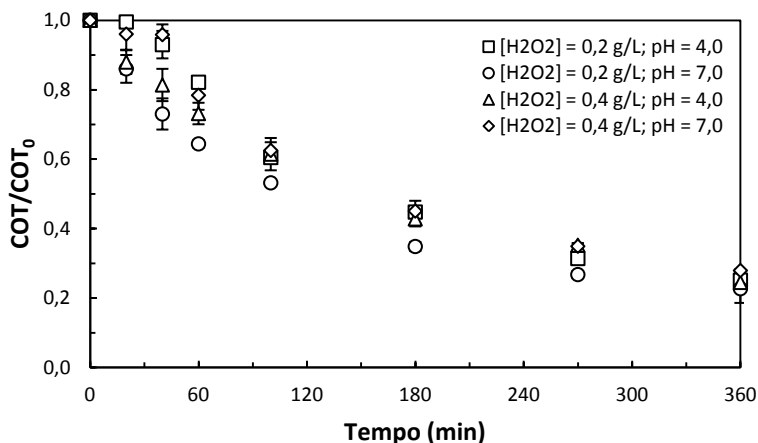


Figura 4.13 – Remoção de COT em função do tempo. [PVP] = 0,1 g L⁻¹ e [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹.

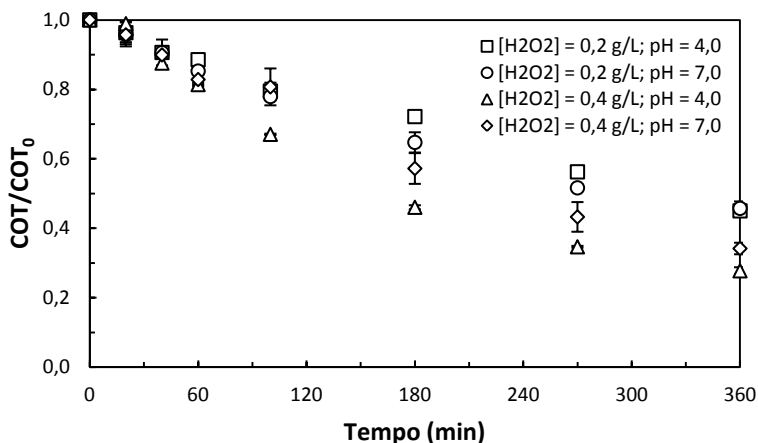
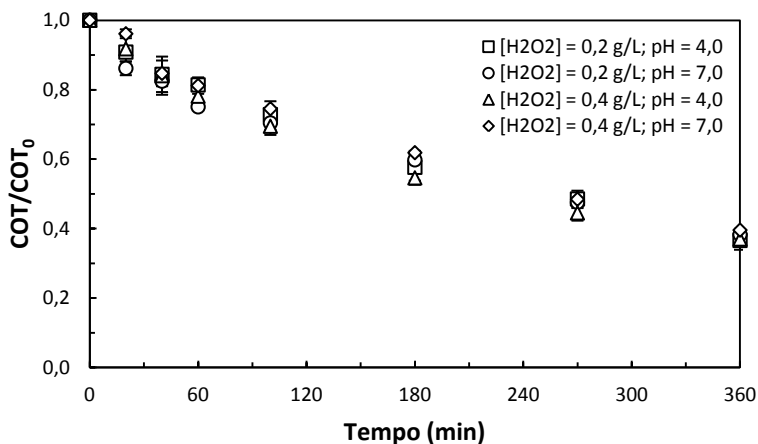


Figura 4.14 – Remoção de COT em função do tempo. [PVP] = 0,1 g L⁻¹ e [TiO₂] = 1,0 g L⁻¹.



Muitos estudos têm mostrado que a decomposição de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea segue o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, se a concentração de poluente for relativamente baixa (CAO *et al.*, 2011; CHU; WONG, 2004; LIU *et al.*, 2011; OYAMA *et al.*, 2004; SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA,

2003). No presente trabalho, para cada uma das curvas cinéticas obtidas pela aplicação do planejamento fatorial, mostradas nas Figuras 4.11 a 4.14, determinou-se o valor de k_{obs} (Tabela 4.4). Ressalta-se que o modelo de pseudoprimeira ordem se ajustou bem as curvas cinéticas, apresentando valores de R^2 superiores a 0,93.

Tabela 4.4 – Constantes de velocidade observada e valores de pH final.

Experimento	A	B	C	D	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})	pH Final
1	-	-	-	-	$0,41 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,3$
2	+	-	-	-	$0,21 \pm 0,00$	$3,8 \pm 0,0$
3	-	+	-	-	$0,41 \pm 0,01$	$5,2 \pm 1,1$
4	+	+	-	-	$0,29 \pm 0,03$	$3,3 \pm 0,2$
5	-	-	+	-	$0,39 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,7$
6	+	-	+	-	$0,38 \pm 0,00$	$5,6 \pm 0,3$
7	-	+	+	-	$0,41 \pm 0,02$	$4,2 \pm 0,1$
8	+	+	+	-	$0,30 \pm 0,01$	$4,3 \pm 1,1$
9	-	-	-	+	$0,46 \pm 0,04$	$4,3 \pm 0,5$
10	+	-	-	+	$0,23 \pm 0,01$	$5,0 \pm 0,4$
11	-	+	-	+	$0,48 \pm 0,03$	$4,9 \pm 0,1$
12	+	+	-	+	$0,28 \pm 0,01$	$5,0 \pm 0,6$
13	-	-	+	+	$0,52 \pm 0,03$	$5,4 \pm 0,5$
14	+	-	+	+	$0,31 \pm 0,03$	$4,9 \pm 0,3$
15	-	+	+	+	$0,38 \pm 0,00$	$4,9 \pm 0,6$
16	+	+	+	+	$0,27 \pm 0,01$	$4,8 \pm 0,5$

A Tabela 4.4 também traz os valores de pH medidos após 6 horas de reação. Esses dados indicam que na maioria dos ensaios, o pH final era levemente ácido, na faixa de 4,0 a 5,0. Essa diminuição de pH deve estar relacionada com a formação de ácidos orgânicos de baixa massa molecular, que são de difícil oxidação e permanecem no meio reacional, como também observado por Chu, Choy e So (2007) e Giroto (2007).

4.4 PROCESSO $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

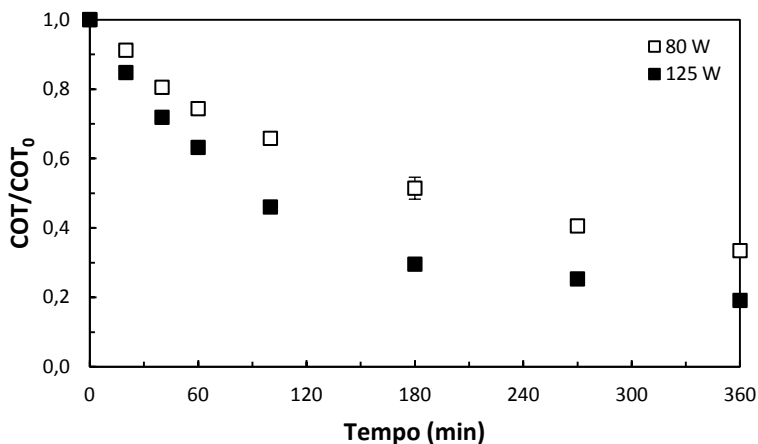
4.4.1 Efeito da potência da lâmpada UV na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

O efeito do uso de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência foi avaliado no processo de degradação da PVP por

TiO₂/H₂O₂/UV, já que nos experimentos do planejamento fatorial apenas a lâmpada de 80 W havia sido utilizada. As mineralizações obtidas, após 360 minutos de tratamento, foram de 67 e 81% para as lâmpadas de 80 e 125 W, respectivamente (Figura 4.15). O aumento de potência da lâmpada acarreta em uma maior quantidade de fótons emitidos, por conseguinte, mais partículas de fotocatalisador podem ser ativadas, aumentando a velocidade da reação.

Com a lâmpada de 80 W, obteve-se uma constante de velocidade observada de $0,33 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto que com o uso da lâmpada de 125 W o valor da constante era de $0,52 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, o que gera um incremento de aproximadamente 58%. Similarmente, Vijayalakshmi e Madras (2006) degradaram fotocataliticamente uma solução de poli(óxido de etileno) empregando lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 e 125 W e, observaram que a velocidade de reação aumentou cerca de 50% com o utilização da lâmpada de maior potência. Por fim, a partir dos resultados apresentados neste item, a lâmpada de 125 W passou a ser utilizada no restante dos ensaios fotocatalíticos.

Figura 4.15 – Degradação fotocatalítica da PVP usando lâmpadas de diferentes potências. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; [H₂O₂] = 0,2 g L⁻¹; pH = 5,5.

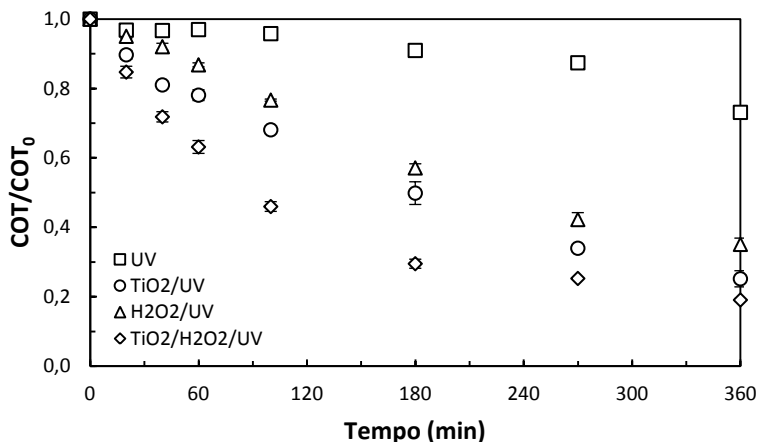


4.4.2 Efeito da adição de H₂O₂ como oxidante adicional na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

A Figura 4.16 compara a degradação da PVP quanto aos processos individuais TiO₂/UV e H₂O₂/UV e ao processo combinado

TiO₂/H₂O₂/UV. A mineralização da PVP pela aplicação exclusiva de luz UV também é mostrada. É possível notar que a PVP é suscetível à degradação pela irradiação UV, entretanto, a degradação é lenta (27%, em 6 horas). De acordo com Hassouna *et al.* (2009), a foto-oxidação pode ser iniciada por impurezas cromóforas que absorvem luz UV e produzem radicais que podem abstrair átomos de hidrogênio da cadeia polimérica principal. Em seguida, macrorradicais são formados e reagem com o oxigênio dissolvido no meio para gerar radicais peróxido que, posteriormente, geram radicais hidroperóxido pela abstração de um átomo de hidrogênio lábil, propagando a oxidação.

Figura 4.16 – Degradação fotocatalítica da PVP por diferentes processos. [PVP]=0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; [H₂O₂] = 0,2 g L⁻¹; pH = 5,5.



A Tabela 4.5 mostra que os processos individuais TiO₂/UV e H₂O₂/UV exibiram, respectivamente, 75% e 65% de remoção de COT ao final de 6 horas, enquanto que o processo TiO₂/H₂O₂/UV mineralizou 81% da PVP no mesmo tempo de reação. Embora este aumento não pareça ser muito expressivo, a curva cinética do sistema combinado mostrou uma aceleração significativa da mineralização da PVP até 3 horas de reação.

Os dados experimentais foram tratados com sucesso pela aplicação do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, o qual forneceu um coeficiente de determinação acima de 0,90 para todos os casos. A constante de velocidade determinada para o processo TiO₂/H₂O₂/UV foi 33% mais elevada do que a do sistema TiO₂/UV. Boroski *et al.* (2009)

também observaram que apesar de reações fotocatalíticas conduzidas com ou sem H_2O_2 não apresentarem grande diferença na diminuição da absorvância total do efluente tratado, a k_{obs} dobrou ao serem adicionados 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

Tabela 4.5 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para os diferentes processos.

Processo	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	H_2O_2 Residual (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
UV	27 ± 2	13 ± 3	-	$0,07 \pm 0,00$
TiO_2/UV	75 ± 2	86 ± 2	-	$0,39 \pm 0,02$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	65 ± 2	71 ± 1	7 ± 0	$0,30 \pm 0,01$
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	81 ± 0	86 ± 1	2 ± 0	$0,52 \pm 0,00$

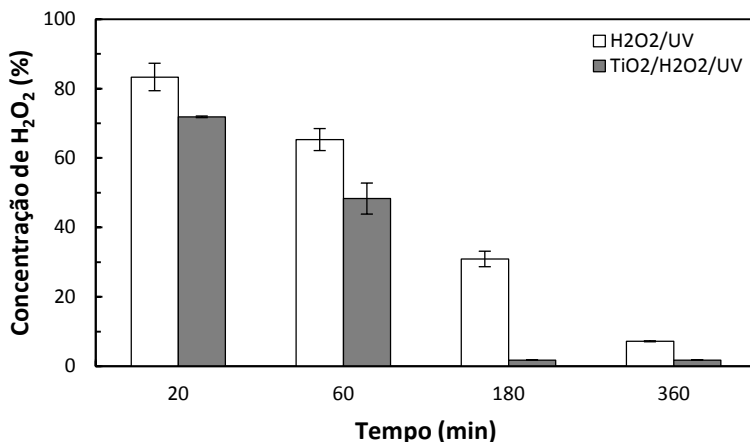
Sabe-se que o H_2O_2 pode atuar como um acceptor de elétrons alternativo ao oxigênio. Na verdade, o H_2O_2 é a espécie acceptora de elétrons dominante na superfície do TiO_2 , quando na presença de O_2 (ILISZ; FÖGLEIN; DOMBI, 1998). Assim, o H_2O_2 aumenta a taxa de reação do processo fotocatalítico por inibir a recombinação dos pares elétron/lacuna (CHEN *et al.*, 2001; CHONG *et al.*, 2010). Além do mais, através de reações com os elétrons da banda de condução do TiO_2 , o H_2O_2 é capaz de produzir radicais hidroxila que estariam disponíveis para o ataque à PVP. Radicais OH^\bullet ainda podem ser gerados a partir da reação do peróxido de hidrogênio com o ânion radical superóxido, o qual é produzido na reação entre uma molécula de O_2 adsorvida no fotocatalisador e um elétron da banda de condução; ou então, os radicais OH^\bullet podem ser gerados pela fotólise direta do H_2O_2 por radiação UV (MALATO *et al.*, 2009). As Equações 2.7 a 2.9, apresentadas anteriormente no item 2.1.1.2.9, descrevem estes processos.

Na Tabela 4.5 pode-se notar também que as porcentagens de remoção de DQO são um pouco mais elevadas do que as de COT, exceto para o processo que envolve apenas a aplicação de luz UV. Isto ocorre porque a DQO representa também a oxidação parcial e não somente a fração mineralizada da PVP. Portanto, uma remoção maior de DQO do que de COT sugere que o carbono orgânico que permanece em solução após o tratamento fotocatalítico deve se encontrar em um estado de oxidação mais elevado do que antes do tratamento.

O monitoramento da concentração de H_2O_2 com o tempo de reação mostrou que a decomposição do peróxido de hidrogênio é mais rápida quando o TiO_2 está presente no sistema. De fato, no processo

TiO₂/H₂O₂/UV, a concentração de H₂O₂ já era mínima (abaixo de 10 mg L⁻¹) aos 180 minutos de reação (Figura 4.17). Isto pode explicar as duas etapas que são visualizadas na curva cinética do tratamento combinado (Figura 4.16). É possível observar uma primeira etapa apresentando uma degradação acelerada até 180 minutos, seguida por uma segunda etapa de degradação mais lenta. Pois, como aos 180 minutos de reação o H₂O₂ não está mais presente em concentração significativa, a eficiência do tratamento tende a diminuir a partir deste ponto.

Figura 4.17 – Variação da concentração de H₂O₂ com o tempo para os processos H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; [H₂O₂] = 0,2 g L⁻¹; pH = 5,5.



4.4.3 Efeito da concentração inicial de PVP na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

Experimentos utilizando o sistema TiO₂/H₂O₂/UV, com a lâmpada de 125 W, e variando a concentração inicial de polímero foram executados. As curvas e as constantes cinéticas de pseudoprimeira ordem obtidas nos ensaios são mostradas na Figura 4.18 e na Tabela 4.6, respectivamente. Pode-se notar que a mineralização diminuiu com o aumento da concentração inicial de polímero, corroborando o que já foi visto com a utilização do planejamento fatorial. Uma vez que o número de fótons gerados e a dosagem de fotocatalisador são constantes, a mesma quantidade de radicais OH[•] é produzida em todos os ensaios, e

assim, um aumento na concentração de PVP conduz à diminuição da taxa de degradação. Esse comportamento também foi evidenciado em outros estudos com diferentes compostos (BARKA *et al.*, 2011; RAUF; ASHRAF, 2009; RUPA *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2002). Além disso, Rauf e Ashraf (2009) destacam que com o progresso da foto-oxidação, mais fotoprodutos podem adsorver sobre a superfície do TiO_2 , logo, um menor número de fótons alcançaria a superfície do fotocatalisador e, portanto, menos radicais OH^\bullet seriam formados, causando uma inibição na degradação.

Figura 4.18 – Efeito da concentração inicial de PVP na degradação fotocatalítica. $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.

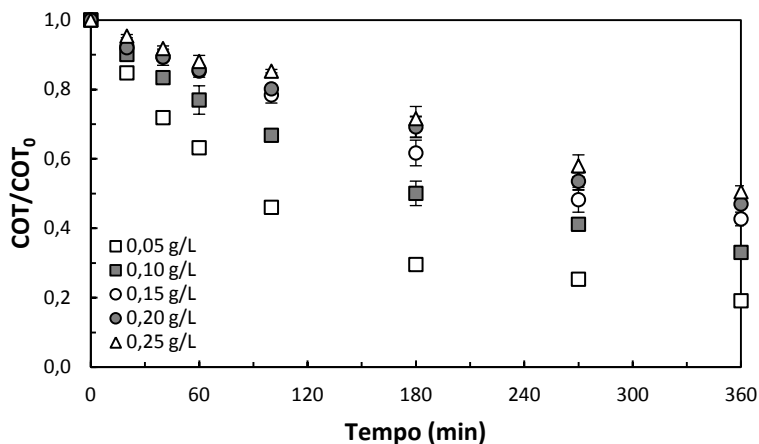


Tabela 4.6 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes concentrações iniciais de PVP.

