BÁRBARA CELIDÔNIO MACHADO BETTI

**ESTUDO DO CATALISADOR Ag_3PO_4 PARA PROCESSO DE
FOTODEGRADAÇÃO EM REATORES SOLARES**

**São Paulo
2013**

BÁRBARA CELIDÔNIO MACHADO BETTI

**ESTUDO DO CATALISADOR Ag_3PO_4 PARA PROCESSO DE
FOTODEGRADAÇÃO EM REATORES SOLARES**

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Química.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. dr. Roberto Guardani

**São Paulo
2013**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 14 de junho de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Betti, Barbara Celidônio Machado

Estudo do catalisador Ag_3PO_4 para processo de fotodegradação em reatores solares / B.C.M. Betti. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

80 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

**1.Catalisadores 2.Reatores químicos 3.Reatores solares
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Jairo e Grace, pessoas essenciais em minha vida que souberam valorizar a importância da educação. Aos meus irmãos Pedro Felipe e Renata por serem tão especiais. Aos sobrinhos Débora Lys, Eduarda Maria e João Pedro que tanto amo. Ao meu marido Brenno por todo apoio, incentivo e principalmente pela paciência... Sem vocês nada teria sentido - Amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Guardani, pela oportunidade, incentivo e contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

Ao amigo Dr. Thiago Lewis Reis Hower pelas valiosas orientações, discussões e informações cedidas.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira e Prof. Dr. Renato Sanches Freire pelos ensinamentos transmitidos e apoio material. Aos meus amigos do CESQ-LSCP, Meriellen, Maria Anita, Kátia, Rodrigo, Jahn, Paula, Lidiane, Renata, Mariana, Talita, Arlen, Cristhiane pelo companheirismo e contribuição em todos os momentos.

Aos meus amigos do GPQVA, Andressa, Rafael, Beatriz, Georgia, Raquel, Mariana, Luciana, Tatiana e Luiz que fazem do ambiente de trabalho um lugar agradável.

Aos meus familiares e amigos pessoais que me acompanham e me oferecem seu apoio.

Aos meus pais, Jairo e Grace, que me ensinaram o valor do conhecimento e da educação e ao meu marido Brenno que me incentivou de todas as formas para que eu pudesse alcançar os meus objetivos.

A minha sogra Aurora de Lourdes pela presença e pelo exemplo de força.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

A Pró-Reitoria de pesquisa da USP e FAPESP pelo apoio financeiro. Muito obrigada!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	3
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO.....	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	11
1-INTRODUÇÃO	14
2- OBJETIVOS	15
2.1- Etapas do trabalho.....	15
2.1.1- Síntese e caracterização dos catalisadores	15
2.1.2- Degradação com iluminação artificial	15
2.1.3- Degradação com luz solar	15
3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1- Processos Oxidativos Avançados	16
3.2- Fotocatálise Heterogênea	17
3.2.1- Influência de parâmetros no processo	19
3.2.1.1- Oxigênio.....	19
3.2.1.2- Massa de catalisador.....	19
3.2.1.3- Concentração inicial do poluente.....	20
3.2.1.4- Temperatura.....	20
3.3- Poluente Fenol	20
3.4- Catalisadores.....	23
3.4.1- Catalisadores com atividade na região da luz visível	24
3.5- Radiação Solar.....	27
3.6- Reator de CPC	29
4- MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1- Reagentes.....	34
4.2- Preparação dos Catalisadores.....	34
4.3- Caracterização dos Catalisadores	35
4.3.1- Determinação da área superficial	35
4.3.2- Análise térmica	36
4.3.3- Refletância Difusa	37
4.3.4- Difração de raios X.....	37
4.3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura	37
4.4- Degradação do poluente	38

4.4.1– Reator com luz artificial	38
4.4.2- Reator solar	40
4.4.2.1- Medidas de oxigênio dissolvido	42
4.4.2.2- Medidas de radiação solar.....	43
4.5- Controle analítico ao longo da degradação	44
4.5.1- Concentração de fenol.....	44
4.5.2- TOC do poluente	44
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1- Caracterização do Ag_3PO_4	46
5.2- Degradação com luz artificial	54
5.3- Degradação com luz solar	66
6- CONCLUSÕES	73
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos eventos que ocorrem no fotocatalisador (Serpone, 1997). 17	
Figura 2- Proposta de mecanismo de reação de oxidação do fenol por oxigênio molecular (Devlin e Harris, 1984).....	22
Figura 3- Potencial das bandas de valência e de condução dos semicondutores. ...	23
Figura 4: Espectro terrestre e extraterrestre da irradiância solar direta. As áreas pontilhada indicam a absorção devido aos constituintes atmosféricos, principalmente, H_2O , CO_2 e O_3 . (Goswami et al, 1999).	28
Figura 5- Geometria do perfil do CPC (Alfano et al, 2000).....	30
Figura 6 - Geometria de um coletor de CPC. (Galvez, 2003).....	31
Figura 7 - Projeto do reator de CPC. $A = 91,7\text{mm}$; $L = 37,5\text{mm}$; $r = 14,6\text{mm}$; $e = 1,4\text{mm}$; $\text{FC} = 1$. (Ribeiro, 2009).....	32
Figura 8 - Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, de xenônio e da luz solar.....	38
Figura 9- Espectro de emissão da lâmpada de xenônio coletado em diferentes datas.	39
Figura 10 – Imagem do reator de fotocatalise heterogênea.....	40
Figura 11 – Esquema do equipamento.	41
Figura 12 – Imagem do reator de CPC de fotocatalise heterogênea.	42
Figura 13 - Imagem do piranômetro (Kipp & Zonen, modelo CMP3).	43