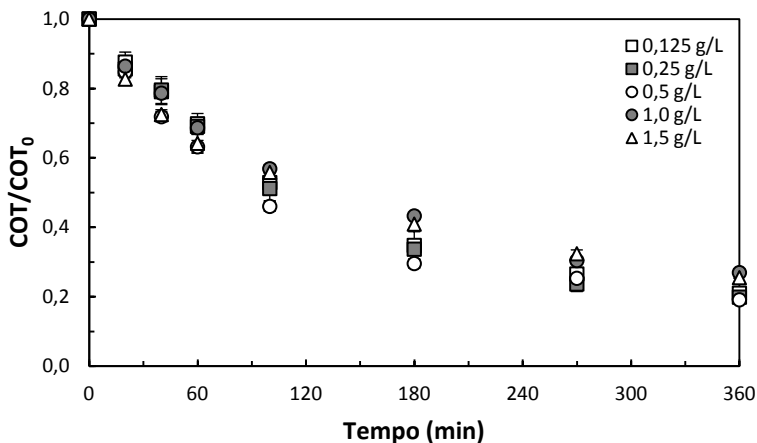
[PVP] (g L^{-1})	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	H_2O_2 residual (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
0,05	81 ± 0	86 ± 1	2 ± 0	$0,52 \pm 0,00$
0,10	67 ± 0	78 ± 5	2 ± 0	$0,33 \pm 0,02$
0,15	57 ± 2	73 ± 3	2 ± 0	$0,25 \pm 0,02$
0,20	53 ± 3	55 ± 1	2 ± 1	$0,22 \pm 0,04$
0,25	50 ± 2	41 ± 1	5 ± 1	$0,19 \pm 0,02$

Na Tabela 4.6, observa-se que a porcentagem de remoção de DQO tende a ser maior do que a porcentagem de remoção de COT para todas as concentrações iniciais de PVP, exceto para a concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$. Ao mesmo tempo, nota-se que para esta concentração de PVP a porcentagem de H_2O_2 residual é maior do que para os outros casos. Portanto, se infere que para concentrações mais elevadas de PVP, a oxidação do polímero e a utilização do H_2O_2 no sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ficam prejudicadas. Panarin, Kalninhsh e Pestov (2001) relatam que, em solução aquosa, o H_2O_2 pode formar ligações de hidrogênio com a PVP através do oxigênio da carbonila. Logo, concentrações mais altas de PVP poderiam favorecer a formação de ligações de hidrogênio com o H_2O_2 , que ficaria impossibilitado de atuar como aceptor de elétrons.

4.4.4 Efeito da dosagem de TiO_2 na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

Os resultados dos experimentos cinéticos com diversas dosagens de fotocatalisador são apresentados na Figura 4.19 e na Tabela 4.7.

Figura 4.19 – Efeito da dosagem de TiO_2 na degradação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



Nota-se que os valores de k_{obs} são praticamente constantes ao variar a dosagem de TiO_2 entre $0,125$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$. No entanto, acima de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ a velocidade da reação tende a decair ligeiramente. Inúmeros

estudos indicam a diminuição da eficiência de degradação em doses mais elevadas de fotocatalisador, uma vez que o seu excesso na solução aquosa cria um efeito protetor sobre a penetração de irradiação (ACEITUNO *et al.*, 2002; CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CATALKAYA; KARGI, 2008; CHONG *et al.*, 2010; ILISZ, FÖGLEIN; DOMBI, 1998; PERA-TITUS *et al.*, 2004; TIZAOUI; MEZUGHI; BICKLEY, 2011; ZHANG *et al.*, 2002). Com a redução da quantidade de partículas de TiO₂ expostas à irradiação UV, a eficiência do processo fotocatalítico tenderá inevitavelmente a diminuir. Assim, pode-se considerar que doses entre 0,125 e 0,5 g L⁻¹ são adequadas para a degradação da PVP, permitindo uma máxima absorção de fótons pelo leito fotocatalítico e evitando o desperdício excessivo de TiO₂.

Tabela 4.7 – Remoção de COT e DQO, concentração de H₂O₂ residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes dosagens de TiO₂.

[TiO ₂] (g L ⁻¹)	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	H ₂ O ₂ residual (%)	k_{obs} (10 ⁻² min ⁻¹)
0,125	79 ± 1	80 ± 1	2 ± 0	0,49 ± 0,03
0,25	80 ± 1	89 ± 0	2 ± 0	0,51 ± 0,02
0,5	81 ± 0	86 ± 1	2 ± 0	0,52 ± 0,00
1,0	73 ± 1	84 ± 2	2 ± 0	0,41 ± 0,01
1,5	75 ± 0	79 ± 4	2 ± 0	0,43 ± 0,01

4.4.5 Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

A Figura 4.20 e a Tabela 4.8 apresentam os resultados alcançados com a variação da concentração inicial de H₂O₂ no sistema TiO₂/H₂O₂/UV. Os resultados indicam que não há diferença significativa nas remoções de COT e DQO, após 6 horas de reação, e nos valores das constantes de velocidade observada para as diversas concentrações de H₂O₂ empregadas. De acordo com a literatura, o efeito potencializador do H₂O₂ sobre a degradação do composto alvo tende a aumentar com um pequeno aumento das doses, mas ao ultrapassar uma certa concentração, o H₂O₂ encontra-se em excesso no meio reacional e passa a atuar como um sequestrante de radicais hidroxila (Equação 2.10, item 2.1.1.2.9) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CATALKAYA; KARGI, 2008; KALSOOM *et al.*, 2012; MALATO *et al.*, 2009). O excesso de H₂O₂ pode também ser adsorvido nas partículas de TiO₂, modificando as características de superfície e, subsequentemente,

diminuindo a atividade fotocatalítica (KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004). Além disso, elevadas doses de H_2O_2 podem absorver e atenuar a luz UV incidente disponível para o processo fotocatalítico, constituindo outro fator que pode reduzir a capacidade de oxidação total do sistema (CHU; WONG, 2004).

Figura 4.20 – Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.

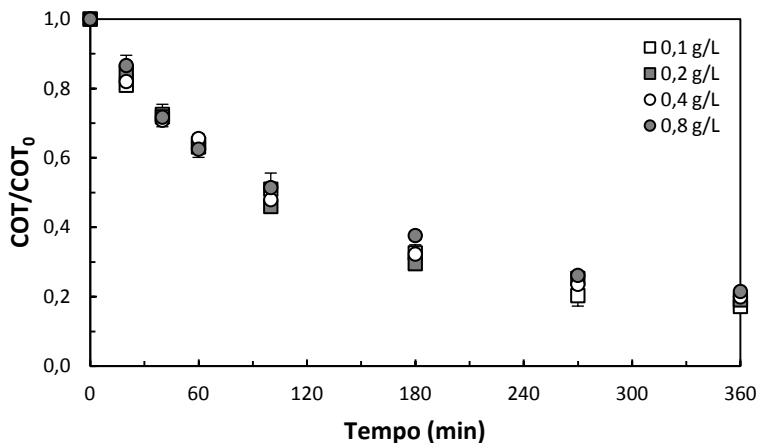


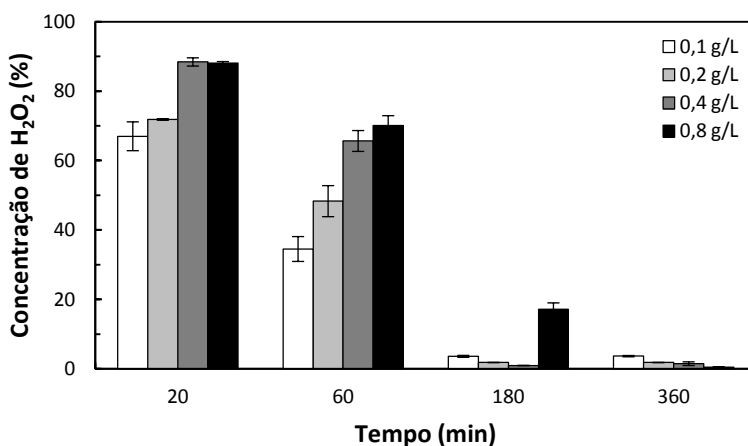
Tabela 4.8 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes concentrações de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (g L^{-1})	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	H_2O_2 residual (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
0,1	83 ± 1	87 ± 3	4 ± 0	$0,54 \pm 0,04$
0,2	81 ± 0	86 ± 1	2 ± 0	$0,52 \pm 0,00$
0,4	80 ± 1	91 ± 1	1 ± 0	$0,52 \pm 0,03$
0,8	78 ± 0	91 ± 2	$0,5 \pm 0$	$0,47 \pm 0,02$

A concentração estequiométrica de H_2O_2 necessária para degradar completamente $0,05 \text{ g L}^{-1}$ de PVP é $0,2 \text{ g L}^{-1}$. Assim, concentrações acima de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ não são indicadas, uma vez que constituiria um desperdício de reagente, já que o desempenho do processo fotocatalítico é similar para as diversas doses de H_2O_2 testadas. Além do mais, a dose de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ pode sugerir o início da diminuição da taxa de reação.

A decomposição das diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 durante o período de reação também foi analisada (Figura 4.21). Observou-se que a porcentagem de H_2O_2 remanescente aos 180 minutos de reação era bem baixa para todas as concentrações, exceto para a concentração de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , a qual ainda apresentava cerca de 17% do seu conteúdo inicial. De modo geral, nota-se que a decomposição do peróxido de hidrogênio é mais rápida quanto menor for a concentração inicial utilizada.

Figura 4.21 – Variação da concentração de H_2O_2 com o tempo para diferentes concentrações de H_2O_2 . $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



4.4.6 Efeito da adição de H_2O_2 em duas etapas na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

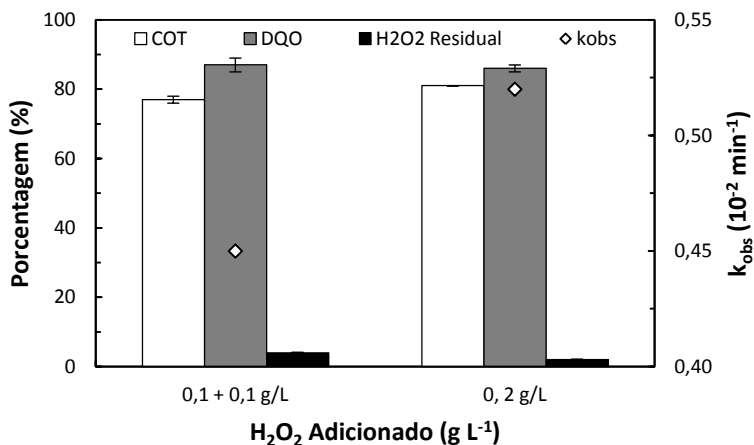
De acordo com os estudos de Carbajo *et al.* (2011), uma melhor eficiência no uso do peróxido de hidrogênio foi observada ao ser usada a concentração estequiométrica de H_2O_2 em duas doses consecutivas, durante a fotodegradação do composto brometo de etídio. Esse processo permitiu obter uma melhoria importante na remoção de matéria orgânica.

Considerando que ao tratar a PVP pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a concentração de H_2O_2 no meio reacional já é mínima aos 180 minutos (Figura 4.21), um estudo de dupla adição de H_2O_2 foi conduzido na tentativa de potencializar a degradação da PVP. Para este fim, foram adicionadas ao fotorreator duas alíquotas de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, sendo uma

adicionada no início da reação e outra após 180 minutos, tempo no qual o teor restante de COT é ainda cerca de 30%. A soma das alíquotas corresponde à quantidade estequiométrica necessária para a quantidade de PVP a ser degradada.

Os resultados obtidos indicaram que não houve melhoria no processo quando se adicionou o H_2O_2 em duas etapas, contrapondo-se ao observado por Carbajo *et al.* (2011). Na verdade, a mineralização e a velocidade da reação foram ligeiramente inferiores (Figura 4.22). Isto sugere que adicionar o H_2O_2 em uma segunda etapa pode causar um efeito inibidor no processo, já que o H_2O_2 adicionado pode sequestrar os radicais hidroxila presentes no meio reacional. Além disso, foi observado que a decomposição da segunda dose de H_2O_2 aplicada foi extremamente rápida.

Figura 4.22 – Efeito da adição de H_2O_2 em duas etapas na degradação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



4.4.7 Efeito do pH inicial na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

A Figura 4.23 mostra que a taxa de mineralização da PVP aumenta com a diminuição do pH inicial da suspensão aquosa. Na Tabela 4.9, os resultados claramente indicam que aumentar o pH inicial afeta desfavoravelmente as constantes de velocidade observada, que caem de $0,64 \times 10^{-2}$ para $0,20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, quando o pH inicial aumenta

de 3,0 para 10,0. Segundo Rauf e Ashraf (2009), o dióxido de titânio é relatado ter maior atividade oxidante em pH baixo, embora um excesso de H^+ em pH muito baixo poderia diminuir a velocidade de reação.

Figura 4.23 – Efeito do pH inicial na degradação fotocatalítica. [PVP] = $0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[TiO_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$.

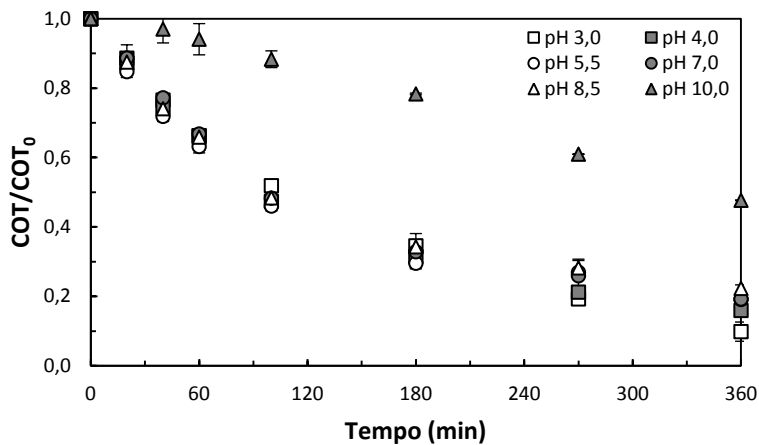


Tabela 4.9 – Remoção de COT e DQO, concentração de H_2O_2 residual e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para diferentes valores de pH inicial.

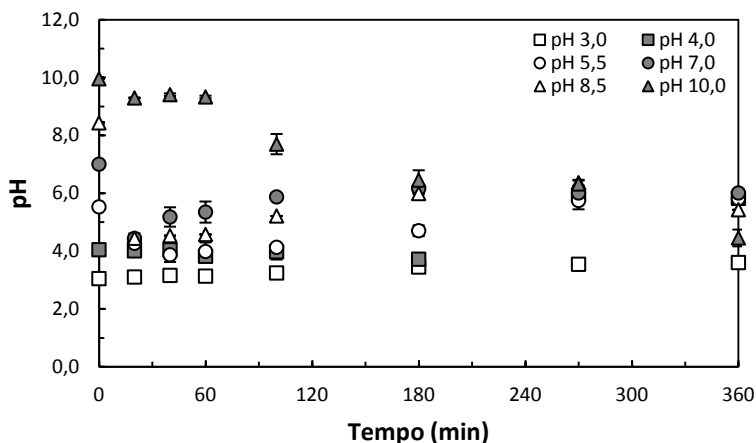
pH	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	H_2O_2 residual (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
3,0	90 ± 3	94 ± 2	2 ± 0	$0,64 \pm 0,05$
4,0	84 ± 1	92 ± 2	2 ± 0	$0,56 \pm 0,02$
5,5	81 ± 0	86 ± 1	2 ± 0	$0,52 \pm 0,00$
7,0	81 ± 1	84 ± 3	2 ± 0	$0,51 \pm 0,03$
8,5	78 ± 1	89 ± 0	2 ± 0	$0,47 \pm 0,03$
10,0	52 ± 0	75 ± 0	2 ± 0	$0,20 \pm 0,01$

Outro fator que deve ser notado é a tendência de decomposição do H_2O_2 a O_2 e H_2O com o aumento da alcalinidade (CHU; CHOY; SO, 2007; CHU; WONG, 2004; MATTOS *et al.*, 2003). A decomposição do H_2O_2 em pH alto diminui a eficiência do processo, pois a função deceptor de elétrons do H_2O_2 é perdida. Entretanto, em pH básico o rendimento do processo também pode ser afetado devido a alterações nas cargas superficiais das partículas de TiO_2 . Portanto, trabalhar em um

pH ao redor do ponto de carga zero do TiO_2 , que gira em torno de 5,2 a 6,3 (KOSMULSKI, 2006), parece ser o mais indicado para a degradação da PVP. Mesmo porque trabalhar em pH 3,0, que mostrou os melhores resultados, não seria lógico devido a razões ambientais e econômicas.

As alterações no pH do meio reacional em função do tempo foram acompanhadas em todos os ensaios fotocatalíticos. De acordo com a Figura 4.24, especialmente nos experimentos iniciados entre pH 4,0 e 8,5, ocorria uma diminuição nos valores de pH no início da reação, o que indica a formação de ácidos orgânicos de baixa massa molecular (CHU; CHOY; SO, 2007; GIROTO, 2007). Após essa queda inicial, a tendência observada era de ascensão do pH para valores mais próximos a 6,0. Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001) sugerem que a degradação da PVP envolve a geração de ácido propanóico que, posteriormente, é convertido a ácidos acético e fórmico, antes de ser transformado em CO_2 . Esses mesmos autores observaram que o pH da solução de PVP decaía para cerca de 4,2 após 1 hora de irradiação e, em seguida aumentava, atingindo um valor próximo a 6,0 após 8 horas de reação.

Figura 4.24 – Mudanças no pH em função do tempo de reação fotocatalítica. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$.



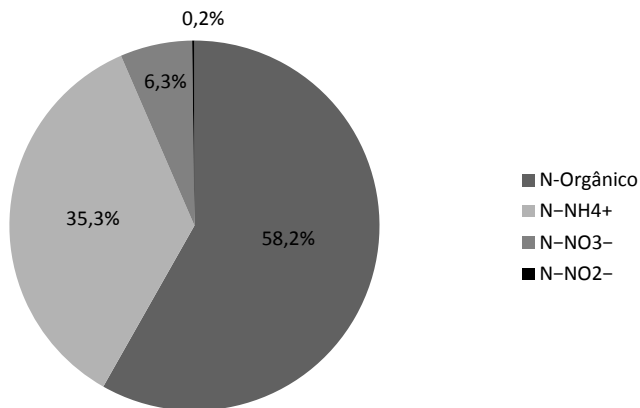
4.4.8 Concentração de compostos nitrogenados após a degradação fotocatalítica da PVP

Medidas de nitrogênio total foram realizadas durante todos os ensaios fotocatalíticos, no entanto, não se observaram alterações

significativas nas concentrações de nitrogênio total em solução com o decorrer do tratamento. Isto indica que o nitrogênio presente nas moléculas de PVP no início do tratamento permanece em solução após o processo de degradação, possivelmente sob a forma de nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal e outros compostos orgânicos intermediários contendo nitrogênio, uma vez que a formação de compostos nitrogenados voláteis pode ser descartada em processos envolvendo fotocatalise heterogênea (BERNABEU *et al.*, 2011).

Portanto, medidas de concentração de NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^- foram feitas no término do processo e, indicaram que o nitrogênio orgânico contido no início do tratamento foi transformado em sua maioria em NH_4^+ (35,3%) e em menor teor em NO_3^- (6,3%) (Figura 4.25). Observou-se também uma ínfima quantidade de NO_2^- (0,2%), contudo, a maior parte do nitrogênio ainda se encontrava na forma orgânica (58%).

Figura 4.25 – Distribuição dos compostos nitrogenados após 6 horas de reação. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



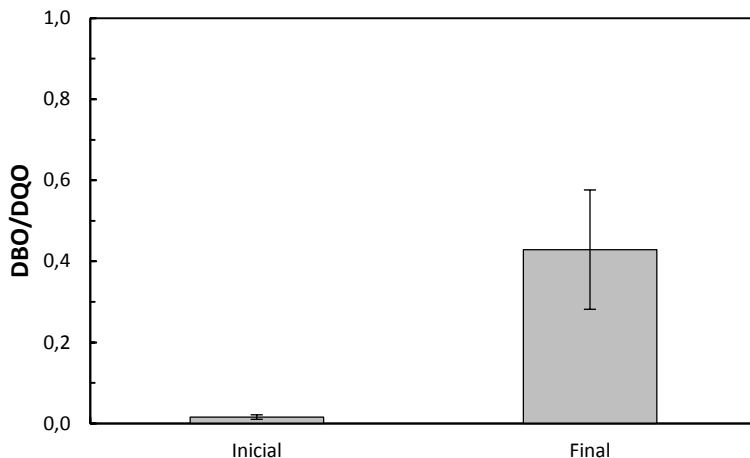
Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001), ao degradarem a PVP pelo sistema TiO_2/UV , observaram que a formação de íons NH_4^+ foi de 24% e que não houve a formação de íons NO_3^- após 14 horas de irradiação. Porém, após um período de irradiação de 15 dias ocorreu uma queda na produção dos íons NH_4^+ e um aumento na de íons NO_3^- . Im *et al.* (2012) também observaram que o nitrogênio amoniacal era a espécie dominante e que o nitrato aumentava gradualmente, enquanto o nitrito raramente

era detectado. Possivelmente, o NO_2^- consistia em um intermediário que era rapidamente oxidado a NO_3^- por meio dos radicais OH^\bullet .

4.4.9 Biodegradabilidade dos produtos de degradação da PVP

A razão DBO/DQO foi determinada a fim de verificar um provável aumento de biodegradabilidade nas amostras de PVP com o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Esta razão proporciona um índice aproximado da proporção de substâncias orgânicas presentes na água residual que são biodegradáveis em condições aeróbias, por um período de tempo pré-determinado (5 dias para DBO) (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). As medições de DBO e DQO foram realizadas antes e depois do tratamento fotocatalítico para uma condição experimental selecionada (Figura 4.26).

Figura 4.26 – Biodegradabilidade de amostras de PVP antes e após o tratamento fotocatalítico. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



Os resultados obtidos indicaram um aumento substancial da razão DBO/DQO após o tratamento. Logo, os compostos que permanecem no fim do tratamento são mais biodegradáveis do que a própria PVP. No entanto, Güneş, Güneş e Talınlı (2008) salientam que se a razão DBO/DQO estiver entre 0,1 e 0,5, a substância é levemente menos difícil de degradar, porém pode apresentar toxicidade potencial no caso de descarte em corpo receptor.

4.4.10 Toxicidade dos produtos de degradação da PVP

Testes com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* foram feitos para avaliar a toxicidade de amostras tratadas pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Tabela 4.10). De acordo com a Portaria n.º 017/02 da Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (FATMA), os limites máximos de toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* baseiam-se no fator de diluição (FD). O FD representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeitos tóxicos agudos ao organismo teste. Para um efluente que se enquadre na categoria de atividade “Química” (caso da PVP), o FD deve ter um limite máximo de 4.

A toxicidade também pode ser analisada através da concentração efetiva de amostra que causa 20% de inibição (CE_{20}) ou 50% de inibição (CE_{50}) na bioluminescência das bactérias. Existe ainda uma escala de classificação de toxicidade indicada por Güneş, Güneş e Talınlı (2008), na qual as amostras são classificadas em unidades de toxicidade (UT) calculadas por $100/\text{CE}_{50}$. De acordo com essa escala, as amostras são classificadas como: não tóxica (0 UT), ligeiramente tóxica (< 1 UT), tóxica (1-10 UT), muito tóxica (11-100 UT) e extremamente tóxica (> 100 UT).

Tabela 4.10 – Toxicidade de amostras de PVP antes e depois de 6 horas de tratamento por $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. [PVP] = $0,05 \text{ g L}^{-1}$; [TiO_2] = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; [H_2O_2] = $0,2 \text{ g L}^{-1}$; pH = 5,5.

Parâmetros	Antes do Tratamento	Depois do Tratamento
FD	1	2
CE_{20}	Não aplicável	58,6%
CE_{50}	Não aplicável	95,0%
UT	0 – não tóxica	1,05 – tóxica

Primeiramente, nota-se que a própria PVP não é tóxica, já que não houve qualquer inibição da bioluminescência das bactérias (CE_{20} e CE_{50}) e, portanto, não apresentou UT. Contudo, a amostra analisada após o tratamento é considerada tóxica pela escala de classificação em unidades de toxicidade, mesmo assim, encontra-se abaixo do limite do fator de diluição estabelecido pela FATMA para lançamento de efluentes.

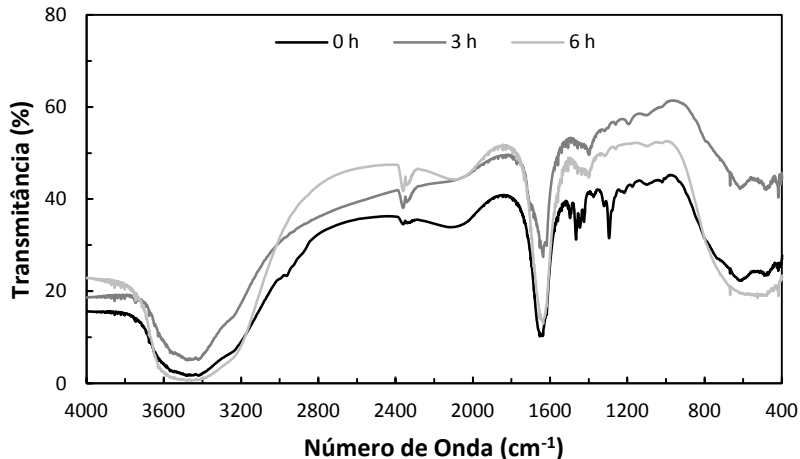
Embora no item 4.4.9 tenha-se observado o aumento da biodegradabilidade da amostra de PVP tratada, mesmo porque o

processo oxidativo causa a diminuição do tamanho das cadeias poliméricas e consequentemente, torna a PVP mais biodegradável (SUZUKI; HUKUSHIMA; SUZUKI, 1978), isto não exclui a permanência de produtos com alguma toxicidade no fim do tratamento. Postigo *et al.* (2011) verificaram que o completo desaparecimento do composto metadona não influenciava na porcentagem de inibição das bactérias. Na verdade, os produtos intermediários gerados eram os principais responsáveis pela inibição da bioluminescência.

4.4.11 Acompanhamento da degradação da PVP por FTIR

Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram executadas para avaliar a ocorrência de mudanças no espectro da PVP com o curso da degradação. A Figura 4.27 ilustra os espectros da PVP antes da aplicação do processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e após 3 e 6 horas de tratamento.

Figura 4.27 – Espectros de infravermelho de amostras de PVP tratadas pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$; pH = 5,5.



É possível notar que ocorre a extinção das bandas de absorção que aparecem na faixa de 1460 a 1285 cm^{-1} com o processo de degradação. Essas bandas são atribuídas a vibrações na ligação C–N e nos grupos CH e CH_2 da PVP, conforme indicado na Tabela 4.11. O desaparecimento dessas bandas sugere quebra tanto no anel de

pirrolidona como na cadeia principal. Kaczmarek, Szalla e Kamińska (2001) também observaram a diminuição de intensidade da região de absorção dos grupos metilênicos durante foto-oxidação de amostras de PAA, PVP e blendas de PAA/PVP.

Duas pequenas bandas adjacentes por volta de 2350 cm^{-1} apresentaram uma intensificação com o tempo de tratamento. Essas bandas podem corresponder a sais de aminas, os quais aparecem nesta região devido ao estiramento da ligação N–H (SILVERSTEIN, 1994). Bandas de absorção correspondentes à presença de ácidos carboxílicos não podem ser distinguidas nestes espectros, já que são mascaradas por outras bandas atribuídas à própria PVP, como a banda do grupo carbonila em 1670 cm^{-1} ; ou pela banda larga de OH ($3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) que é atribuída à presença de água nas amostras.

Tabela 4.11 – Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para a PVP.

Banda (cm^{-1})	Atribuição
3460	Estiramento do grupo OH
2920	Estiramento assimétrico do grupo CH_2
2880	Estiramento simétrico do grupo CH_2
1670	Estiramento da ligação C=O
1460	Dobramento do grupo CH_2
1425	Dobramento do grupo CH_2 na posição α do C=O
1375	Dobramento do grupo CH
1285	Estiramento da ligação C–N
1770, 1050	Estiramento da ligação C–C no anel
845	Respiração do anel de pirrolidona

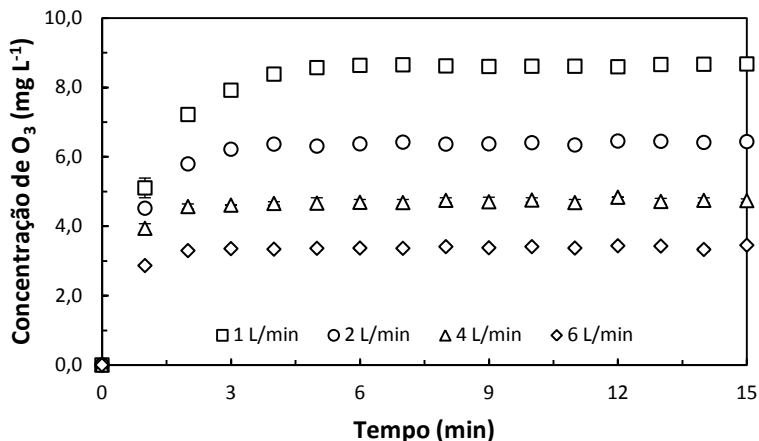
Fonte: Hassouna *et al.* (2009).

4.5 PROCESSO $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$

4.5.1 Absorção do ozônio em solução aquosa

O ozônio foi utilizado como oxidante adicional, em substituição ao peróxido de hidrogênio, na tentativa de aperfeiçoar ainda mais o processo de degradação fotocatalítica da PVP. Entretanto, inicialmente foram realizados experimentos preliminares para observar o comportamento do ozônio em solução aquosa. A Figura 4.28 ilustra a variação da concentração de ozônio dissolvido em água em função do tempo para diferentes vazões de entrada de O_3/O_2 .

Figura 4.28 – Concentração de ozônio dissolvido em água em função do tempo para diferentes vazões de entrada de O_3/O_2 . pH = 5,5 e T = 25°C.



Primeiramente, se esclarece que a vazão de entrada de gás O_3/O_2 aplicada ao fotorreator é correspondente à vazão de entrada de gás O_2 no gerador de ozônio. Considerando que durante a produção de ozônio a descarga por efeito corona é sempre a mesma, quanto maior for a vazão de entrada de gás oxigênio para produzir ozônio, menor será a proporção de O_3 em relação ao O_2 na saída do gerador de ozônio e, por conseguinte, na entrada do fotorreator. Isto resulta em uma menor pressão parcial de O_3 na fase gasosa e, como o equilíbrio entre as concentrações de O_3 em fase líquida e gasosa pode ser dado pela lei de Henry (ATKINS, 1999), quanto menor a pressão parcial de O_3 na fase gasosa, menor será a concentração de O_3 dissolvido em água. Logo, conforme mostra a Figura 4.28, mais ozônio pode ser solubilizado na água quanto menor for a vazão de entrada de O_3/O_2 aplicada, sendo possível solubilizar acima de 8 mg L^{-1} de O_3 com a vazão de 1 L min^{-1} . Observa-se também que dentro de um tempo de 5 minutos, a concentração de O_3 no meio aquoso já se encontra em estado estacionário para todas as vazões de entrada da mistura gasosa.

As doses de ozônio presentes em cada uma das vazões testadas foram determinadas por titulação iodométrica e, os resultados encontrados estão contidos na Tabela 4.12. Os dados indicam que as doses de ozônio são similares para todas as vazões de entrada de O_3/O_2 , o que era esperado, já que a descarga por efeito corona é a mesma para todas as vazões.

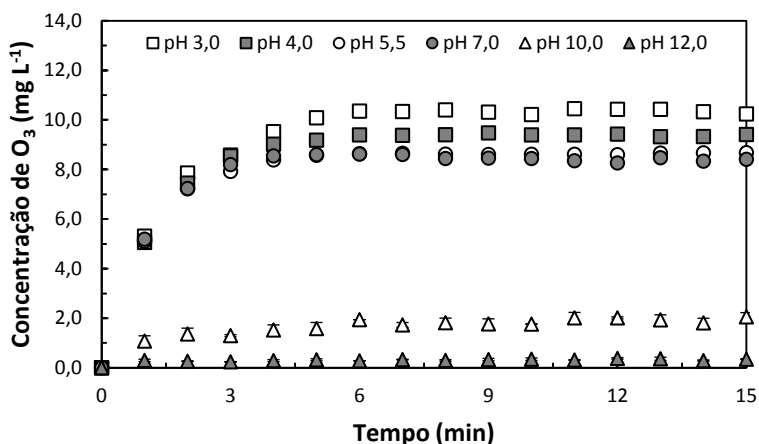
Tabela 4.12 – Doses de ozônio para as diversas vazões de entrada de O_3/O_2 .

Vazão de Entrada de O_3/O_2 ($L \text{ min}^{-1}$)	Concentração de O_3 ($g \text{ m}^{-3}$)*	Dose de O_3 ($mg \text{ min}^{-1}$)
1	60	$46,8 \pm 0,1$
2	35	$46,2 \pm 0,3$
4	20	$48,3 \pm 0,0$
6	15	$47,0 \pm 0,0$

* Concentração de ozônio na fase gasosa – dados fornecidos pelo fabricante do ozonizador.

Enfim, a vazão de entrada de 1 L min^{-1} foi selecionada para ser aplicada no processo fotocatalítico, uma vez que pode fornecer a maior quantidade de O_3 solubilizado. Em seguida, foram realizados ensaios em solução aquosa com diferentes valores de pH, a fim de avaliar a influência do pH na concentração de ozônio dissolvido, visto que é relatado que o aumento do pH ocasiona a decomposição do ozônio. A Figura 4.29 apresenta a variação da concentração de O_3 em água em função do tempo para diversos valores de pH.

Figura 4.29 – Concentração de ozônio dissolvido em água em função do tempo para diferentes valores de pH. $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.



Observa-se que a concentração de O_3 solubilizado em água decai levemente com o aumento do pH de 3 até 7. Em pH 10 a concentração de ozônio, no entanto, é bem menor. Isto porque o O_3 é decomposto pelos íons OH^- , conforme mostrado anteriormente nas Equações 2.14 e

2.15, no item 2.1.1.2.9. Em pH 12, a concentração de ozônio presente é praticamente irrelevante.

A concentração de ozônio no meio aquoso também é dependente da transferência de massa no reator. A Equação 4.5 descreve a transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida (KUNZ *et al.*, 1999):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = K_L a (C_{sat} - C_{O_3}) - K_d C_{O_3} \quad 4.5$$

Sendo, C_{O_3} a concentração de O_3 dissolvido ($mg L^{-1}$), C_{sat} a concentração de saturação de O_3 ($mg L^{-1}$), $K_L a$ o coeficiente de transferência de massa volumétrica (min^{-1}) e K_d a constante de decomposição do ozônio (min^{-1}).

É possível determinar por meio de regressão não linear os valores de C_{sat} , C_e e $K_L a$ para cada um dos valores de pH testados. No equilíbrio ($dC_{O_3}/dt = 0$) tem-se a Equação 4.6:

$$K_L a C_{sat} = C_e (K_L a + K_d) \quad 4.6$$

Onde C_e representa a concentração de O_3 dissolvido no estado estacionário.

Adotando $K1$ e $K2$ como variáveis auxiliares para o cálculo da regressão não linear, têm-se as Equações 4.7 e 4.8, respectivamente:

$$K1 = K_L a C_{sat} \quad 4.7$$

$$K2 = K_L a + K_d \quad 4.8$$

Substituindo as Equações 4.7 e 4.8 na Equação 4.5, rearranjando e integrando obtém-se a Equação 4.9:

$$C_{O_3} = \frac{K1}{K2} [1 - \exp(-K1t)] \quad 4.9$$

A constante de decomposição do ozônio pode ser determinada pela correlação empírica descrita na Equação 4.10 (SULLIVAN; ROTH, 1979 apud KUNZ *et al.*, 1999), a qual é dependente da concentração de íons hidroxila e da temperatura:

$$K_d = 9,811 \times 10^7 [OH^-]^{0,123} \exp\left(\frac{-5060}{T}\right) \quad 4.10$$

A Tabela 4.13 apresenta os valores de K_d , K_{La} , C_{sat} e C_e encontrados para os ensaios de solubilização de ozônio em meio aquoso com diferentes valores de pH. Nota-se a diminuição das concentrações de saturação e de equilíbrio com o aumento do pH, uma vez que ocorre a decomposição do ozônio, verificada pelo aumento de K_d com o pH. Ainda nota-se que devido à decomposição do O_3 , a sua concentração em fase líquida é sempre menor do que a concentração de saturação. No caso dos valores de K_{La} , observa-se que aqueles obtidos em pH 10 e 12 são discrepantes, mostrando que o modelo não se ajusta adequadamente aos dados experimentais quando se solubiliza O_3 em água a pH alto.

Tabela 4.13 – Valores de K_d , K_{La} , C_{sat} e C_e para ensaios de ozonização em diferentes valores de pH.

pH	K_d (min^{-1})	K_{La} (min^{-1})	C_{sat} (mgL^{-1})	C_e (mg L^{-1})
3,0	0,030	0,651	10,827	10,320
4,0	0,039	0,742	9,903	9,368
5,5	0,060	0,828	9,261	8,624
7,0	0,092	0,884	9,368	8,449
10,0	0,216	0,337	3,063	1,853
12,0	0,380	2,053	0,367	0,322

4.5.2 Efeito da adição de O_3 como oxidante adicional na cinética de degradação da PVP

A Figura 4.30 reporta as curvas cinéticas da mineralização da PVP para diferentes processos. As porcentagens máximas de remoção de COT e DQO, além das k_{obs} podem ser vistas na Figura 4.31. O modelo de pseudoprimeira ordem foi utilizado para determinar as constantes de velocidade, ajustando-se bem aos dados e apresentando um coeficiente de determinação superior a 0,9.

O processo de ozonização (O_3) se mostrou ineficiente para o tratamento da PVP, pois nenhuma mineralização significativa ocorreu durante o tempo reacional. Zou e Zhu (2008) afirmam que o ataque direto pelo ozônio molecular é uma reação seletiva, que resulta sobretudo na formação de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas como produtos finais. Estes produtos orgânicos não podem ser posteriormente oxidados pelo ozônio molecular. Isto explicaria porque não se observou qualquer remoção significativa de COT, uma vez que não há mineralização (transformação a CO_2), mas apenas a transformação em outras espécies orgânicas. Medidas de DQO mostraram uma remoção de 36% no conteúdo de DQO no final do processo. Assim, estes resultados

sugerem que, no fim da degradação, parte da PVP deve estar na forma de outros compostos mais oxidados. Além do mais, Suzuki, Hukushima e Suzuki (1978) demonstraram que o O_3 molecular em solução aquosa pode reagir com a PVP causando redução na sua massa molecular.