Figura 14 – Espectrorradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02).	44
Figura 15 - Análise térmica (TG) do catalisador de Ag_3PO_4 .	46
Figura 16- Refletância Difusa das amostras de TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 (Rot 10, 20, 40, 60).	47
Figura 17 - Isoterma de sorção de nitrogênio da amostra de Ag_3PO_4 Rot 60.	48
Figura 18 - Difrátogramas do Ag_3PO_4 e depois de exposição à irradiação em solução.	49
Figura 19 - Espectros Raman do Ag_3PO_4 com diferentes rotações da bomba peristáltica na adição do Na_3PO_4 na síntese do catalisador.	50
Figura 20 - Espectro Raman do catalisador de Ag_3PO_4 antes (Ag_3PO_4) e depois (Ag_3PO_4 _FT) de exposto à irradiação em solução aquosa.	51
Figura 21- Micrografias do Ag_3PO_4 rot 10, Ag_3PO_4 rot 20, Ag_3PO_4 rot 40 e Ag_3PO_4 rot 60. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	52
Figura 22 - Distribuição do tamanhos de partículas da amostra Ag_3PO_4 medida por difração de laser.	53
Figura 23 - Micrografia da amostra de Ag_3PO_4 , obtida por microscopia eletrônica de varredura, com indicação dos tamanhos de algumas partículas.	54
Figura 24 - Resultados Resultados da degradação fotocatalítica do fenol sem catalisador (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L ⁻¹ e sistema com oxigenação).	55
Figura 25 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 como catalisador, sem irradiação ([fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; volume do reator= 320 mL, massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).	55
Figura 26 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 (lâmpada= xenônio; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).	56
Figura 27 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 (lâmpada= xenônio; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).	57
Figura 28 - Resultados Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 P25 (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).	57
Figura 29 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 P25 (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).	58

Figura 30 - Resultados de HPLC da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 e TiO_2 P25 como catalisador (lâmpada= xenônio; $[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).....	59
Figura 31 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 e TiO_2 P25 como catalisador ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).....	59
Figura 32 - Resultados de oxigênio dissolvido em solução aquosa na ausência e presença de radiação e na presença de TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 Rot 60 com radiação. (sem lâmpada e com lâmpada de xenônio; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).....	60
Figura 33 - Resultados de oxigênio dissolvido na degradação do fenol na presença de TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 Rot 60 com iluminação. (lâmpada=xenônio; $[\text{fenol}]=0,5\text{mgL}^{-1}$; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).....	61
Figura 34 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 Rot 60 como catalisador ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).	62
Figura 35 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 e TiO_2 P25 como catalisador ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).....	63
Figura 36 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando catalisador Ag_3PO_4 Rot 60 (lâmpada = xenônio; $[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g).....	63
Figura 37 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 e TiO_2 P25 como catalisador ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g).....	64
Figura 38 -Resultados da degradação fotocatalítica do fenol reutilizando o catalisador Ag_3PO_4 - rot 60 em 5 experimentos (lâmpada= xenônio; volume do reator= 30 mL; massa de cat= 30 mg $[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e sistema sem oxigenação).	65
Figura 39 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol na ausência de catalisador no reator solar de CPC e dados de irradiância ao longo do tempo de	

reação. (data: 30/10/12; [fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; volume do reator= 7 L; e sistema sem oxigenação).....	66
Figura 40 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador Ag ₃ PO ₄ Rot 60 no reator solar de CPC em diferentes vazões ([fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; volume do reator= 7 L; massa de cat= 3,5 g e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com vazão 6 L min ⁻¹ . (C) Irradiância ao longo da reação com vazão 10 L min ⁻¹ . (D) Irradiância ao longo da reação com vazão 6/10 L min ⁻¹	68
Figura 41 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador Ag ₃ PO ₄ Rot 60 no reator solar de CPC em diferentes concentrações ([fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; volume do reator= 7 L; e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com 0,1 g L ⁻¹ de catalisador. (C) Irradiância ao longo da reação com 0,5 g L ⁻¹ de catalisador	69
Figura 42 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador TiO ₂ P25 no reator solar de CPC em diferentes vazões ([fenol] = 50 mg L ⁻¹ ; volume do reator= 7 L; massa do cat= 3,5 g e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com vazão 6 L min ⁻¹ . (C) Irradiância ao longo da reação com 10 L min ⁻¹	70
Figura 43 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador TiO ₂ P25 e Ag ₃ PO ₄ Rot 60 no reator solar de CPC (vazão = 10 L min ⁻¹ ;[fenol] = 50 mg L ⁻¹ e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com Ag ₃ PO ₄ . (C) Irradiância ao longo da reação com TiO ₂ P25.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de processos oxidativos avançados	17
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas do fenol (Busca et al, 2008).	20
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do TiO ₂ P25. (Evonik Industrie, Aeroxide® TiO ₂ P25).....	24
Tabela 4 - Reagentes	34
Tabela 5 - Área superficial específica do Ag ₃ PO ₄ com diferentes rotações da bomba peristáltica na adição do Na ₃ PO ₄ na síntese do catalisador.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POA	Processos Oxidativos Avançados
TOC	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
CI	Carbono inorgânico
FC	Fator de concentração
PTC	Coletor parabólico em formato calha
CPC	Coletor parabólico composto
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução

LISTA DE SÍMBOLOS

·OH	Radical hidroxila
h ⁺	Vacância na banda de valência
e ⁻	Excesso de elétron na banda de condução
E _g	<i>Band gap</i>

RESUMO

Os reservatórios de águas, tais como rios e lagos são de extrema importância a manutenção da vida através do fornecimento de água para as necessidades básicas dos seres humanos. Além disso, também servem como destino final dos subprodutos das atividades humanas através dos efluentes domésticos e industriais. Em razão de possuírem duas funções opostas é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de minimizar o impacto poluidor dos subprodutos das atividades humanas. O tratamento por processos convencionais nem sempre é eficiente, por isso os processos oxidativos avançados tem sido o foco de vários estudos. Dentro desses processos a fotocatalise heterogênea tem se destacado.

Esta dissertação de mestrado descreve a avaliação do Ag_3PO_4 como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea visando à degradação do poluente modelo fenol. O trabalho avaliou primeiramente o material na degradação do fenol em presença de uma fonte de irradiação artificial de xenônio. Na ausência de oxigenação do sistema, houve uma melhora na taxa média de degradação utilizando o catalisador Ag_3PO_4 comparado ao TiO_2 P25. Com 120 minutos de reação pode ser observada a degradação total do fenol utilizando o catalisador Ag_3PO_4 , enquanto, utilizando o TiO_2 P25, foi possível observar menos de 30% de degradação no mesmo tempo.

Além dos testes com luz artificial, foram feitos testes utilizando um reator solar do tipo CPC para comparar os resultados. Considerando algumas dificuldades encontradas foi possível obter resultados satisfatórios em relação à utilização do Ag_3PO_4 em fotorreatores solares. Para obter melhores resultados comparativos seria necessário modificações no sistema utilizado, como o aumento na vazão, para tentar utilizar efetivamente toda a massa de catalisador, pois no sistema utilizado ocorre sedimentação de parte da massa utilizada.

Os resultados foram positivos indicando a possibilidade de ativar o catalisador Ag_3PO_4 com radiação solar, o que indica um caminho importante no desenvolvimento de tecnologia para processos de fotodegradação catalítica em reatores solares.

ABSTRACT

Water reservoirs, such as rivers and lakes are extremely important to maintain life through the provision of water for basic needs of human beings. Moreover, they also serve as the final destination of the byproducts of human activities such as domestic and industrial effluents. Since they have opposite functions it is necessary to develop technologies capable of minimizing the pollution impacts of the byproducts of human activities. Since the treatment of waste waters by conventional processes is not always effective, advanced oxidation processes have been the focus of several studies. Among these processes, heterogeneous photocatalysis has found an outstanding role.

This study aims at an evaluation of Ag_3PO_4 as a catalyst in the heterogeneous photocatalysis to degrade phenol dissolved in water. Phenol-in-water solutions has been adopted as a model contaminant in this study. The performance of the catalyst was evaluated using a xenon lamp as the source of artificial irradiation. In the absence of oxygenation, total degradation of phenol was observed in 120 minutes of reaction using the Ag_3PO_4 catalyst, while only 30% of the initially contained phenol was degraded when the conventional TiO_2 P25 catalyst was used.

Tests were also carried out in a solar reactor with CPC type collectors. These tests indicated that the Ag_3PO_4 catalyst can be a feasible alternative to conventional catalysts. The tests also indicated the need for further development of the catalyst production process, in order to generate smaller particles, with less tendency to settle down, and with larger specific surface area,

The results were positive indicating the possibility of activating the catalyst Ag_3PO_4 with solar radiation, which indicates an important pathway in the development of technology for catalytic photodegradation in solar reactors.