Figura 4.30 – Degradação fotocatalítica da PVP por diferentes processos. $[PVP] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[TiO_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.

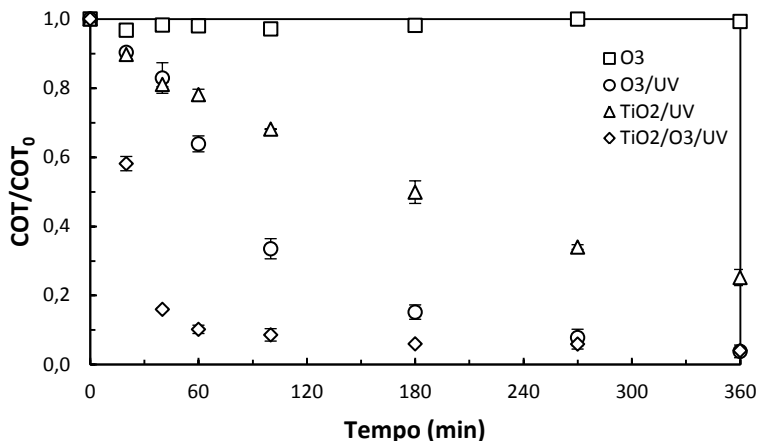
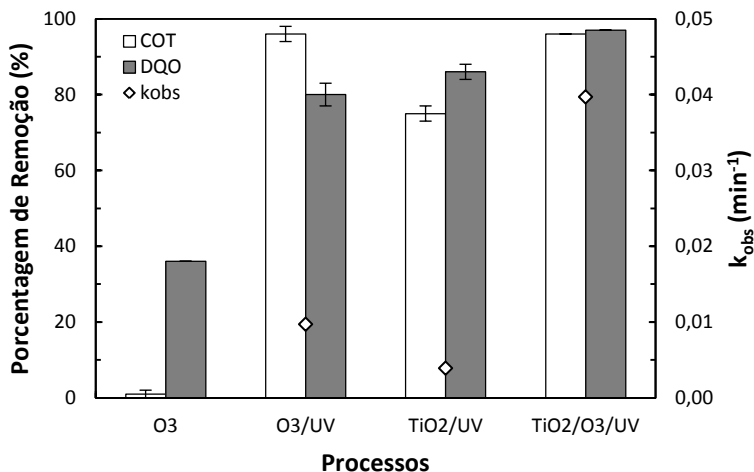


Figura 4.31 – Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 6 horas de reação, para os diferentes processos. $[PVP] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[TiO_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



Por sua vez, o processo de ozonólise (O_3/UV) apresentou uma mineralização elevada, cerca de 96% de remoção de COT em 6 horas. Sabe-se que a fotólise do ozônio dissolvido produz peróxido de hidrogênio, e, em seguida, a fotólise do peróxido de hidrogênio formado gera radicais OH^\bullet , de acordo com as Equações 2.16 e 2.9, respectivamente (ver item 2.1.1.2.9). Neste caso, a remoção de COT observada surge como consequência do ataque de radicais hidroxila, que atuam de forma não seletiva.

O processo fotocatalítico (TiO_2/UV) apresentou uma eficiência de 75%, mas o processo combinado ($TiO_2/O_3/UV$) provou ser extremamente eficaz, alcançando uma mineralização de cerca de 90%, em apenas 60 minutos de reação. Também nota-se que o processo $TiO_2/O_3/UV$ apresenta dois estágios na curva cinética (Figura 4.30): uma etapa que vai até 60 minutos mostrando uma degradação acelerada, e uma segunda etapa, com quase nenhuma degradação, indicando que compostos que não podem mais ser mineralizados ou que necessitam de um longo tempo de reação para a completa mineralização podem ter sido formados.

Comparando as constantes de velocidade observada dos processos TiO_2/UV ($0,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), O_3/UV ($0,97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e $TiO_2/O_3/UV$ ($3,97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), os valores mostram que existe um efeito sinérgico no processo combinado, visto que a soma das k_{obs} dos processos individuais é menor do que a do processo combinado. No sistema $TiO_2/O_3/UV$, a recombinação de pares elétron/lacuna na superfície de TiO_2 é reduzida em relação a fotocatalise realizada somente na presença de TiO_2 , pois elétrons são capturados pelo ozônio, gerando uma nova via de formação de radicais hidroxila e, portanto, aumentando a taxa de oxidação (REY *et al.*, 2012).

Segundo Jing *et al.* (2011), o ozônio é um oxidante mais forte que o oxigênio, logo, é mais facilmente reduzido por um elétron fotogerado na banda de condução do fotocatalisador e, portanto, previne eficazmente a recombinação entre e^-/h^+ . Por conseguinte, a reação entre uma molécula de ozônio e um elétron da banda de condução gera um radical OH^\bullet através de uma sequência de reações (Equações 2.11 a 2.13, item 2.1.1.2.9). Além disso, como resultado da irradiação UV sobre o ozônio dissolvido, se produz H_2O_2 e um número maior de radicais hidroxila, o que contribui para o aumento da degradação do substrato.

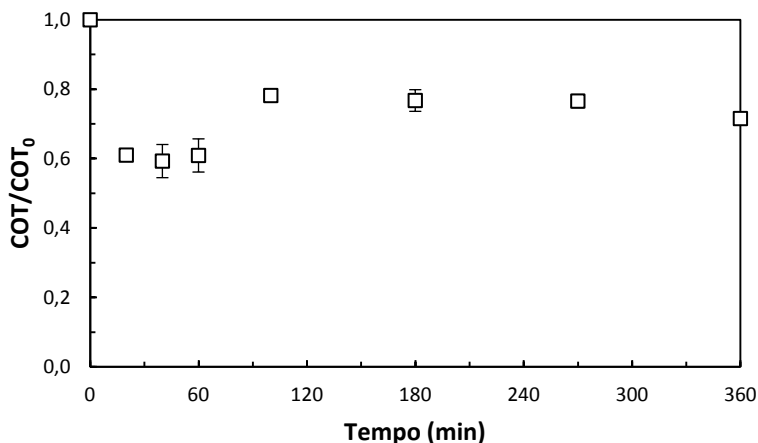
Kasprzyk-Hordern, Ziółek e Nawrocki (2003) salientam que o processo fotocatalítico na presença de oxigênio requer um total de três elétrons para a geração de um único radical OH^\bullet , o que é uma situação menos favorável em comparação com a necessidade de apenas um

elétron através do mecanismo reacional com O_3 . Essa é a principal razão pela qual a produção de radicais OH^\bullet na presença de O_3 é mais eficaz.

Krapfenbauer e Getoff (1999) investigaram a degradação de EDTA em água, e também observaram que os maiores rendimentos eram obtidos pela ação sinérgica de luz UV na presença de ozônio e TiO_2 . Kopf, Gilbert e Eberle (2000) notaram que a eficiência da oxidação do ácido monocloroacético e da piridina pelo processo $TiO_2/O_3/UV$ era respectivamente, 4 e 18 vezes superior a eficiência do sistema TiO_2/UV . Da mesma forma, Lu *et al.* (2012) observaram que a remoção máxima de 1,2-diclorobenzeno era muito maior para o processo combinado $TiO_2/O_3/UV$. De acordo com esses autores, a destruição do 1,2-diclorobenzeno deve ter ocorrido através de três diferentes modos: por fotólise direta, por oxidação direta ocasionada pelo ozônio e por oxidação indireta a partir dos radicais OH^\bullet gerados no processo fotocatalítico (TiO_2/UV) e na fotólise do ozônio (O_3/UV).

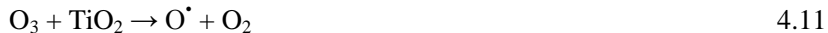
Na Figura 4.32 é apresentada a curva cinética do processo TiO_2/O_3 . Este processo mostrou um comportamento anômalo, porque primeiramente, observou-se uma diminuição no conteúdo de COT, mas, em seguida, o teor de COT em solução aumentou, mantendo-se praticamente constante após este período. A remoção máxima de COT alcançada foi de 28% e a de DQO foi de 66%. Os pontos iniciais onde ocorreram a queda no conteúdo de COT foram desconsiderados para a obtenção da k_{obs} , que resultou em $0,10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Figura 4.32 – Degradação fotocatalítica da PVP pelo processo TiO_2/O_3 . [PVP] = $0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[TiO_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{gás} = 1 \text{ L min}^{-1}$; pH = 5,5.



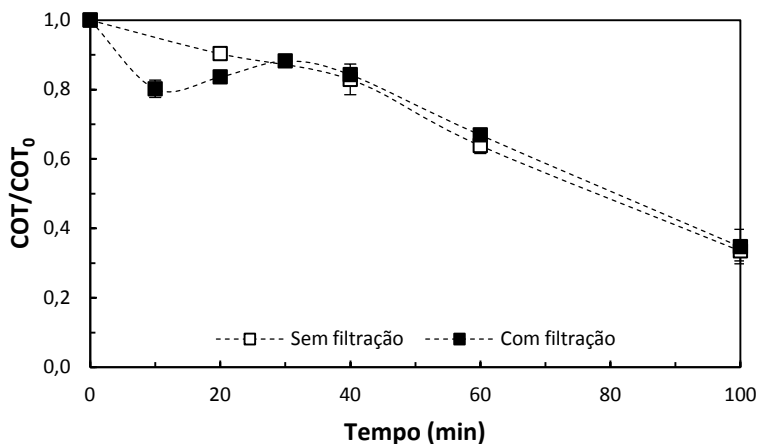
Existem alguns estudos na literatura que mostram que a PVP pode formar um hidrogel ou coalescer sob certas condições experimentais, tal como ocorreu nos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (HASSOUNA *et al.*, 2011; KACZMAREK *et al.*, 1998) e foto-Fenton (GIROTO *et al.*, 2008). Segundo Hassouna *et al.* (2011), os radicais hidroxila gerados pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ abstraem átomos de hidrogênio das macromoléculas de PVP, formando macrorradicais. A reação mais importante de macrorradicais alquila é a reticulação intermolecular. A formação de um hidrogel, portanto, é atribuída à recombinação de macrorradicais alquila.

Em outro estudo, Bulanin, Lavalley e Tsyganenko (1995) descobriram, através de uma investigação por FTIR, que o ozônio é capaz de formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila presentes na superfície do TiO_2 por meio de um dos átomos de oxigênio terminal. Por sua vez, Huang e Li (2011) afirmam que ocorre uma reação de decomposição do O_3 em O^\bullet por destruição catalítica na superfície do fotocatalisador TiO_2 . O radical O^\bullet formado pode em seguida reagir com uma molécula de H_2O para gerar radicais OH^\bullet . As etapas destas reações estão descritas nas Equações 4.11 e 4.12:



Considerando que o processo TiO_2/O_3 é capaz de gerar radicais hidroxila, esses radicais poderiam reticular a PVP, conduzindo à redução observada no conteúdo de COT, já que as cadeias reticuladas podem ficar retidas na membrana filtrante utilizada para separar as partículas de TiO_2 da solução. No entanto, com o progresso da reação, as cadeias reticuladas podem ser quebradas em cadeias menores pela ação contínua dos próprios radicais OH^\bullet . Consequentemente, as cadeias menores podem passar livremente através da membrana filtrante, gerando, então, o aumento no teor de COT observado. Para comprovar que o polímero ficava retido na membrana, um teste comparativo foi realizado utilizando o sistema O_3/UV . Sem o uso de fotocatalisador foi possível a obtenção de amostras filtradas e não filtradas para análise de COT. Os resultados indicaram que existia a retenção da PVP na membrana filtrante entre os primeiros 30 minutos de reação (Figura 4.33).

Figura 4.33 – Degradação fotocatalítica da PVP pelo processo O_3/UV com filtração e sem filtração em membrana. $[PVP] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



Outro suposto processo que poderia acontecer, simultaneamente, seria a interação entre o polímero PVP e o ozônio. Cataldo e Angelini (2006) observaram que o polímero álcool polivinílico era capaz de interagir com o ozônio através de ligações de hidrogênio. Considerando que a PVP contém uma parte apolar (cadeia etilênica), ligações secundárias com o ozônio poderiam ocorrer. No entanto, essas ligações seriam fracas e reversíveis.

4.5.3 Efeito da vazão de entrada de gás na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

Ensaio de degradação fotocatalítica da PVP realizados sob diferentes vazões de entrada de O_3/O_2 foram conduzidos por um tempo total de 2 horas. Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados na Figura 4.34 e na Tabela 4.14.

Conforme mostrado anteriormente na Tabela 4.12, as doses de ozônio são independentes da vazão de entrada de gás. Apesar disso, mais ozônio pode ser solubilizado no meio reacional quanto menor for a vazão de entrada, já que a proporção de O_3 na mistura gasosa diminui com o aumento da vazão. Porém, um acréscimo na agitação do meio reacional pode ser alcançado à medida que a vazão aumenta.

Figura 4.34 – Efeito da vazão de entrada de gás na degradação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; pH = 5,5.

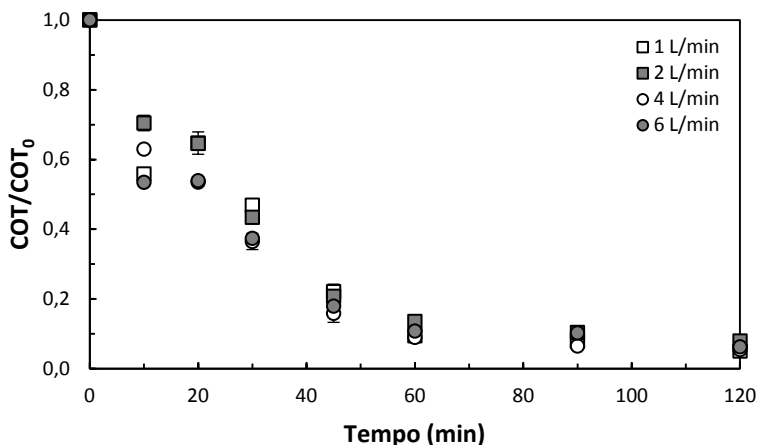


Tabela 4.14 – Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes vazões de entrada de gás.

Vazão de Entrada de O ₃ /O ₂ (L min ⁻¹)	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	k_{obs} (10 ⁻² min ⁻¹)
1	95 ± 2	96 ± 2	3,49 ± 0,10
2	92 ± 1	91 ± 1	3,26 ± 0,24
4	95 ± 1	90 ± 2	3,92 ± 0,17
6	94 ± 0	95 ± 2	3,65 ± 0,03

As porcentagens de remoção de COT e DQO e as constantes de velocidade observada obtidas foram muito semelhantes para todas as vazões de entrada, ainda que a solubilidade do O₃ seja diferente para cada um dos casos. Isto corrobora que o ozônio, mesmo na presença de oxigênio, é a espécie mais importante no processo fotocatalítico. Beltrán, Rivas e Montero-de-Espinosa (2002), estudando a oxidação fotocatalítica do ácido oxálico, verificaram que para vazões de ozônio acima de 12 L h⁻¹ o perfil de degradação também não era afetado.

De qualquer modo, decidiu-se usar a menor vazão de entrada (1 L min⁻¹) para os testes fotocatalíticos posteriores, uma vez que a proporção de O₃ é superior neste caso e, a concentração de O₃ dissolvido também pode ser maior (ver Figura 4.28). Entretanto, Im *et al.* (2012) e Lu *et al.* (2012) salientam que concentrações de ozônio excessivamente

altas podem retardar a conversão devido à atenuação da intensidade de luz UV, bem como pelo sequestro de radicais hidroxila pelo ozônio em excesso (Equação 4.13):



4.5.4 Efeito da dosagem de TiO_2 na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

De acordo com a Figura 4.35 e a Tabela 4.15, a mesma porcentagem de mineralização é alcançada em um período de 2 horas de reação, independente da quantidade de fotocatalisador inicialmente empregada. No entanto, as constantes de velocidade observada indicam que a taxa de reação aumenta com o ampliação da dosagem de TiO_2 de 0,25 a 2,0 g L^{-1} , passando de $2,72 \times 10^{-2}$ para $4,63 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A velocidade de reação aumenta porque quanto mais fotocatalisador é utilizado no processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, maior é a geração de radicais hidroxila, desde que haja a disponibilidade adequada de fótons e ozônio. Mas, além de um certo limite, o aumento da dosagem de fotocatalisador não produzirá qualquer aumento adicional na velocidade de oxidação (BELTRÁN; RIVAS; MONTERO-DE-ESPINOSA, 2002).

Figura 4.35 – Efeito da dosagem de TiO_2 na degradação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L^{-1} ; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; pH = 5,5.

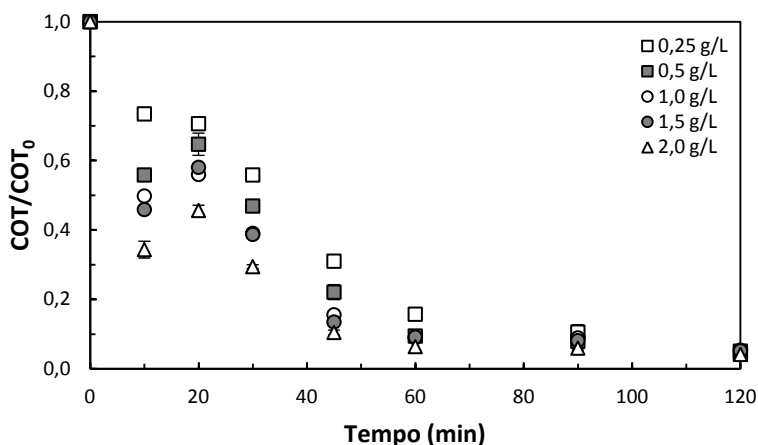


Tabela 4.15 – Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes dosagens de TiO_2 .

$[\text{TiO}_2]$ (g L^{-1})	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
0,25	96 ± 0	91 ± 3	$2,72 \pm 0,10$
0,5	95 ± 2	96 ± 2	$3,49 \pm 0,10$
1,0	95 ± 0	93 ± 1	$3,89 \pm 0,13$
1,5	95 ± 0	91 ± 3	$3,96 \pm 0,22$
2,0	96 ± 1	89 ± 1	$4,63 \pm 0,19$

Um ponto a se esclarecer é a ocorrência de uma queda um pouco acentuada no teor de COT medido aos 10 minutos de reação, com subsequente aumento. Como previamente mencionado, é possível que a PVP passe por um processo de reticulação durante o período inicial da degradação fotocatalítica assistida por ozônio. Assim, a PVP reticulada pode ficar retida no processo de filtração, contribuindo para a diminuição de COT aos 10 minutos de reação. Entretanto, com a continuação do tratamento oxidativo, a PVP é quebrada em moléculas menores que não ficam mais retidas na membrana filtrante, aumentando o teor de COT, o qual é, posteriormente, reduzido em cerca de 95% após 2 horas de tratamento pelo processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

4.5.5 Efeito da concentração inicial de PVP na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

Experimentos variando a concentração inicial de PVP entre 0,025 e 0,20 g L^{-1} mostraram que a degradação é mais fácil em baixas concentrações (Figura 4.36 e Tabela 4.16). Nota-se que, para concentrações superiores a 0,025 g L^{-1} de PVP, as curvas cinéticas apresentam um deslocamento que mostra uma diminuição no teor de COT com subsequente aumento. Estes deslocamentos são mais pronunciados quanto maior for a concentração inicial de PVP. O aparecimento deste comportamento se deve à reticulação de macromoléculas de PVP e à retenção das mesmas no processo de filtração, conforme já discutido aqui e em outros trabalhos (GIROTO *et al.*, 2008; HASSOUNA *et al.*, 2011; KACZMAREK *et al.*, 1998). Afinal, quanto maior a concentração de PVP em solução, maior é a probabilidade deste polímero realizar ligações cruzadas. Entretanto, este aspecto pode ser vantajoso, já que um processo combinado usando oxidação avançada e filtração poderia ser explorado para diminuir o tempo total de tratamento.

Figura 4.36 – Efeito da concentração inicial de PVP na degradação fotocatalítica. $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{e\ddot{a}s}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.

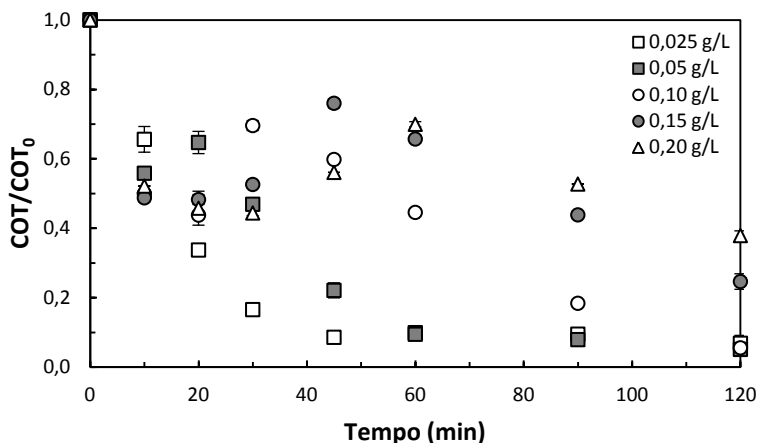


Tabela 4.16 – Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes concentrações iniciais de PVP.

[PVP] (g L^{-1})	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
0,025	93 ± 2	89 ± 0	$4,70 \pm 0,06$
0,05	95 ± 2	96 ± 2	$3,49 \pm 0,10$
0,10	94 ± 1	96 ± 1	$2,02 \pm 0,07$
0,15	75 ± 2	92 ± 1	$1,00 \pm 0,05$
0,20	62 ± 1	80 ± 1	$0,76 \pm 0,02$

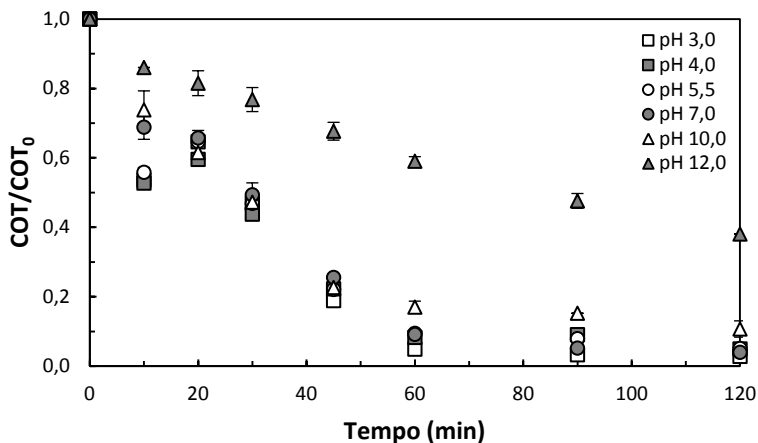
As constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem foram determinadas desconsiderando os pontos iniciais onde o deslocamento estava presente. As constantes, assim obtidas, indicaram claramente que o aumento da concentração inicial de PVP diminui a taxa de degradação. Desde que todos os outros parâmetros experimentais permaneçam constantes, como dose de O_3 , quantidade de fotocatalisador e fótons disponíveis, parece óbvio que um aumento na concentração de polímero aumentará o tempo de reação, já que a quantidade de radicais OH^\bullet produzida permanecerá a mesma. No entanto, pode ser visto que num período total de 2 horas, é possível tratar soluções que contenham até $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de PVP, atingindo cerca de 95% de mineralização. Rey *et al.* (2012) relataram igualmente que tempos de reação mais elevados eram necessários para atingir a completa remoção do metoprolol quando

utilizaram 50 mg L^{-1} , em vez de uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} deste composto farmacêutico.

4.5.6 Efeito do pH inicial na cinética de degradação fotocatalítica da PVP

A Figura 4.37 indica que os experimentos realizados na faixa de pH ácido a neutro apresentaram uma maior eficiência de remoção de COT, a qual diminuiu para os experimentos testados em pH básico.

Figura 4.37 – Efeito do pH inicial na degradação fotocatalítica. [PVP] = $0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$.



O ozônio tem a sua estabilidade diminuída com o aumento do pH e, adicionalmente, gera radicais hidroxila ao reagir com os íons OH^- , conforme indicam as Equações 2.14 e 2.15 (item 2.1.1.2.9). Portanto, em meio ácido, o ozônio atua como umceptor de elétrons eficaz, mas em meio alcalino, não, uma vez que o ozônio é decomposto na solução e, uma redução no rendimento de degradação pode ser esperada.

As constantes de velocidade observada mostram o decaimento da taxa de reação através do pH mais ácido (pH 3,0) ao mais básico (pH 12,0) (Tabela 4.17). Černigoj, Štangar e Trebše (2007), ao estudarem a degradação do inseticida tiaclopride pelo sistema $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, observaram um efeito sinérgico entre ozônio e fotocatalise em pH ácido e neutro. Entretanto, o sinergismo foi perdido em pH básico devido à autodecomposição do ozônio.

Tabela 4.17 – Remoção de COT e DQO e valores de k_{obs} obtidos, após 2 horas de reação, para diferentes valores de pH inicial.

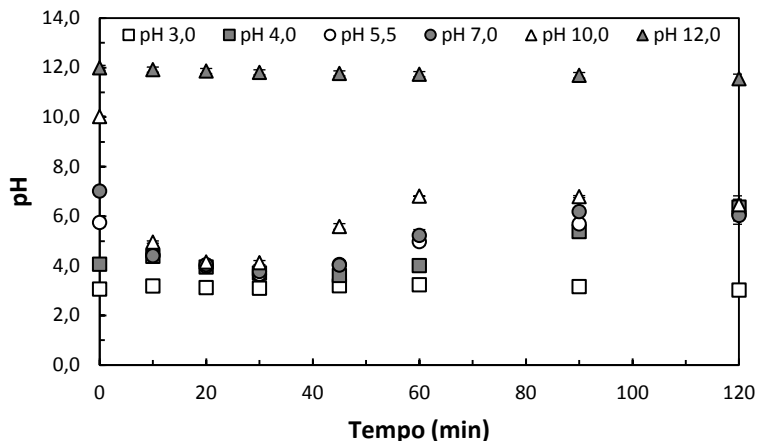
pH	Remoção de COT (%)	Remoção de DQO (%)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})
3,0	97 ± 0	93 ± 2	4,17 ± 0,01
4,0	95 ± 0	95 ± 1	3,69 ± 0,00
5,5	95 ± 2	96 ± 2	3,49 ± 0,10
7,0	96 ± 0	94 ± 2	3,40 ± 0,09
10,0	89 ± 2	93 ± 2	2,98 ± 0,03
12,0	62 ± 0	90 ± 0	0,86 ± 0,02

As curvas cinéticas obtidas ao variar o pH entre 3,0 e 7,0 apresentaram um desvio aos 10 minutos de reação, o qual pode estar associado ao processo de reticulação da PVP, como discutido previamente. No entanto, em pH básico, não se observaram desvios. Como o ozônio se decompõe com o aumento do pH e já não há quantidades consideráveis de O_3 no pH 10,0 ou 12,0, isto sugere que a presença de ozônio é importante para a ocorrência de ligações cruzadas entre as moléculas de PVP.

Embora, em pH básico, a ação dos radicais hidroxila seja predominante e, estes sejam extremamente oxidativos, a eficiência da degradação reduz porque a presença de ozônio seria fundamental, provavelmente para manter o fotocatalisador ativado através do favorecimento da separação de cargas. Aliás, a concentração de íons carbonato aumenta no meio reacional com a elevação do pH, resultando em uma menor quantidade de radicais OH^{\bullet} disponíveis para a reação, já que os íons carbonato apresentam a propriedade de sequestrar radicais hidroxila (BAYARRI *et al.*, 2005; RATPUKDI; SIRIPATTANAKUL; KHAN, 2010). Assim, a taxa de degradação de PVP também é reduzida em pH básico por este motivo.

Na Figura 4.38 pode-se observar modificações no pH do meio reacional com o tempo de reação para todos os ensaios realizados. As curvas mostram uma tendência, nos ensaios iniciados entre pH 4,0 e 10,0, de decaimento para um pH mais baixo, nos primeiros 50 minutos de reação, e uma subsequente elevação até pH 6,0. A queda está relacionada com a geração de intermediários de caráter ácido, igualmente ao ocorrido no processo TiO_2/UV assistido por H_2O_2 . Tong *et al.* (2005) também relataram que, para uma solução de ácido sulfossalicílico degradada por $TiO_2/O_3/UV$, inicialmente ocorria uma diminuição de pH dentro de um período de tempo e, posteriormente, o pH aumentavam com a mineralização dos intermediários.

Figura 4.38 – Mudanças no pH em função do tempo de reação fotocatalítica. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; Q_{gás} = 1 L min⁻¹.

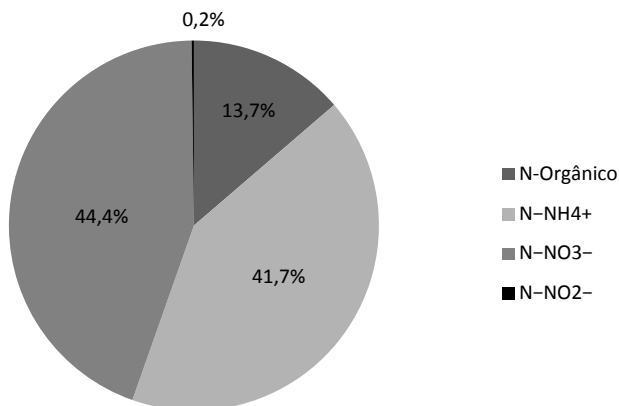


4.5.7 Concentração de compostos nitrogenados após a degradação fotocatalítica da PVP

Análises de nitrogênio total realizadas para os ensaios cinéticos, envolvendo o processo TiO₂/O₃/UV, não apontaram alterações significativas nas concentrações de nitrogênio com o tempo de reação. Estes resultados confirmam que a quantidade de nitrogênio existente nas macromoléculas de PVP da solução de partida permanece em solução depois da degradação, conforme sugere Bernabeu *et al.* (2011).

A Figura 4.39 apresenta as concentrações encontradas de compostos nitrogenados ao término do processo fotocatalítico de 2 horas. É possível observar que o teor de nitrogênio orgânico inicial foi convertido principalmente em nitrato (44,4%) e nitrogênio amoniacal (41,7%), no entanto, uma parte do nitrogênio ainda está sob a forma de compostos orgânicos (13,7%). Assim, diferentemente do que foi observado para o processo TiO₂/H₂O₂/UV, no processo TiO₂/O₃/UV ocorreu uma maior formação de NO₃⁻, indicando que com a aplicação deste processo, o nitrogênio pode ser levado, em menor tempo, a um estado de oxidação mais avançado.

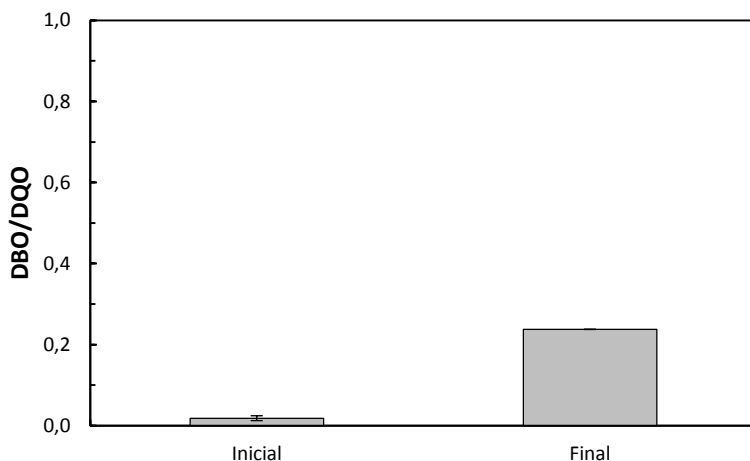
Figura 4.39 – Distribuição dos compostos nitrogenados após 2 horas de reação. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; Q_{gás} = 1 L min⁻¹; pH = 5,5.



4.5.8 Biodegradabilidade dos produtos de degradação da PVP

A biodegradabilidade de amostras tratadas pelo processo TiO₂/O₃/UV foi avaliada pela razão DBO/DQO. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 4.40.

Figura 4.40 – Biodegradabilidade de amostras de PVP antes e após o tratamento fotocatalítico. [PVP] = 0,05 g L⁻¹; [TiO₂] = 0,5 g L⁻¹; Q_{gás} = 1 L min⁻¹; pH = 5,5.



Nota-se que ocorreu um aumento na razão DBO/DQO final, indicando que os compostos restantes após o tratamento são menos recalcitrantes do que a própria PVP. De fato, é esperado que as transformações ocasionadas pela oxidação contribuam para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes. Contudo, a matéria orgânica restante no fim do processo fotocatalítico utilizado é ainda considerada de baixa biodegradabilidade.

4.5.9 Toxicidade dos produtos de degradação da PVP

Na Tabela 4.18 são apresentados os resultados dos testes de toxicidade realizados com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* para amostras de PVP antes e após o tratamento pelo processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Os resultados indicaram que, assim como a amostra inicial, a amostra final não é tóxica e está dentro do limite de lançamento definido pela Portaria n.º 017/02 da FATMA ($\text{FD} \leq 4$). Certamente, 80% da amostra tratada causaria a inibição de 20% dos organismos testes (CE_{20}). Mas, 100% da amostra não são capazes de causar 50% de inibição na bioluminescência das bactérias (CE_{50}), por isso a amostra é considerada não tóxica pela escala de toxicidade apontada por Güneş, Güneş e Talınlı (2008).

Tabela 4.18 – Toxicidade de amostras de PVP antes e depois de 2 horas de tratamento por $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. $[\text{PVP}] = 0,05 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.

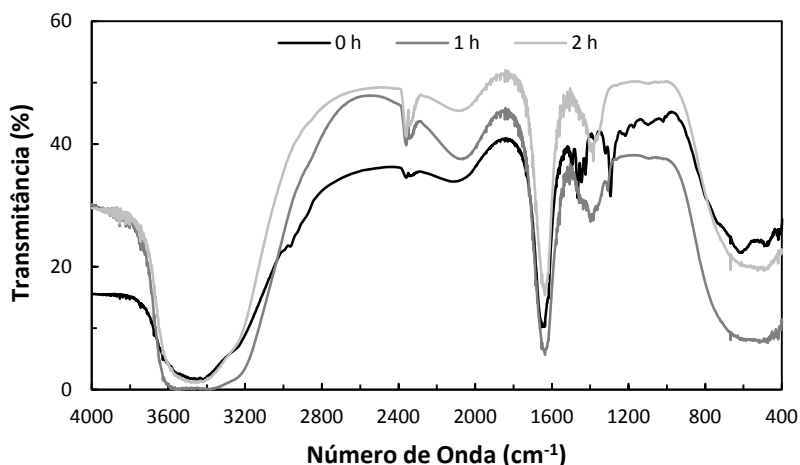
Parâmetros	Antes do Tratamento	Depois do Tratamento
FD	1	2
CE_{20}	Não aplicável	80%
CE_{50}	Não aplicável	Não aplicável
UT	0 – não tóxica	0 – não tóxica

Embora, a matéria orgânica remanescente após 2 horas de tratamento pelo processo combinado $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ apresente ainda uma biodegradabilidade baixa (item 4.5.8), ela não tem caráter tóxico. Shang *et al.* (2006) avaliaram a toxicidade aguda de diversos monoclorofenóis tratados por ozonização. Os valores de UT encontrados aumentaram no início da reação para todos os compostos, ou seja, os intermediários formados apresentavam toxicidade. No entanto, com a continuidade da oxidação, os valores de UT caíram gradualmente até indicarem ausência de toxicidade, já que os intermediários tóxicos puderam ser oxidados.

4.5.10 Acompanhamento da degradação da PVP por FTIR

Alterações no espectro de infravermelho da PVP com o tempo de degradação fotocatalítica assistida por ozônio são apresentadas na Figura 4.41. Semelhantemente ao observado quando a PVP foi tratada pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, nota-se que ocorreu a extinção das bandas de absorção características da PVP que aparecem entre 1460 e 1285 cm^{-1} , as quais são atribuídas a vibrações da ligação C–N e dos grupos CH e CH_2 (ver Tabela 4.11). O desaparecimento destas bandas sugere quebra de ligações na cadeia principal e no anel. Também foi observada a intensificação de duas bandas adjacentes por volta de 2350 cm^{-1} que indicam a presença de sais de aminas (SILVERSTEIN, 1994).

Figura 4.41 – Espectros de infravermelho de amostras de PVP tratadas pelo processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. $[\text{PVP}] = 0,05\text{ g L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5\text{ g L}^{-1}$; $Q_{\text{gás}} = 1\text{ L min}^{-1}$; $\text{pH} = 5,5$.



No entanto, diferentemente dos espectros das amostras tratadas com o auxílio do H_2O_2 , nota-se uma intensificação da banda a 1375 cm^{-1} com o tempo de reação para o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Essa banda caracteriza a região de grupamentos metilênicos (ligações C–H) e pode estar relacionada com a transformação da PVP em moléculas menores.

5 CONCLUSÕES

O TiO_2 P25 apresenta a melhor atividade fotocatalítica entre todos os fotocatalisadores estudados para a degradação do polímero polivinilpirrolidona, segundo as condições experimentais utilizadas. Entretanto, a PVP é um polímero que não adsorve nas partículas de TiO_2 quando em solução aquosa, logo a degradação da PVP inicialmente ocorre em solução, através da ação não seletiva dos radicais hidroxila.