1-INTRODUÇÃO

As mudanças no meio ambiente podem ser observadas pelos seres humanos através das catástrofes climáticas. O progresso tecnológico aliado ao crescimento populacional intensifica a degradação do meio ambiente. Um dos tópicos de preocupação global envolve os sistemas aquáticos que foram um dos componentes ambientais que mais sofreram danos nos últimos tempos. Isso se deve ao fato dos nossos reservatórios de águas possuírem papéis antagônicos, servindo tanto para o fornecimento de água para as necessidades humanas, tornando-se indispensáveis a vida, como também para recebimento dos subprodutos gerados por atividades dos seres humanos. Um destaque pode ser dado à poluição causada pelas indústrias, que envolve substâncias não biodegradáveis e de elevada toxicidade, o que faz com que os tratamentos biológicos sejam ineficientes. Tornou-se então necessário o desenvolvimento de processos capazes de degradar os compostos recalcitrantes aos processos convencionais. Entre os novos processos de descontaminação ambiental, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais eficazes no tratamento de compostos orgânicos. Os POA estão baseados na formação de radicais hidroxila por diferentes processos (Gogate P.; 2004). Entre estes, podemos citar a fotocatalise heterogênea, que utiliza um semicondutor para gerar os radicais hidroxila através da sua fotoativação. As aplicações ambientais mais comuns utilizam o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2), pois ele apresenta elevada estabilidade química, insolubilidade em água, baixa toxicidade e baixo custo (Chatterjee D.; 2004). Apesar do alto potencial de degradação do processo TiO_2/UV para poluentes persistentes, quando o TiO_2 é ativado com radiação solar ocorre uma queda desse potencial devido à quantidade efetiva de radiação UV que atinge a crosta terrestre. Essa quantidade de radiação UV não mantém a mesma eficiência fotocatalítica observada em sistemas com radiação artificial, porém a elaboração de sistemas artificiais envolve dificuldades no projeto do reator e um alto gasto energético com as fontes artificiais de radiação, tornando a aplicação desse catalisador limitada. Torna-se então necessário o estudo e o desenvolvimento de fotocatalisadores mais ativos na região da luz visível.

2- OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver catalisadores para processo de fotocatalise heterogênea em reatores solares.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar catalisadores que possuam melhor atividade na região visível;
- Caracterizar esses catalisadores, a fim de se obterem informações estruturais e morfológicas;
- Verificar o desempenho desses catalisadores em processos de fotocatalise heterogênea com luz artificial com espectro de emissão semelhante ao da luz solar;
- Testar a utilização do catalisador com a maior eficácia no processo com radiação solar utilizando um reator do tipo CPC.

2.1- Etapas do trabalho

2.1.1- Síntese e caracterização dos catalisadores

Com base em consulta à literatura e em estudos prévios foram sintetizados diferentes tipos de catalisadores, com características que possibilitavam a atividade desse material na região da luz visível.

Os materiais foram caracterizados por técnicas de isotermas de sorção de N₂, espectroscopia de absorção de UV-Vis, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, entre outras.

2.1.2- Degradação com iluminação artificial

Como poluente modelo, optou-se por utilizar soluções aquosas de fenol na avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais, pois já existem muitos estudos relacionados a esse contaminante, facilitando a comparação de resultados. Para simular a radiação solar foi utilizada uma fonte de xenônio de 35W com espectro de emissão que se aproxima do espectro de emissão da radiação solar.

2.1.3- Degradação com luz solar

Utilização de um reator do tipo CPC para testes com o catalisador de melhor eficiência empregando, radiação solar natural.

3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam-se na geração de espécies radicalares, principalmente os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), em quantidade suficiente para oxidar as substâncias químicas presentes em efluentes (W.H. Glaze, J. Kang, D. H. Chapin, 1987).

Os radicais hidroxila possuem grande capacidade de oxidação devido ao seu elevado potencial padrão de redução ($E^0=2,8\text{ V}$), ao seu curto tempo de meia-vida e por ser uma espécie não seletiva (Oppenlander, 2003). Devido ao seu alto potencial de redução, esse radical é capaz de oxidar alguns compostos orgânicos com constantes de velocidades da ordem de 10^6 a $10^9\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (Andreozzi et al, 1999).

O principal mecanismo de reação dos radicais hidroxila é a abstração de hidrogênio, representada pela equação 1. A adição eletrofílica, representada pela equação 2, é também uma provável via de ataque dos radicais hidroxila aos compostos orgânicos. A transferência de elétron, representada pela equação 3, é a via de ataque menos favorável devido à energia envolvida na geração do íon hidroxila hidratado (O.Legrini, E.Oliveiros, A.M. Braun, 1993).

Os POA oferecem diferentes formas de geração desses radicais, podendo ser sistemas homogêneos e heterogêneos e utilizar ou não a radiação. Existem diversos estudos sobre esses diferentes processos de produção de radicais hidroxilas, que permitem um melhor desempenho para o tratamento de cada poluente específico, reforçando assim a versatilidade dos POA. A Tabela 1 apresenta exemplos de POA (Huang et al, 1993).

Tabela 1 - Exemplos de processos oxidativos avançados

Com Irradiação	Sem irradiação
O ₃ /ULTRAVIOLETA(UV)	
H ₂ O ₂ / UV	
FEIXE DE ELÉTRONS	O ₃ /H ₂ O ₂
ULTRA-SOM (US)	O ₃ /HO ⁻
H ₂ O ₂ / US	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
UV/US	
TiO ₂ /O ₂ / UV	
TiO ₂ /H ₂ O ₂ / UV	

3.2- Fotocatálise Heterogênea

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatálise heterogênea tem demonstrado alta eficiência na degradação de compostos orgânicos poluentes e na mineralização desses compostos em dióxido de carbono e água (Chong et al, 2010).