Com a análise estatística dos resultados do planejamento fatorial 2^4 foi possível avaliar simultaneamente a influência das quatro variáveis operacionais escolhidas sobre a mineralização da PVP. Foi observado que a concentração inicial de PVP é o fator que apresenta o maior efeito sobre a remoção de COT e DQO. Contudo, o aumento da concentração inicial de PVP ocasiona um efeito negativo na mineralização. A interação entre as concentrações de H_2O_2 e TiO_2 também é significativa e com efeito negativo, indicando que o aumento simultâneo de ambas as concentrações reduz a mineralização da PVP, pois é uma consequência do excesso destes reagentes no meio reacional. Além disso, para a remoção de COT, o efeito da interação entre as concentrações de PVP e H_2O_2 e o efeito da variável concentração de H_2O_2 isolada também aparecem como significativos e positivos. Por último, aparece a interação entre a concentração de PVP e o pH com efeito negativo.

Através dos gráficos de superfície de resposta foi possível evidenciar as melhores condições de processo na faixa estudada. Independentemente do pH inicial utilizado, quando a concentração de H_2O_2 aplicada é de $0,2 \text{ g L}^{-1}$, a máxima mineralização ocorre empregando-se a concentração de PVP em seu nível inferior ($0,05 \text{ g L}^{-1}$) e o TiO_2 com a dosagem tanto no nível inferior quanto no superior ($0,5$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente). Quando a concentração de H_2O_2 é de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, a máxima mineralização ocorre somente para as concentrações de PVP e TiO_2 no nível inferior. Ainda, conclui-se que, a utilização de $0,2$ ou $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 não influencia nos teores de peróxido de hidrogênio residual.

A utilização da lâmpada ultravioleta de 125 W em comparação com a lâmpada de 80 W provou acelerar o processo fotocatalítico, visto que uma maior emissão de fótons pode ativar mais partículas de TiO_2 e subsequentemente, gerar mais radicais hidroxila.

A análise do processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ executado com a lâmpada de 125 W apontou o incremento que ocorre na constante de velocidade observada deste processo ($0,52 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) sobre os processos individuais TiO_2/UV ($0,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($0,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

A degradação da PVP foi afetada pela variação das condições experimentais testadas no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os resultados da variação da concentração inicial de PVP revelaram que aumentar a concentração de polímero de 0,05 até 0,25 g L^{-1} reduz a taxa de reação em cerca de 2,7 vezes. Uma dose máxima de 0,5 g L^{-1} de TiO_2 foi encontrada ser suficiente para a mineralização da PVP, considerando o desempenho do processo e o não desperdício de fotocatalisador. O aumento do pH inicial mostrou afetar adversamente as constantes de velocidade observada. Contudo, as mineralizações alcançadas na faixa de pH ácido a neutro, após 6 horas de reação, se mostraram altas, indicando que o tratamento pode ser realizado com sucesso sob estas condições. No caso da concentração de H_2O_2 , as doses variando de 0,1 a 0,8 g L^{-1} não ocasionaram grandes alterações na eficiência, portanto, valores acima da dose estequiométrica (0,2 g L^{-1}) não são aconselháveis. Além disso, infere-se que é melhor adicionar todo o conteúdo de H_2O_2 no início do tratamento, ao invés de realizar a adição em doses consecutivas.

Os resultados do estudo com o sistema $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ indicaram que a eficiência de degradação da PVP foi significativamente aumentada ao utilizar o ozônio como oxidante adicional. A aplicação de ozônio foi capaz de gerar uma mineralização de cerca de 90% em apenas 60 minutos de reação. De fato, um efeito sinérgico ocorre neste sistema, já que a soma das constantes de velocidade observada dos processos individuais TiO_2/UV ($0,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e O_3/UV ($0,97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) é menor do que a do processo combinado $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ ($3,97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

Alterações nas variáveis operacionais mostraram como a mineralização da PVP pelo processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ pode ser afetada. A modificação da vazão de entrada de O_3/O_2 não causou alterações expressivas no desempenho do tratamento, embora a quantidade de O_3 possível de se dissolver no meio reacional fosse diferente para cada vazão. Isto indica que o ozônio encontrava-se na quantidade mínima necessária para o processo em qualquer uma das vazões de entrada. Porém, o aumento da dosagem de TiO_2 até 2,0 g L^{-1} mostrou melhorar a eficiência do tratamento. Considerando o efeito do pH inicial de reação, os melhores resultados foram obtidos em pH ácido e neutro devido, principalmente, à diminuição da estabilidade do ozônio em pH básico. Nos ensaios com diferentes concentrações iniciais de PVP, verificou-se que este polímero era submetido a um processo de reticulação no período inicial de tratamento pelo processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Enquanto as taxas de mineralização decaíam com o aumento da concentração de PVP, o processo de reticulação se intensificava. Logo, este aspecto pode

favorecer a remoção de grandes quantidades de PVP se for acoplado a um sistema de filtração.

Nos ensaios realizados foi constatado que o nitrogênio presente na estrutura das moléculas de PVP era transformado, principalmente, em nitrato e nitrogênio amoniacal. O processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ se mostrou mais eficiente na oxidação do nitrogênio, formando mais nitrato do que nitrogênio amoniacal, em comparação com o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Além disso, a quantidade de compostos nitrogenados orgânicos, no final do tratamento, era menor para o processo com o ozônio.

Os resultados da razão DBO/DQO indicaram que a matéria orgânica remanescente era mais biodegradável do que a própria PVP, em ambos os tratamentos $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. As análises de toxicidade à *Vibrio fischeri* mostraram que os dois processos também geram um efluente tratado que se enquadra no limite de lançamento definido pela Portaria n.º 017/02 da FATMA.

As análises de espectroscopia no infravermelho sugeriram que tanto a cadeia principal como o anel de pirrolidona são quebrados com o decurso da oxidação fotocatalítica auxiliada por H_2O_2 ou O_3 . Aliás, a formação de compostos intermediários de caráter ácido é suposta devido à redução de pH observada no início dos tratamentos. Entretanto, estes compostos são posteriormente degradados, já que a elevação do pH para valores próximos a 6,0 ocorria até o fim dos tratamentos.

Comparando os dois processos fotocatalíticos avaliados, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, o processo assistido por ozônio mostrou-se mais favorável à degradação do polímero PVP. Além de alcançar mineralizações maiores, este processo é capaz de atingir mineralizações similares às máximas alcançadas pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em menos de 1/6 de tempo. Embora o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ necessite de maior investimento devido a necessidade de um gerador de ozônio, a demanda de energia pode não ser realmente superior ao processo combinado ao H_2O_2 , visto que o tempo de irradiação necessário é bem menor. Assim, a ozonização fotocatalítica se apresenta como a alternativa mais promissora para a degradação de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes, como a polivinilpirrolidona.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Fazer um estudo da viabilidade econômica de se aplicar o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ ou $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação da PVP.
- Realizar estudos fotocatalíticos substituindo a irradiação UV por luz solar, na tentativa de reduzir custos com o uso de lâmpadas UV.
- Realizar estudos com efluentes reais que contenham a PVP e/ou outros polímeros solúveis. Ao mesmo tempo, avaliar a influência de outras variáveis experimentais como, por exemplo, presença e concentração de sais dissolvidos no efluente.
- Estudar o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ acoplado à filtração por membrana no tratamento de concentrações mais elevadas de PVP, devido a capacidade de reticulação apresentada por este polímero. Pode-se, inclusive, estudar o desenvolvimento de membranas fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARTHI, T.; SHAAMA, M. S.; MADRAS, G. Degradation of water soluble polymers under combined ultrasonic and ultraviolet radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 6204-6210, 2007.

ACEITUNO, M.; STALIKAS, C. D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways. **Water Research**, v. 36, p. 3582-3592, 2002.

ADÁN, C.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; MALATO, S.; BAHAMONDE, A. New insights on solar photocatalytic degradation of phenol over Fe-TiO_2 catalysts: photo-complex mechanism of iron lixiviates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 96-105, 2009.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, p. 264-273, 2005.

ALAOUI, O. T.; NGUYEN, Q. T.; MBARECK, C.; RHLALOU, T. Elaboration and study of poly(vinylidene fluoride)-anatase TiO_2 composite membranes in photocatalytic degradation of dyes. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, p. 13-20, 2009.

ANANPATTARACHAI, J.; KAJITVICHYANUKUL, P.; SERAPHIN, S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO_2 prepared from different nitrogen dopants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 253-261, 2009.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. Kinetics and mechanisms of polyethyleneglycol fragmentation by ozone in aqueous solution. **Water Research**, v. 30, p. 2955-2960, 1996.

ANTIĆ, V. V.; ANTIĆ, M. P.; KRONIMUS, A.; OING, K.; SCHWARZBAUER, J. Quantitative determination of poly(vinylpyrrolidone) by continuous-flow off-line pyrolysis-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 93-99, 2011.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed. Washington D. C.: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1995.

ARCONADA, N.; DURÁN, A.; SUÁREZ, S.; PORTELA, R.; CORONADO, J. M.; SÁNCHEZ, B.; CASTRO, Y. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 1-7, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15411-3**: ecotoxicologia aquática: determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente): parte 3: método utilizando bactérias liofilizadas. Rio de Janeiro, 2006.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

AUGUGLIARO, V.; PREVOT, A. B.; VÁZQUEZ, J. C.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; IRICO, A.; LODDO, V.; RODRÍGUEZ, S. M.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; PRAMAURO, E. Photocatalytic oxidation of acetonitrile in aqueous suspension of titanium dioxide irradiated by sunlight. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 329-335, 2004.

AZRAGUE, K.; AIMAR, P.; BENOIT-MARQUIÉ, F.; MAURETTE, M. T. A new combination of a membrane and a photocatalytic reactor for the depollution of turbid water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 197-204, 2007.

BAE, E.; OHNO, T. Exposed crystal surface-controlled rutile TiO₂ nanorods prepared by hydrothermal treatment in the presence of poly(vinyl pyrrolidone). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 634-639, 2009.

BARACUHY, C. E. P.; DONAIRE, P. P. R.; CABALLERO, N. E. D.; MORAES, S. G.; CEBALLOS, B. S. O. Utilização da fotocatalise heterogênea com filmes mistos de TiO₂/ZrO₂ na desinfecção de água para consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2007.

BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The separation of catalyst after photocatalytic reactions conducted in the presence of $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3/\text{UV}$. **Chemosphere**, v. 59, p. 853-859, 2005.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; BOUSSAOUD, A.; GALADI, A.; BAÂLALA, M.; BENSITEL, M.; SAHIBED-DINE, A.; NOHAIR, K.; SADIQ, M. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO_2 aqueous suspension. **Arabian Journal of Chemistry**, *in press*, 2011.

BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; ESPUGLAS, S. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO_2/UV : kinetics, actinometries and models. **Catalysis Today**, v. 101, p. 227-236, 2005.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 221-231, 2002.

BERNABEU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P. J.; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 235-240, 2011.

BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 567-574, 2003.

BLANCO, J.; MALATO, S.; FERNÁNDEZ, P.; VIDAL, A.; MORALES, A.; TRINCADO, P.; OLIVEIRA, J. C.; MINERO, C.; MUSCI, M.; CASALLE, C.; BRUNOTTE, M.; TRATZKY, S.; DISCHINGER, N.; FUNKEN, K. -H.; SATTTLER, C.; VINCENT, M.; COLLARES-PEREIRA, M.; MENDES, J. F.; RANGEL, C. M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. **Solar Energy**, v. 67, p. 317-330, 1999.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448-454, 2009.

BULANIN, K. M.; LAVALLEY, J. C.; TSYGANENKO, A. A. Infrared study of ozone adsorption on TiO₂ (anatase). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 10294-10298, 1995.

CAO, J.; XU, B.; LUO, B.; LIN, H.; CHEN, S. Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties. **Catalysis Communications**, v. 13, p. 63-68, 2011.

CARBAJO, J.; ADÁN, C.; REY, A.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; BAHAMONDE, A. Optimization of H₂O₂ use during the photocatalytic degradation of ethidium bromide with TiO₂ and iron-doped TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 85-93, 2011.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CARVALHO, H. W. P.; BATISTA, A. P. L.; HAMMER, P.; RAMALHO, T. C. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-Cu thin films: theoretical and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 273-280, 2010.

CATALDO, F.; ANGELINI, G. Some aspects of the ozone degradation of poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2793-2800, 2006.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. **Journal of Environmental Management**, v. 87, p. 396-404, 2008.

ČERNIGOJ, U.; ŠTANGAR, U. L.; TREBŠE, P. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p. 229-238, 2007.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p. 183-189, 2002.

CHEN, Y.; SUN, Z.; YANG, Y.; KE, Q. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 142, p. 85-89, 2001.

CHEN, Y. -H.; LIU, Y. -Y.; LIN, R. -H.; YEN, F. -S. Photocatalytic degradation of p-phenylenediamine with TiO₂-coated magnetic PMMA microspheres in an aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 973-981, 2009.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHU, W.; CHOY, W. K.; SO, T. Y. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 86-91, 2007.

CHU, W.; WONG, C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. **Water Research**, v. 38, p. 1037-1043, 2004.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna/Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

COLLAZZO, G. C.; PAZ, D. S.; JAHN, S. L.; CARREÑO, N. L. V.; FOLETTO, E. L. Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye. **Latin American Applied Research**, v. 42, p. 51-54, 2012.

DALLAGO, R. M.; DOMENECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.; EGUES, S. M. S. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH, da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, p. 343-347, 2009.

DOAN, H. D.; WELL, A.; WU, J. A combined photocatalytic and electrochemical treatment of wastewater containing propylene glycol methyl ether and metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 51-58, 2009.

DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN, J.; RODRÍGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v. 101, p. 389-395, 2005.

FARIA, P. C. C.; MONTEIRO, D. C. M.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. **Chemosphere**, v. 74, p. 818-824, 2009.

FATMA. Portaria n.º 017/02, de 18 de abril de 2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. **Diário Oficial [do] Estado de Santa Catarina**, Florianópolis, 23 abr. 2002. Disponível em: <http://sistemas.sc.gov.br/fatma/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em: 17 nov. 2011.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, p. 335-342, 2004.

FOLETTI, E. L.; BATTISTON, S.; COLLAZZO, G. C.; BASSACO, M. M.; MAZUTTI, M. A. Degradation of leather dye using CeO_2 - SnO_2 nanocomposite as photocatalyst under sunlight. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, p. 5773-5779, 2012.

FOLETTI, E. L.; JAHN, S. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Hydrothermal preparation of Zn_2SnO_4 nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 59-63, 2010.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GIROTO, Jeanne Aparecida. **Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona**. Tese (Doutorado em Engenharia). 2007. 254f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GIROTO, J. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Photo-Fenton removal of water-soluble polymers. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 2361-2369, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Judy Ann; SAUPE, Adrian. **Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application**. Weinheim: WILEY-VCH, 2000.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYŃSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: a review. **Water Research**, v. 46, p. 5453-5471, 2012.

GÜNEŞ, E. H.; GÜNEŞ, Y.; TALINLI, İ. Toxicity evaluation of industrial and land base sources in a river basin. **Desalination**, v. 226, p. 348-356, 2008.

GUOKAI, F.; YIYUE, H.; ZHI, Z. A photocatalytic organic wastewater disposing system based on solar energy. **Procedia Engineering**, v. 23, p. 333-338, 2011.

HACH COMPANY. **DR5000 spectrophotometer: procedures manual**. 2 ed. Germany, 2005. Catalog.

HAGER, S.; BAUER, R.; KUDIENKA, G. Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide. **Chemosphere**, v. 41, p. 1219-1225, 2000.

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater

treatment: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 25-40, 2009.

HASSOUNA, F.; MAILHOT, G.; MORLAT-THÉRIAS, S.; GARDETTE, J. -L. Influence of iron salts on the photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 218, p. 239-246, 2011.

HASSOUNA, F.; THERIAS, S.; MAILHOT, G.; GARDETTE, J. -L. Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 2257-2266, 2009.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; CORONADO, J. M.; MAIRA, J.; SORIA, J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 257-267, 2002.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 10-26, 2010.

HERRMANN, J. -M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010.

HERRMANN, J. -M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 17, p. 7-20, 1993.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: V. photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at

titania/water interfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 138, p. 69-77, 2001.

HUANG, D. -G.; LIAO, S. -J.; LIU, J. -M.; DANG, Z.; PETRIK, L. Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 184, p. 282-288, 2006.

HUANG, H.; LI, W. Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 449-453, 2011.

HUO, P.; YAN, Y.; LI, S.; LI, H.; HUANG, W.; CHEN, S.; ZHANG, X. H₂O₂ modified surface of TiO₂/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue. **Desalination**, v. 263, p. 258-263, 2010.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L.; ELIYAS, A.; PETROV, L. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 266-271, 2006.

ILISZ, I.; FÖGLEIN, K.; DOMBI, A. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 135, p. 55-61, 1998.

IM, J. -K.; CHO, I. -H.; KIM, S. -K.; ZOH, K. -D. Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design. **Desalination**, v. 285, p. 306-314, 2012.

JIANG, L.; ZHOU, G.; MI, J.; WU, Z. Fabrication of visible-light-driven one-dimensional anatase TiO₂/Ag heterojunction plasmonic photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 24, p. 48-51, 2012.

JING, Y.; LI, L.; ZHANG, Q.; LU, P.; LIU, P.; LU, X. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 40-47, 2011.

KACZMAREK, H.; KAMIŃSKA, A.; ŚWIĄTEK, M.; RABEK, J. F. Photo-oxidative degradation of some water-soluble polymers in the

presence of accelerating agents. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 261-262, p. 109-121, 1998.

KACZMAREK, H.; SZALLA, A.; KAMIŃSKA, A. Study of poly(acrylic acid)-poly(vinylpyrrolidone) complexes and their photostability. **Polymer**, v. 42, p. 6057-6069, 2001.

KALSOOM, U.; ASHRAF, S. S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A.; BHATTI, H. N. Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 373-379, 2012.

KANG, Y. W.; CHO, M. -J.; HWANG, K. -Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, p. 1247-1251, 1999.

KARUNAKARAN, C.; VIJAYABALAN, A.; MANIKANDAN, G.; GOMATHISANKAR, P. Visible light photocatalytic disinfection of bacteria by Cd-TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 826-829, 2011.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003.

KATO, S.; HIRANO, Y.; IWATA, M.; SANO, T.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, p. 109-115, 2005.

KIM, S. -J.; KIM, S. -C.; SEO, S. -G.; LEE, D. -J.; LEE, H.; PARK, S. H.; JUNG, S. -C. Photocatalyzed destruction of organic dyes using microwave/UV/O₃/H₂O₂/TiO₂ oxidation system. **Catalysis Today**, v. 164, p. 384-390, 2011.

KOLTHOFF, I. M. **Chemisch Weekblad**, v. 17, p. 197, 1920.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and

mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.

KOPF, P.; GILBERT, E.; EBERLE, S. H. TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 136, p. 163-168, 2000.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. update. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 730-741, 2006.

KRAPFENBAUER, K.; GETOFF, N. Comparative studies of photo- and radiation-induced degradation of aqueous EDTA: synergistic effects of oxygen, ozone and TiO₂ (acronym: CoPhoRaDe/EDTA). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, p. 385-393, 1999.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, v. 22, p. 425-428, 1999.

LEE, C. -S.; KIM, J.; SON, J. Y.; CHOI, W.; KIM, H. Photocatalytic functional coatings of TiO₂ thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 628-633, 2009.

LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GÖB, S.; BRAUN, A. M. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, p. 159-166, 1998.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JUNIOR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LIU, J. W.; HAN, R.; WANG, H. T.; ZHAO, Y.; LU, W. J.; WU, H. Y.; YU, T. F.; ZHANG, Y. X. Degradation of PCP-Na with La-B co-doped TiO₂ series synthesized by the sol-gel hydrothermal method under visible and solar light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 344, p. 145-152, 2011.

LU, S. -Y.; WANG, Q. -L.; BUEKENS, A. G.; YAN, J. -H.; LI, X. -D.; CEN, K. -F. Photocatalytic decomposition of gaseous 1,2-dichlorobenzene on TiO₂ films: effect of ozone addition. **Chemical Engineering Journal**, v. 195-196, p. 233-240, 2012.

LUIZ, Danielle de Bem. **Combinação de tratamentos químicos para a potabilização das águas descartadas de frigoríficos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2010. 185f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

MICHALOW, K. A.; LOGVINOVICH, D.; WEIDENKAFF, A.; AMBERG, M.; FORTUNATO, G.; HEEL, A.; GRAULE, T.; REKAS, M. Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO₂. **Nanopowder Catalysis Today**, v. 144, p. 7-12, 2009.

MOHOD, A. V.; GOGATE, P. R. Ultrasonic degradation of polymers: effect of operating parameters and intensification using additives for carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 727-734, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, v. 56, p. 471-477, 1996.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; GUIMARÃES, J. R. Oxidação fotocatalítica de cianeto em reator de leito fixo utilizando TiO_2 e luz solar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 1997.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z: what we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11 p. 157-178, 2010.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

OYAMA, T.; AOSHIMA, A.; HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO_2 dispersions under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 77, p. 525-532, 2004.

PANARIN, E. F.; KALNINSH, K. K.; PESTOV, D. V. Complexation of hydrogen peroxide with polyvinylpyrrolidone: ab initio calculations. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 375-379, 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PIPELZADEH, E; BABALUO, A. A.; HAGHIGHI, M.; TAVAKOLI, A.; DERAKHSHAN, M. V.; BEHNAMI, A. K. Silver doping on TiO_2 nanoparticles using a sacrificial acid and its photocatalytic performance under medium pressure mercury UV lamp. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 660-665, 2009.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

POSTIGO, C.; SIRTORI, C.; OLLER, I.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; ALDA, M. L. de; BARCELÓ, D. Photolytic and

photocatalytic transformation of methadone in aqueous solutions under solar irradiation: kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation. **Water Research**, v. 45, p. 4815-4826, 2011.

RATPUKDI, T.; SIRIPATTANAKUL, S.; KHAN, E. Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone-VUV in comparison with ozone, VUV, ozone-UV, and UV: effects of pH and ozone dose. **Water Research**, v. 44, p. 3531-3543, 2010.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10-18, 2009.

RENGIFO-HERRERA, J. A.; PULGARIN, C. Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO₂ powders towards phenol oxidation and *E. coli* inactivation under simulated solar light irradiation. **Solar Energy**, v. 84, p. 37-43, 2010.

REY, A.; CARBAJO, J.; ADÁN, C.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Improved mineralization by combined advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 134-142, 2011.

REY, A.; QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J.; PLUCINSKI, P. K. Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p. 246-253, 2012.

RIGA, A.; SOUTSAS, K.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes: comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. **Desalination**, v. 211, p. 72-86, 2007.

RUPA, A. V.; MANIKANDAN, D.; DIVAKAR, D.; SIVAKUMAR, T. Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 906-913, 2007.

SÁ, J.; AGÜERA, C. A.; GROSS, S.; ANDERSON, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 192-200, 2009.

SAIEN, J.; DELAVARI, H.; SOLYMANI, A. R. Sono-assisted photocatalytic degradation of styrene-acrylic acid copolymer in aqueous media with nano titania particles and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 1031-1038, 2010.

SANTANA, H. de; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, p. 807-811, 2003.

SANTANA, V. S.; MACHADO, N. R. C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível. **Acta Scientiarum**, v. 24, p. 1681-1686, 2002.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. **Water Research**, v. 39, p. 1921-1933, 2005.

SATO, T.; SATO, A.; ARAI, T. Adsorption of polyvinylpyrrolidone on titanium dioxide from binary solvents (methanol/water) and its effect on dispersion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, p. 117-120, 1998.

SAUER, Ticiane. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2002. 124f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SELVARAJ, P. C.; MAHADEVAN, V. The decomposition of H₂O₂ catalyzed by polymer supported transition metal complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 120, p. 47-54, 1997.

SHANG, N. -C.; YU, Y. -H.; MA, H. -W.; CHANG, C. -H.; LIOU, M. -L. Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of mono-chlorophenols. **Journal of Environmental Management**, v. 78, p. 216-222, 2006.

SHUKLA, N. B.; DARABOINA, N.; MADRAS, G. Oxidative and photooxidative degradation of poly(acrylic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1238-1244, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SULLIVAN, B. E.; ROTH, J. A. Kinetics of ozone self-decomposition in aqueous solution. **AIChE Symposium Series**, v. 76, p. 142-149, 1979. apud KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, v. 22, p. 425-428, 1999.

SUZUKI, J.; HUKUSHIMA, K.; SUZUKI, S. Effect of ozone treatment upon biodegradability of water-soluble polymers. **Environmental Science & Technology**, v. 12, p. 1180-1183, 1978.

SWIFT, G. Requirements for biodegradable water-soluble polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 19-24, 1998.

TAGHIZADEH, M. T.; BAHADORI, A. Degradation kinetics of poly (vinyl-pyrrolidone) under ultrasonic irradiation. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 545-554, 2009.

TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M.; BAHNEMANN, D. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 265, p. 231-236, 2007.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing silicones: experimental study and neural networking modeling. **Chemical Engineering Technology**, v. 27, p. 800-810, 2004.

TIZAOUI, C.; MEZUGHY, K.; BICKLEY, R. Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques. **Desalination**, v. 273, p. 197-204, 2011.

TOMOVA, D.; ILIEV, V.; RAKOVSKY, S.; ANACHKOV, M.; ELIYAS, A.; PUMA, G. L. Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of ozone under irradiation with UV and visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 231, p. 1-8, 2012.

TONG, S. -P.; XIE, D. -M.; WEI, H.; LIU, W. -P. Degradation of sulfosalicylic acid by O_3/UV , $O_3/TiO_2/UV$ and $O_3/V-O/TiO_2$: a comparative study. **Ozone: Science and Engineering**, v. 27, p. 233-238, 2005.

TRIMPIN, S.; EICHHORN, P.; RÄDER, H. J.; MÜLLEN, K.; KNEPPER, T. P. Recalcitrance of poly(vinylpyrrolidone): evidence through matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 67-77, 2001.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 178-192, 1990.

VARGAS, Gean Delise Leal Pasquali. **Tratamento terciário de esgoto sanitário através de processos oxidativos avançados para a obtenção de águas de reúso**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2008. 289f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIJAYALAKSHMI, S. P.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of poly(ethylene oxide) and polyacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3997-4003, 2006.

VILLASEÑOR, J.; MANSILLA, H. D. Effect of temperature on kraft black liquor degradation by ZnO-photoassisted catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 93, p. 205-209, 1996.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; VON ROHR, P. R. The mean oxidation number of carbon (MOC): a useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

WANG, B.; CHEN, Y.; LIU, S.; WU, H.; SONG, H. Photocatalytic visbreaking of wastewater produced from polymer flooding in oilfields. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 287, p. 170-174, 2006.

WANG, S.; SHIRAIISHI, F.; NAKANO, K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, p. 261-271, 2002.

WANG, W.; GU, M.; JIN, Y. Effect of PVP on the photocatalytic behavior of TiO₂ under sunlight. **Materials Letters**, v. 57, p. 3276-3281, 2003.

WANG, Y.; HUANG, Y.; HO, W.; ZHANG, L.; ZOU, Z.; LEE, S. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 77-87, 2009.

XIE, Y.; ZHAO, X.; LI, Y.; ZHAO, Q.; ZHOU, X.; YUAN, Q. CTAB-assisted synthesis of mesoporous F-N-codoped TiO₂ powders with high visible-light-driven catalytic activity and adsorption capacity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1936-1942, 2008.

XU, H.; JIANG, Y.; NIE, Z.; LEE, J.; KONISHI, H.; WANG, Y.; OSINSKI, M. Titanium oxide based nanotubes, nanofibers, nanoflowers, and nanodiscs. **Microscopy and Microanalysis**, v. 9, suppl. 2, p. 358-359, 2003.

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; ZHOU, M.; ZHAO, X. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, p. 112-118, 2006.

ZHANG, T.; OYAMA, T.; HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 73, p. 287-303, 2002.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environmental**, v. 38, p. 645-654, 2003.

ZHOU, L.; DENG, J.; ZHAO, Y.; LIU, W.; AN, L.; CHEN, F. Preparation and characterization of N-I co-doped nanocrystal anatase TiO₂ with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, p. 522-527, 2009.

ZOU, L.; ZHU, B. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 196, p. 24-32, 2008.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

SUAVE, J.; FELIPE, M. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Factorial experiment desing applied to polyvinylpyrrolidone photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. **Trends in Photochemistry and Photobiology**, v. 13, p. 79-85, 2011.

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

SUAVE, J.; FELIPE, M. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Degradação de polivinilpirrolidona utilizando os processos TiO₂/H₂O₂/UV e TiO₂/O₃/UV. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19, 2012, Búzios. **Anais...** Búzios, 2012.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

SUAVE, J.; FELIPE, M. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Degradation of polyvinylpyrrolidone in aqueous solution by titanium dioxide. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, 15, 2012, Munique, **Anais...** Munique, 2012.

SUAVE, J.; FELIPE, M. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Cinética da degradação fotocatalítica de polivinilpirrolidona pelo processo TiO₂/H₂O₂/UV. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 6, 2011, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro, 2011.

SUAVE, J.; FELIPE, M. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Factorial experiment desing applied to polyvinylpyrrolidone photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMISTRY AND ENVIRONMENT, 5, 2011, Port Dickson. **Anais...** Port Dickson, 2011. p. 99.

**APÊNDICE B – VALORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL,
NITROGÊNIO TOTAL, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E
CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
RESIDUAL**

Tabela B1 – Valores de COT (mg L^{-1}) para os diferentes fotocatalisadores empregados.

Fotocatalisador	Tempo (min)							
	0	30	60	120	180	240	300	360
TiO ₂ P25	66,52	61,52	58,96	58,36	52,17	47,14	43,42	38,75
TiO ₂ Hombikat	68,85	63,82	62,61	58,28	56,77	56,16	55,95	53,58
Zn ₂ SO ₄	65,16	66,09	63,68	64,08	64,71	63,16	62,63	61,37
3% CeO ₂ /SnO ₂	66,60	65,82	64,52	64,55	63,47	63,25	62,84	64,63
9% CeO ₂ /SnO ₂	65,15	65,10	61,36	61,84	-	66,87	66,02	63,83
Nb ₂ O ₅	65,63	57,72	59,57	57,65	58,69	57,26	57,71	56,08
2% Co/Nb ₂ O ₅	66,33	61,89	63,28	58,60	59,73	57,22	58,00	56,20
2% Sn/Nb ₂ O ₅	64,25	-	59,24	57,16	54,98	54,76	53,00	52,73
2% Ti/Nb ₂ O ₅	66,75	61,04	60,83	60,49	60,94	59,37	61,17	60,06

Tabela B2 – Valores de DQO (mg L^{-1}) para os diferentes fotocatalisadores empregados.

Fotocatalisador	Tempo (min)							
	0	30	60	120	180	240	300	360
TiO ₂ P25	197,90	174,74	168,44	155,30	135,34	117,16	85,17	69,28
Zn ₂ SO ₄	198,75	198,77	196,28	196,42	204,34	198,02	194,02	185,57
3% CeO ₂ /SnO ₂	207,86	-	202,94	196,26	195,61	193,09	193,14	178,52
9% CeO ₂ /SnO ₂	200,26	197,91	185,21	199,61	-	197,79	201,97	198,66
Nb ₂ O ₅	197,13	189,35	184,27	171,65	162,18	151,97	165,86	158,03
2% Co/Nb ₂ O ₅	216,74	211,09	209,78	190,24	192,84	191,78	184,58	181,46
2% Sn/Nb ₂ O ₅	193,75	186,69	174,17	172,28	160,72	-	150,82	145,44
2% Ti/Nb ₂ O ₅	210,55	194,11	191,91	192,79	185,23	190,70	180,64	180,90

Tabela B3 – Valores de NT (mg L^{-1}) para os diferentes fotocatalisadores empregados.

Fotocatalisador	Tempo (min)	
	0	360
TiO ₂ P25	13,51	13,36
TiO ₂ Hombikat	14,52	13,42
Zn ₂ SO ₄	14,32	13,55
3% CeO ₂ /SnO ₂	14,71	14,58
9% CeO ₂ /SnO ₂	14,26	13,37
Nb ₂ O ₅	14,67	12,87
2% Co/Nb ₂ O ₅	14,44	12,73
2% Sn/Nb ₂ O ₅	14,05	12,73
2% Ti/Nb ₂ O ₅	15,07	13,62

Tabela B4 – Valores de COT (mg L^{-1}) para os experimentos do planejamento fatorial 2^4 .

Experimento	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
1	33,41	29,37	27,30	23,21	18,73	10,94	9,819	7,692
	33,70	29,99	33,04	27,87	20,69	15,29	13,19	9,588
2	66,83	62,15	58,06	57,98	51,51	49,39	38,08	29,81
	65,45	65,19	61,74	59,09	53,61	46,06	36,29	29,67
3	33,98	33,84	32,94	28,35	20,96	16,31	10,39	7,856
	33,71	33,52	30,01	27,29	19,97	13,99	10,84	9,146
4	67,53	60,68	56,39	55,34	50,34	41,52	34,37	26,51
	64,21	58,95	54,79	51,88	45,65	34,54	29,61	21,75
5	33,12	31,44	27,04	24,38	21,13	16,40	11,67	8,754
	35,84	33,49	28,53	24,02	18,06	13,95	13,58	9,730
6	64,99	63,14	56,03	53,18	43,43	30,28	22,67	18,66
	65,04	65,46	57,81	52,60	43,72	29,54	22,34	17,36
7	33,41	28,25	25,63	23,40	18,97	13,57	11,62	7,586
	33,03	30,18	28,41	25,18	21,83	14,84	11,76	8,670
8	64,23	56,59	50,44	48,13	43,01	36,35	30,01	24,69
	64,47	61,54	57,72	52,42	46,40	33,91	27,25	22,89

Tabela B4 – Valores de COT (mg L^{-1}) para os experimentos do planejamento fatorial 2⁴.
(Continuação)

Experimento	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
9	33,33	28,22	22,56	20,18	16,09	11,49	8,717	6,978
	33,49	31,28	26,09	23,66	19,70	14,48	10,70	7,941
10	65,15	60,17	58,85	55,06	50,92	44,05	34,06	31,07
	66,46	65,98	60,34	57,15	51,61	41,06	33,84	29,03
11	32,89	29,83	25,49	21,52	17,68	11,02	8,450	6,107
	33,48	27,20	22,94	21,21	17,60	12,10	9,298	8,963
12	62,91	52,95	53,85	-	45,53	38,61	30,96	24,49
	64,73	57,05	51,34	48,62	44,32	37,67	29,70	24,33
13	32,79	27,79	23,11	20,75	16,21	9,381	10,26	6,804
	33,76	28,44	24,82	20,71	16,35	10,23	7,479	6,350
14	65,58	61,37	58,90	53,31	56,40	40,40	31,15	23,47
	66,11	64,65	59,50	55,76	49,83	34,87	25,75	21,46
15	33,19	30,04	30,83	27,41	21,53	14,98	11,27	9,140
	33,23	33,74	32,84	24,66	19,98	14,93	11,91	9,391
16	66,39	62,96	58,69	55,46	50,90	41,41	32,56	26,50
	63,88	62,21	51,74	50,34	46,20	39,17	30,54	25,01

Tabela B5 – Valores de NT (mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 residual (g L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para os experimentos do planejamento fatorial 2^4 .

Experimento	Tempo (min)							
	0		360		0		360	
	NT		H_2O_2 Residual		DQO			
1	8,043	8,440	0,2000	0,0033	108,93	25,44		
	6,945	9,279	0,2000	0,0127	125,04	36,29		
2	14,19	15,10	0,2000	0,0152	200,38	84,64		
	14,84	14,57	0,2000	0,0064	195,93	79,12		
3	7,584	7,531	0,2000	0,0033	91,15	22,64		
	7,289	7,234	0,2000	0,0061	106,56	29,79		
4	14,97	14,60	0,2000	0,0063	215,27	59,84		
	15,04	14,24	0,2000	0,0016	184,73	43,21		
5	8,019	8,158	0,4000	0,0126	117,30	30,46		
	7,688	8,025	0,4000	0,0179	95,91	26,13		
6	15,53	15,76	0,4000	0,0032	177,25	31,28		
	15,14	15,42	0,4000	0,0033	177,90	34,15		
7	7,517	7,604	0,4000	0,0063	111,87	33,44		
	7,283	7,592	0,4000	0,0151	93,94	27,26		
8	13,91	14,18	0,4000	0,0093	189,61	80,32		
	14,80	14,24	0,4000	0,0033	189,75	81,09		
9	7,819	8,012	0,2000	0,0053	99,83	20,02		
	7,824	7,599	0,2000	0,0026	105,58	29,31		
10	13,92	14,07	0,2000	0,0064	202,19	68,65		
	15,28	14,80	0,2000	0,0064	200,34	70,77		
11	8,357	8,137	0,2000	0,0063	81,07	17,89		
	7,663	7,956	0,2000	0,0062	100,58	30,53		
12	13,50	13,01	0,2000	0,0063	190,66	66,00		
	13,62	13,82	0,2000	0,0031	195,58	85,63		
13	7,878	8,087	0,4000	0,0063	103,92	19,49		
	7,879	8,027	0,4000	0,0063	86,10	20,07		
14	13,98	14,26	0,4000	0,0064	191,03	65,95		
	14,64	14,64	0,4000	0,0032	191,87	62,94		
15	8,294	7,774	0,4000	0,0184	97,25	22,07		
	7,315	7,169	0,4000	0,0061	107,24	32,80		
16	14,37	13,89	0,4000	0,0065	205,81	67,44		
	13,33	13,18	0,4000	0,0062	188,74	67,09		

Tabela B6 – Valores de COT (mg L^{-1}) para lâmpadas UV de diferentes potências.

Lâmpada	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
80 W	37,17	34,26	29,22	27,18	24,41	20,28	15,69	12,71
	36,51	32,92	30,09	27,59	24,06	17,61	14,81	11,92
125 W	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146

Tabela B7 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes processos.