A fotocatálise heterogênea utiliza um processo catalítico para geração dos radicais hidroxilas, em que um semicondutor atua como fotocatalisador. A Figura 1 apresenta o esquema dos eventos que ocorrem em um fotocatalisador (Hewer, 2006).

Figura 1 – Esquema dos eventos que ocorrem no fotocatalisador (Serpone, 1997).

A Figura 1 mostra a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) de um semicondutor, separadas pela região conhecida como *band gap* (Eg). A excitação eletrônica ocorre quando um fóton de energia maior ou igual à energia de *band gap* incide sobre o semicondutor e gera uma vacância na banda de valência (h^+) e um excesso de elétrons na banda de condução (e^-). O par e^-/h^+ pode oxidar e/ou reduzir compostos diretamente, além de promover a remoção indireta através da interação com o meio gerando radicais hidroxilas conforme as equações 4 a 9 (Oliveira et al, 2011).

A superfície do semicondutor pode doar elétrons para reduzir as espécies aceptoras de elétrons que são representadas na Figura 1 pelo oxigênio, e a vacância pode receber elétrons de uma espécie doadora na superfície da partícula, representada pelo P na mesma figura. Essa migração do elétron e das vacâncias para a superfície do semicondutor resulta na transferência de cargas fotoinduzidas para as espécies adsorvidas na superfície.

A Figura 1 também apresenta a recombinação que o par e^-/h^+ pode sofrer, o que é prejudicial ao processo, pois a energia envolvida na formação do par é perdida na forma de calor, conforme a equação 10.

A eficiência da fotocatálise resulta da concorrência entre o processo de transferência de cargas para espécies adsorvidas na superfície e o processo de recombinação do par e^-/h^+ que libera calor. Assim, minimizar as reações de

recombinação torna-se necessário para melhorar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea. (Nogueira e Jardim, 1997).

3.2.1- Influência de parâmetros no processo

Alguns parâmetros experimentais possuem grande influência na eficiência da fotocatalise heterogênea, por isso são descritos na sequência.

3.2.1.1- Oxigênio

Para diminuir a reação de recombinação do par e^-/h^+ é recomendada a presença de receptores de elétrons. Para obter esse efeito geralmente utiliza-se oxigênio que também proporciona uma melhor dispersão das partículas de catalisador em suspensão. (Hoffmann et al, 1995).

O processo de fotocatalise, no qual os poluentes tratados são compostos orgânicos, pode ser representado pela equação 11. Como observado nessa equação, para o poluente orgânico ser mineralizado a gás carbônico e água é necessária a presença de oxigênio (Galvez e Rodriguez, 2003).

Estudos publicados na literatura informam que não há diferença significativa quando se utiliza ar ou oxigênio puro, o que pode diminuir os custos do processo (Gogate e Pandit, 2004).

3.2.1.2- Massa de catalisador

A massa de catalisador empregada no processo está diretamente relacionada à velocidade inicial de reação. A massa de catalisador a ser utilizada no processo tem um valor ótimo e esse limite depende da geometria e das condições de trabalho do reator. Esse valor ótimo de massa de catalisador corresponde ao ponto de máxima absorção da luz incidente (Galvez e Rodriguez, 2003). O uso de catalisador em excesso provoca espalhamento excessivo de luz pelas partículas em suspensão o que diminui a energia transferida à superfície das partículas (Qourzal et al; 2005).

3.2.1.3- Concentração inicial do poluente.

A taxa de degradação ocorre apenas com os poluentes adsorvidos na superfície do catalisador. Também é observado que para soluções com altas concentrações a taxa de degradação é limitada pela interação que ocorre entre a radiação e o composto alvo (Gogate e Pandit, 2004).

3.2.1.4- Temperatura

A fotocatalise heterogênea normalmente opera à temperatura ambiente, pois esse processo apresenta baixa energia de ativação. Para situações na qual a temperatura está prevista para ir além de 80 °C, a adsorção exotérmica dos poluentes é desfavorável, sendo a etapa limitante. Para operações variando entre 20 °C e 80 °C a energia de adsorção é pequena e foi observada pouca dependência das taxas de degradação em relação à temperatura (Chong et al, 2010).

3.3- Poluente Fenol

O fenol é um composto aromático. À temperatura e pressão ambientes é um sólido cristalino e higroscópico e, quando puro, é um sólido branco com cristais em formato de agulha. Algumas propriedades químicas e físicas do fenol são apresentadas na Tabela 2. (Busca et al, 2008).

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas do fenol (Busca et al, 2008).

Propriedades físicas e químicas do fenol		
Fórmula	C ₆ H ₅ OH
	unidade	Valor
Peso Molecular	g/mol	94,11
Temperatura de fusão	°C	40,9
Temperatura de ebulição	°C	181,75
Solubilidade em água		9,3 g _{fenol} /100ml _{H₂O}
pKa		9,89
Limite de flamabilidade no ar	(%vol)	1,7 (baixa)
		8,6 (alta)
Temperatura de autoignição	°C	715

Esse composto orgânico é solúvel em álcool etílico, em éter e em vários solventes polares, assim como em hidrocarbonetos. Tem uma solubilidade limitada em água. (Busca et al, 2008).

O fenol e seus derivados não ocorrem naturalmente nos reservatórios de água, sendo os efluentes industriais os principais responsáveis pela presença dos fenóis nos corpos de água. São encontrados em diversos processos industriais como refinarias (6-500 mg L⁻¹), processamento de carvão (9-6800 mg L⁻¹), e fabricação de produtos petroquímicos (2,8-1,220 mg L⁻¹).

Os fenóis representam uma classe importante de poluentes aquosos e são considerados pela U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América) como poluentes prioritários (Kovács et al, 2003).

Mesmo em baixas concentrações são compostos tóxicos aos organismos aquáticos e em altas concentrações são tóxicos para os seres humanos, por isso torna-se necessário desenvolver processos que contribuam para sua remoção do sistema aquático (Fernandes, 2005).

A maioria dos métodos tradicionais de tratamento é ineficaz frente ao fenol. Os processos biológicos, por exemplo, são aplicados para casos de tratamento de poluentes com baixa concentração de fenol. Entretanto, para uma alta concentração o reator biológico é desestabilizado tornando o processo ineficaz (De et al, 1997).

Os principais subprodutos da degradação do fenol são o catecol e a hidroquinona. Os mecanismos, propostos por Devline e Harris, são apresentados na Figura 2.

Figura 2- Proposta de mecanismo de reação de oxidação do fenol por oxigênio molecular (Devlin e Harris, 1984).

3.4- Catalisadores

Como já citado anteriormente, a fotocatalise heterogênea é um processo catalítico em que um semicondutor é utilizado para geração dos radicais hidroxila (Grätzel; 1983). A Figura 3 apresenta os valores de *band gap* para os semicondutores mais empregados nos processos de fotocatalise heterogênea. A escala de energia é indicada em elétron-volts utilizando eletrodo de hidrogênio padrão (Grätzel, 2001).

Figura 3- Potencial das bandas de valência e de condução dos semicondutores.

A capacidade do semicondutor de promover a transferência de elétrons para as partículas adsorvidas em sua superfície está relacionada às energias da banda dos semicondutores e dos potenciais redox dos adsorbatos. (Herrmann, 1999).

Entre os semicondutores, o mais utilizado em aplicações ambientais é o TiO₂, pois apresenta elevada estabilidade química em ampla faixa de pH, insolubilidade em água, baixa toxicidade e baixo custo (Zubieta et al, 2011).

Para atingir uma alta eficiência da reação muitos estudos são realizados envolvendo os catalisadores de TiO₂. O TiO₂ cristalino é encontrado em três diferentes estruturas: rutilo, anatase e bruquita. Trabalhos apontam as partículas de anatase como sendo as mais eficazes para a decomposição de poluentes na água (Ohno, 2000).

O material comercial mais utilizado em estudos de fotocatalise heterogênea é o TiO₂ P25 (Evonic) que é sintetizado por CVD e possui uma elevada atividade

(Hewer; 2006). O material é composto por anatase e rutilo e as propriedades físico-químicas do material são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do TiO₂ P25. (Evonik Industrie, Aeroxide® TiO₂ P25).

Propriedades físico-químicas	Unidades	Valores Típicos
Área específica (BET)	m ² /g	50 ± 15
Tamanho médio de partícula	nm	21
Densidade (valor aprox.) - DIN EN ISO N787/11, Agosto 1983	g/l	130
Umidade (2 horas a 105 °C)	%	< 1,5
pH (em dispersão de 4%)		3,5 a 4,5
Dióxido de titânio (baseado no material inflamado)	%	> 99,5
Al ₂ O ₃ (baseado no material inflamado)	%	< 0,300
SiO ₂ (baseado no material inflamado)	%	< 0,200
Fe ₂ O ₃ (baseado no material inflamado)	%	< 0,010
HCl (baseado no material inflamado)	%	< 0,300
Resíduo da peneira (Mocker, 45µm) - DIN EN ISO 787/18, Abril 1984	%	< 0,050

Apesar do grande potencial de degradação do processo TiO₂/UV em relação aos compostos poluentes persistentes, quando é utilizada radiação solar o seu potencial de degradação cai drasticamente, pois o espectro de radiação solar que chega a superfície terrestre contém relativamente pouca potência na faixa de comprimentos de onda do UV.

Sendo assim, praticamente toda a radiação com comprimentos de onda inferiores a 280 nm (UV-C) é absorvida na estratosfera e até 90% da radiação UV-B (entre 320 nm e 280 nm) é absorvida na atmosfera (Baird, 2002). A quantidade de radiação UV que atinge a crosta terrestre não é suficiente para manter a eficiência fotocatalítica do TiO₂ no nível observado em sistemas com radiação artificial (Dominguez et al., 2005).

3.4.1- Catalisadores com atividade na região da luz visível

Devido ao *band gap* do TiO₂, 3,2 eV para anatase e 3,0 eV para o rutilo, o material tem capacidade de absorver apenas aproximadamente 6% da energia solar (Xintong Zhang, 2009). Portanto, estudos de síntese de catalisadores com melhor

capacidade de absorção da radiação na região do visível continuam um desafio. (Yang et al; 2008).