Processos	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
UV	36,71	35,59	35,32	35,76	35,21	33,07	31,66	26,24
	37,26	36,03	36,22	35,98	35,67	34,23	33,01	27,78
TiO_2/UV	37,55	34,16	30,68	28,74	25,61	17,50	12,51	8,580
	36,90	32,62	29,64	29,41	25,20	19,45	13,06	10,28
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	37,11	35,07	33,79	32,01	28,34	21,64	16,42	13,70
	36,41	34,81	33,88	31,82	28,03	20,37	14,67	12,12
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146

Tabela B8 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes processos.

Processo	Tempo (min)			
	NT		DQO	
	0	360	0	360
UV	7,140	6,325	103,66	92,64
	7,194	6,424	87,27	73,39
TiO_2/UV	7,544	7,553	104,52	12,36
	6,427	6,998	104,74	17,37
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	7,261	7,704	107,92	29,21
	7,212	7,629	100,94	30,29
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	6,651	7,426	90,55	13,39
	7,189	7,667	91,07	12,45

Tabela B9 – Valores de concentração de H_2O_2 residual para diferentes processos.

Processo	Tempo (min)				
	0	20	60	180	360
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	0,2088	0,1657	0,1297	0,0598	0,0147
	0,1995	0,1741	0,1366	0,0661	0,0146
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	0,2040	0,1461	0,0894	0,0038	0,0037
	0,2061	0,1485	0,1088	0,0036	0,0037

Tabela B10 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes concentrações iniciais de PVP.

[PVP] (g L^{-1})	Tempo (min)									
	0	20	40	60	100	180	270	360		
0,05	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356		
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146		
0,10	67,53	62,24	56,01	49,13	45,08	31,72	27,83	22,24		
	66,31	58,62	55,42	53,67	-	35,84	27,96	21,83		
0,15	108,4	100,7	96,40	93,64	86,40	71,42	56,22	48,45		
	107,5	98,54	96,76	89,16	81,58	62,99	48,11	45,65		
0,20	149,8	136,8	133,8	129,5	120,8	99,19	75,58	-		
	147,3	137,7	-	125,3	117,4	106,5	83,73	69,07		
0,25	188,0	180,1	173,9	168,8	161,2	142,8	114,9	98,15		
	190,5	180,7	173,4	164,4	161,4	127,9	104,4	92,90		

Tabela B11 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes dosagens de TiO_2 .

[TiO_2] (g L^{-1})	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
0,125	36,28	30,64	27,31	24,24	17,43	11,32	8,291	7,237
	37,81	34,28	31,33	27,65	21,98	14,12	10,99	8,114
0,25	37,59	33,01	31,35	26,26	19,50	12,28	8,068	6,952
	36,91	30,74	28,13	24,92	18,58	12,87	9,721	7,845
0,5	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146
1,0	36,61	31,45	29,07	25,17	20,90	15,57	11,14	10,07
	34,34	29,64	-	23,76	19,63	15,22	10,77	8,827
1,5	37,83	30,74	27,94	25,24	21,03	14,87	11,83	9,719
	38,10	32,04	27,09	23,49	21,35	16,19	12,75	9,624

Tabela B12 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes concentrações de H_2O_2 .

[H_2O_2] (g L^{-1})	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
0,1	37,13	30,05	28,02	24,43	19,13	-	8,661	6,846
	37,35	-	26,00	23,32	18,85	12,19	6,466	5,967
0,2	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146
0,4	36,85	29,26	26,06	23,69	16,95	10,92	8,033	6,879
	36,43	31,10	25,82	24,52	18,20	12,79	9,271	7,481
0,8	36,86	32,94	25,50	22,55	17,47	14,39	9,611	7,940
	36,66	30,88	27,50	23,59	20,13	13,81	-	7,869

Tabela B13 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes valores de pH inicial.

pH	Tempo (min)									
	0	20	40	60	100	180	270	360		
3,0	35,99	30,79	27,64	24,03	18,28	12,43	7,788	4,582		
	36,09	31,61	27,35	23,74	19,39	12,83	6,286	2,925		
4,0	36,57	31,93	26,99	24,03	17,39	10,21	7,494	5,625		
	36,28	32,63	27,57	24,23	17,06	12,61	7,859	5,957		
5,5	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356		
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146		
7,0	35,36	32,65	26,81	23,29	17,47	11,45	10,70	6,932		
	36,68	31,03	28,56	24,82	17,31	12,28	8,101	6,605		
8,5	35,87	31,04	27,14	24,27	-	13,58	11,18	8,160		
	36,72	31,98	26,22	23,63	17,66	11,15	9,387	7,535		
10,0	36,48	-	36,42	36,04	33,34	28,48	-	17,43		
	35,54	-	33,24	31,95	30,80	27,71	21,51	17,05		

Tabela B14 – Valores de NT (mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 residual (g L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes concentrações iniciais de PVP.

[PVP] (g L^{-1})	Tempo (min)							
	0		360		0		360	
	NT		H_2O_2 Residual		DQO			
0,05	6,651	7,426	0,2040	0,0037	90,55	13,39		
	7,189	7,667	0,2061	0,0037	91,07	12,45		
0,10	13,19	13,39	0,2069	0,0037	170,85	46,72		
	12,01	12,26	0,1981	0,0038	170,96	29,21		
0,15	18,43	17,68	0,2078	0,0038	258,91	62,89		
	17,74	18,22	0,1936	0,0035	293,92	87,06		
0,20	26,81	22,96	0,1828	0,0037	379,94	174,96		
	24,65	22,84	0,2013	0,0038	347,46	155,01		
0,25	32,75	27,40	0,1944	0,0113	384,66	221,23		
	34,80	25,62	0,1953	0,0076	411,90	245,76		

Tabela B15 – Valores de NT (mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 residual (g L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes dosagens de TiO_2 .

[TiO_2] (g L^{-1})	Tempo (min)							
	0		360		0		360	
	NT		H_2O_2 Residual		DQO			
0,125	6,112	7,049	0,1985	0,0037	104,63	19,68		
	6,395	6,978	0,1814	0,0035	101,05	20,97		
0,25	7,283	7,426	0,1992	0,0037	105,69	11,81		
	6,112	6,972	0,1998	0,0036	99,50	11,35		
0,5	6,651	7,426	0,2040	0,0037	90,55	13,39		
	7,189	7,667	0,2061	0,0037	91,07	12,45		
1,0	5,994	6,593	0,1791	0,0036	101,91	14,14		
	6,097	7,331	0,1892	0,0036	101,66	18,76		
1,5	7,222	7,088	0,2020	0,0038	113,79	20,08		
	7,500	6,538	0,1969	0,0037	114,61	28,94		

Tabela B16 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes concentrações de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (g L^{-1})	Tempo (min)			
	NT		DQO	
	0	360	0	360
0,1	7,241	6,453	92,24	9,72
	7,507	6,404	94,59	15,38
0,2	6,651	7,426	90,55	13,39
	7,189	7,667	91,07	12,45
0,4	7,394	7,847	89,25	8,98
	6,201	7,475	105,40	8,74
0,8	7,275	6,127	96,73	7,32
	6,150	7,070	96,82	10,25

Tabela B17 – Valores de concentração de H_2O_2 residual (g L^{-1}) para diferentes concentrações de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (g L^{-1})	Tempo (min)				
	0	20	60	180	360
0,1	0,1090	0,0685	0,0415	0,0036	0,0038
	0,0978	0,0695	0,0302	0,0038	0,0037
0,2	0,2040	0,1461	0,0894	0,0038	0,0037
	0,2061	0,1485	0,1088	0,0036	0,0037
0,4	0,3746	0,3356	0,2347	0,0037	0,0075
	0,3965	0,3459	0,2722	0,0036	0,0037
0,8	0,7890	0,6954	0,5192	0,1175	0,0038
	0,7910	0,7014	0,5727	0,1501	0,0038

Tabela B18 – Valores de NT (mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 residual (g L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes valores de pH inicial.

pH	Tempo (min)					
	NT		H_2O_2 Residual		DQO	
	0	360	0	360	0	360
3,0	6,144	7,569	0,2080	0,0038	93,59	7,62
	6,838	8,548	0,2016	0,0038	98,27	3,81
4,0	7,085	7,112	0,1970	0,0037	98,71	10,18
	6,768	7,657	0,1984	0,0037	101,69	6,22
5,5	6,651	7,426	0,2040	0,0037	90,55	13,39
	7,189	7,667	0,2061	0,0037	91,07	12,45
7,0	6,039	6,489	0,2065	0,0038	93,63	12,22
	6,444	7,772	0,2146	0,0038	104,62	20,36
8,5	6,480	8,165	0,2244	0,0038	98,11	11,19
	6,237	6,967	0,2054	0,0038	98,52	-
10,0	7,552	7,486	0,2028	0,0038	94,14	23,41
	6,490	7,192	0,2011	0,0037	103,70	26,61

Tabela B19 – Valores de COT (mg L^{-1}) para a adição de H_2O_2 em dose única e dose dupla.

Adição de H_2O_2	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
Dose única	34,05	28,28	23,96	22,14	16,14	10,50	8,609	6,356
	36,63	31,66	26,86	22,46	16,34	10,34	-	7,146
Dose dupla	35,73	31,17	-	23,18	21,05	14,39	12,10	8,408
	36,74	32,79	28,01	23,70	18,78	11,71	11,02	8,540

Tabela B20 – Valores de NT (mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 residual (g L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para a adição de H_2O_2 em dose única e dose dupla.

Adição de H_2O_2	Tempo (min)							
	0		360		0		360	
	NT		H_2O_2 Residual		DQO			
Dose única	6,651	7,426	0,2040	0,0037	90,55	13,39		
	7,189	7,667	0,2061	0,0037	91,07	12,45		
Dose dupla	6,598	7,162	0,0977	0,0036	94,51	13,52		
	6,197	7,698	-	-	95,57	10,38		

Tabela B21 – Valores de concentração de compostos nitrogenados após 6 horas de reação pelo processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Compostos Nitrogenados	Concentrações (mg L^{-1})	
Nitrogênio Total	6,745	7,843
N-NH_4^+	2,1	3,1
N-NO_3^-	0,5	0,4
N-NO_2^-	0,016	0,014

Tabela B22 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes processos.

Processos	Tempo (min)							
	0	20	40	60	100	180	270	360
O ₃	36,46	35,40	35,68	35,42	35,52	35,74	-	36,22
	38,00	-	37,56	37,69	-	37,42	37,98	-
O ₃ /UV	36,38	32,89	31,60	22,51	11,10	4,909	1,999	0,821
	37,95	34,28	29,78	25,10	13,82	6,545	3,887	2,143
TiO ₂ /UV	37,55	34,16	30,68	28,74	25,61	17,50	12,51	8,580
	36,90	32,62	29,64	29,41	25,20	19,45	13,06	10,28
TiO ₂ /O ₃	35,83	22,31	19,77	20,46	27,52	26,59	26,90	25,02
	35,32	21,23	22,49	22,87	27,83	28,42	28,01	25,94
TiO ₂ /O ₃ /UV	36,36	20,01	5,672	3,264	2,735	2,196	2,416	1,477
	35,69	21,72	5,686	3,766	3,691	2,181	1,714	1,466

Tabela B23 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes processos.

Processos	Tempo (min)			
	0	360	0	360
	NT		DQO	
O ₃	6,371	6,448	107,87	-
	6,189	6,865	100,78	64,36
O ₃ /UV	6,184	7,755	110,28	18,61
	7,067	6,884	105,39	24,95
TiO ₂ /UV	7,544	7,553	104,52	12,36
	6,427	6,998	104,74	17,37
TiO ₂ /O ₃	7,442	5,130	94,76	30,37
	6,779	6,205	90,69	32,83
TiO ₂ /O ₃ /UV	7,135	7,231	87,25	2,89
	6,732	6,867	97,23	-

Tabela B24 – Valores de COT (mg L^{-1}) para o processo O₃/UV sem filtração e com filtração em membrana.

Processo	Tempo (min)						
	0	20	40	60	100		
Sem	36,38	32,89	31,60	22,51	11,10		
Filtração	37,95	34,28	29,78	25,10	13,82		
	0	10	20	30	40	60	100
Com	36,98	28,73	31,15	32,49	31,84	24,54	14,37
Filtração	37,13	30,39	31,22	32,69	30,50	25,47	11,46

Tabela B25 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes vazões de entrada de gás.

Vazão de Entrada de O_3/O_2 (L min^{-1})	Tempo (min)							
	0	10	20	30	45	60	90	120
1	36,31	19,50	22,13	17,24	8,841	3,521	3,150	2,542
	35,49	19,77	23,90	16,71	6,835	3,097	2,550	0,985
2	35,14	24,14	22,12	14,49	6,159	4,435	3,573	3,130
	36,65	26,12	24,60	16,64	8,604	5,244	3,669	2,342
4	36,61	23,13	19,33	12,51	4,890	3,342	2,269	2,139
	36,55	23,08	19,83	13,87	6,907	3,215	2,234	1,457
6	36,73	19,74	-	14,00	6,383	4,177	3,764	2,068
	35,98	19,09	19,30	13,21	6,831	4,147	3,844	2,200

Tabela B26 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes dosagens de TiO_2 .

	Tempo (min)							
	0	10	20	30	45	60	90	120
0,25	36,30	27,14	25,61	20,57	10,89	5,128	2,969	1,454
	37,01	26,61	26,28	20,16	11,78	6,576	4,711	1,330
0,5	36,31	19,50	22,13	17,24	8,841	3,521	3,150	2,542
	35,49	19,77	23,90	16,71	6,835	3,097	2,550	0,985
1,0	36,49	18,76	19,37	13,43	5,112	3,354	3,424	2,140
	35,73	17,63	21,09	14,70	6,396	3,331	3,134	1,762
1,5	35,65	15,99	21,76	14,83	5,290	3,410	2,827	1,910
	35,04	16,50	19,35	12,62	3,848	2,760	2,759	1,814
2,0	36,47	11,90	17,38	10,33	3,470	1,831	1,773	0,954
	35,22	12,77	15,92	10,46	3,965	2,716	2,311	1,664

Tabela B27 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes concentrações iniciais de PVP.

[PVP] (g L^{-1})	Tempo (min)							
	0	10	20	30	45	60	90	120
0,025	17,68	12,17	5,920	2,961	1,598	1,599	1,498	1,635
	18,71	11,72	6,319	3,056	1,595	2,013	1,884	1,011
0,05	36,31	19,50	22,13	17,24	8,841	3,521	3,150	2,542
	35,49	19,77	23,90	16,71	6,835	3,097	2,550	0,985
0,10	66,64	31,92	29,02	47,13	39,98	30,01	11,88	4,210
	66,12	34,59	28,78	45,44	40,12	30,21	12,13	3,445
0,15	107,96	51,61	50,51	57,50	81,58	71,04	48,62	28,59
	108,41	54,24	53,23	57,24	83,73	72,36	46,24	24,74
0,20	145,2	75,49	72,83	64,94	81,60	103,4	77,45	56,15
	147,1	77,69	61,98	62,77	82,19	101,7	78,15	54,15

Tabela B28 – Valores de COT (mg L^{-1}) para diferentes valores de pH inicial.

pH	Tempo (min)									
	0	10	20	30	45	60	90	120		
3,0	36,77	19,15	23,53	17,85	6,678	1,974	1,102	1,012		
	35,98	20,26	23,85	16,66	7,372	1,874	1,402	0,917		
4,0	37,19	19,60	22,14	16,27	8,269	3,064	3,358	1,826		
	-	-	-	-	-	-	-	-		
5,5	36,31	19,50	22,13	17,24	8,841	3,521	3,150	2,542		
	35,49	19,77	23,90	16,71	6,835	3,097	2,550	0,985		
7,0	36,88	24,21	23,93	16,97	9,183	3,306	1,934	1,444		
	35,76	26,14	24,10	18,46	9,778	3,534	1,693	1,467		
10,0	36,80	25,04	21,71	18,46	9,197	5,470	5,451	2,940		
	36,51	28,74	23,46	16,02	7,565	6,781	5,469	4,514		
12,0	37,14	31,85	31,19	29,66	24,11	22,42	17,23	14,13		
	36,62	31,48	28,58	27,21	25,96	21,39	18,69	14,03		

Tabela B29 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes vazões de entrada de gás.

Vazão de Entrada de O_3/O_2 (L min^{-1})	Tempo (min)			
	0		120	
	NT		DQO	
1	6,192	8,035	95,83	4,68
	6,980	7,536	95,49	2,54
2	6,971	7,644	87,96	6,51
	6,881	6,514	95,57	10,38
4	7,490	6,381	95,58	11,54
	6,922	5,769	110,13	6,98
6	6,623	6,781	106,09	3,65
	6,890	6,557	94,29	5,00

Tabela B30 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes dosagens de TiO_2 .

$[\text{TiO}_2]$ (g L^{-1})	Tempo (min)			
	0		120	
	NT		DQO	
0,25	6,967	7,080	95,98	12,01
	6,709	6,680	92,64	5,90
0,5	6,192	8,035	95,83	4,68
	6,980	7,536	95,49	2,54
1,0	6,348	6,042	97,08	7,25
	6,436	6,828	91,43	5,86
1,5	6,350	6,918	103,33	12,38
	6,020	6,946	97,16	6,01
2,0	6,419	6,583	96,76	9,10
	7,023	7,092	98,90	11,89

Tabela B31 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes concentrações iniciais de PVP.

[PVP] (g L^{-1})	Tempo (min)			
	NT		DQO	
	0	120	0	120
0,025	3,668	3,249	48,74	5,29
	3,512	3,045	53,63	-
0,05	6,192	8,035	95,83	4,68
	6,980	7,536	95,49	2,54
0,10	12,56	12,03	182,41	10,53
	13,01	12,32	189,64	5,57
0,15	17,12	15,63	290,35	23,27
	17,34	15,40	290,92	20,87
0,20	24,67	20,77	420,62	77,14
	23,12	20,01	382,84	84,27

Tabela B32 – Valores de NT (mg L^{-1}) e DQO (mg L^{-1}) para diferentes valores de pH inicial.

pH	Tempo (min)			
	NT		DQO	
	0	120	0	120
3,0	6,344	5,612	102,24	8,41
	6,189	5,629	99,90	5,21
4,0	6,758	6,536	107,65	6,81
	-	-	104,80	4,01
5,5	6,192	8,035	95,83	4,68
	6,980	7,536	95,49	2,54
7,0	6,261	5,934	104,15	8,24
	6,748	6,233	92,02	3,27
10,0	6,567	6,591	108,05	5,08
	6,998	6,106	108,14	9,50
12,0	6,206	5,609	89,78	9,06
	6,506	5,786	105,42	10,29

Tabela B33 – Valores de concentração de compostos nitrogenados após 2 horas de reação pelo processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

Compostos Nitrogenados	Concentrações (mg L⁻¹)	
Nitrogênio Total	7,125	6,819
N-NH ₄ ⁺	2,7	3,1
N-NO ₃ ⁻	3,2	3,0
N-NO ₂ ⁻	0,012	0,012