Recentemente, Yi et al (2010) encontraram um novo uso para o ortofosfato de prata (Ag_3PO_4), utilizando este material semicondutor como catalisador com capacidade de aproveitar a luz visível para degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa. Foram feitos experimentos de degradação do corante orgânico azul de metileno, nas mesmas condições, utilizando os catalisadores Ag_3PO_4 , $\text{TiO}_2\cdot x\text{N}_x$ (dióxido de titânio dopado com nitrogênio) e BiVO_4 . Os resultados mostram que apenas 14% do azul de metileno foram adsorvidos nas partículas de Ag_3PO_4 enquanto o sistema foi mantido em ausência de luz e em pH constante. Já na presença de luz, os resultados mostraram que o azul de metileno é consumido rapidamente. Isso indica que a decomposição do azul de metileno deve ser atribuída à atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 .

Nie et al (2012) mostram resultados da degradação do alaranjado de metila utilizando o Ag_3PO_4 como fotocatalisador. O método de preparação do catalisador foi por precipitação-substituição. Foram feitos testes de caracterização que indicaram partículas de diâmetro entre 0,5 e 2 μm e área superficial de 0,77 m^2g^{-1} . Em comparação com o TiO_2 P25 e o C- TiO_2 o material apresentou uma alta absorbância na região do visível entre 400 e 500 nm. O *band-gap* é de 2,16V. Os resultados da degradação mostram que, utilizando-se o catalisador Ag_3PO_4 , o alaranjado de metila atingiu fração convertida de 91% em 30 minutos, enquanto o P25 e o C- TiO_2 utilizados como comparativos degradaram apenas 17% e 62% desse composto, respectivamente, após 480 minutos.

O origem da atividade fotocatalítica do fosfato de prata foi estudada por Ma et al. (2011) Foram apresentados os resultados dos cálculos com base em primeiros princípios das propriedades eletrônicas do Ag_3PO_4 baseados na teoria funcional da densidade (DFT). Os resultados mostraram que o Ag_3PO_4 tem uma grande dispersão na banda de condução e um efeito indutivo do PO_4^{3-} , que ajudam na separação do par e^-/h^+ , o que é importante para a fotocatalise.

O trabalho de Bi et al (2012) apresenta resultados da degradação de azul de metileno utilizando micro-cubos de Ag_3PO_4 em comparação às partículas de Ag_3PO_4

e ao TiO_2 dopado com nitrogênio. Utilizando radiação no visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$) foi possível observar uma melhor atividade catalítica dos cubos de Ag_3PO_4 . Estudos de caracterização das partículas mostram que os cubos possuem menor área superficial do que as partículas de Ag_3PO_4 indicando que essa diferença de atividade não pode ser atribuída à área superficial e que as propriedades de Ag_3PO_4 podem ser melhoradas através da modificação da forma e da estrutura superficial.

O estudo de Liu et al (2012) sobre o $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, sintetizado através do método hidrotérmico com contribuição da piridina, mostra resultados da degradação do alaranjado de metila e do fenol utilizando esse catalisador. O objetivo de utilizar o $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foi obter um catalisador com melhor estabilidade em relação ao Ag_3PO_4 baseado em outros estudos que mostram que metais nobres sobre o fotocatalisador podem melhorar a atividade fotocatalítica e a estabilidade do material. Os resultados do espectro de refletância indicaram um aumento na absorbância do $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ no intervalo 500-800 nm em comparação ao Ag_3PO_4 . Para os experimentos de degradação foi utilizada uma lâmpada de xenônio de 450W com filtro de corte de 420nm. Na degradação do composto poluente fenol o $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ mostrou melhor atividade fotocatalítica quando comparado ao Ag/AgBr , Ag/AgCl e N-TiO_2 .

Em outro trabalho Liu et al (2012) prepararam o catalisador $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ através do processo de troca de íons seguido do método de luz induzida que consiste na dispersão do catalisador em uma solução do corante azul de metileno e irradiação com lâmpada de xenônio de 450 W em diferentes tempos. Foi observada uma mudança de cor no catalisador relacionada ao aumento no tempo de exposição à irradiação, o que indicava o aparecimento da prata na formação do $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Os catalisadores foram testados então na degradação do corante azul de metileno. Os resultados indicam que foi necessário um menor tempo para degradar 100% do azul de metileno utilizando o Ag_3PO_4 em comparação com os materiais $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Os experimentos reutilizando o catalisador $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em cinco experimentos mostram que o catalisador manteve o alto nível de atividade fotocatalítica após ser utilizado 5 vezes.

O trabalho de Wang et al (2012) apresenta um método para reativar o Ag_3PO_4 com baixa atividade com objetivo de obter um catalisador reciclado com alta eficiência. Com o uso as partículas de Ag_3PO_4 são decompostas em $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$. O

potencial do par de Ag^+/Ag cai de 0,8V para 0,45V em presença de íons de PO_4^{3-} ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$). O par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ tem potencial redox maior do que o $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$ tanto em condições alcalinas como ácidas, além de oxidar o Ag sem contaminar o sistema com impurezas. Sabendo que em condições ácidas o Ag_3PO_4 poderia ser dissolvido e em condições muito básicas o H_2O_2 se decompõe rapidamente foi escolhida como fonte de PO_4^{3-} uma base mais fraca, Na_2HPO_4 . Sendo assim o H_2O_2 com cooperação do Na_2HPO_4 pode rejuvenescer o Ag de baixa atividade a Ag_3PO_4 com alta atividade fotocatalítica à temperatura ambiente.

O Ag_3PO_4 também tem sido empregado na dopagem do TiO_2 . Rawal et al (2012) apresentam resultados da caracterização e de testes de degradação de 2-propanol com fotocatalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ em radiação visível. O catalisador de proporção 3/97 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ foi o que apresentou os melhores resultados na degradação, sendo que em 2 horas 65% do 2-propanol foram degradados enquanto no mesmo tempo o TiO_2 degradou menos que 20% desse composto.

Weifeng et al (2012) mostram resultados do catalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ na degradação do azul de metileno. O catalisador foi sintetizado depositando-se nanopartículas de Ag_3PO_4 sobre partículas de TiO_2 P25. Utilizando lâmpada de xenônio, com filtro de corte para comprimentos de onda menores que 400 nm, foi possível observar 90% de degradação do azul de metileno em 9 minutos para o Ag_3PO_4 enquanto para o $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ foram necessários apenas 6 minutos. Foram realizados também nesse trabalho testes de estabilidade reutilizando o catalisador por três vezes e o $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ apresentou uma maior estabilidade em comparação ao Ag_3PO_4 .

3.5- Radiação Solar

A utilização da radiação solar como fonte de energia é benéfica do ponto de vista ecológico e do ponto de vista econômico (Oyama et al, 2004).

A disponibilidade de radiação solar, denominada também de energia total incidente sobre a superfície terrestre, é dependente do horário, da latitude local e também das condições climáticas e atmosféricas. A maior parte do território brasileiro está localizada na região intertropical o que possibilita um grande potencial de aproveitamento de energia solar durante o ano todo (Cometta, 2004).

Apenas uma parte da radiação solar chega à superfície da Terra, devido ao espalhamento dos raios solares que ocorre na atmosfera, além de reflexão e absorção. Mesmo assim é estimado que a energia solar incidente sobre a superfície por ano seja 28 mil vezes o consumo energético mundial anual. O sol é um reator nuclear que irradia constantemente uma potência de $3,8 \times 10^{23}$ kW, sendo a maior parte na forma de radiação eletromagnética. A Terra intercepta $1,7 \times 10^{14}$ kW em sua atmosfera o que resulta em $1,5 \times 10^{18}$ kWh a cada ano (Gálvez, 2003).

Da radiação recebida, 30% são refletidas para o espaço, 47% são absorvidos pela atmosfera, mares e áreas continentais para manter a temperatura ambiente e 23 % mantém a convecção atmosférica e o ciclo hidrológico (Ribeiro, 2009).

A radiação global que chega à superfície é formada pela radiação direta, a radiação difusa e a radiação refletida. A radiação direta não sofre espalhamento em sua passagem pela atmosfera e pode compreender até 90% da radiação global em dias de céu aberto ou ser praticamente nula em dias de céu fechado. A radiação difusa está relacionada à parcela da radiação solar que é espalhada, provocando mudanças de direção e perda de energia. A radiação refletida corresponde à radiação que chega a uma superfície como consequência da reflexão da radiação solar no solo e em superfícies (Gálvez, 2003).

A Figura 4 mostra o espectro de radiação padrão no nível do mar num dia de céu aberto (Goswami et al, 1999).

Figura 4: Espectro terrestre e extraterrestre da irradiância solar direta. As áreas pontilhada indicam a absorção devido aos constituintes atmosféricos, principalmente, H_2O , CO_2 e O_3 . (Goswami et al, 1999).

A Figura 4 mostra a energia distribuída na faixa de comprimento de onda de 200 a 2500 nm. Fora desse intervalo a energia é absorvida pelos constituintes atmosféricos, como a camada de ozônio e o gás carbônico (Goswami et al, 1999).

A radiação UV é dividida em UV-A ($315 < \lambda < 400$ nm), UV-B ($290 < \lambda < 315$ nm) e UV-C ($\lambda < 290$ nm). A camada de ozônio, na estratosfera, absorve os raios abaixo de 200 nm. Os raios entre 200 e 300 nm e pouco menos entre 300 e 335 nm são absorvidos na atmosfera. Ou seja, a maior parcela da radiação UV que chega à superfície é UV-A com uma pequena contribuição da UV-B (Ribeiro, 2009).

3.6- Reator de CPC

Os processos fotoquímicos necessitam de uma fonte de luz, que pode ser artificial ou natural. Os reatores que utilizam luz artificial têm uma alta eficiência, porém possuem alto custo de energia elétrica para as lâmpadas UV. Já os reatores que utilizam luz natural, apesar do menor rendimento e uma operação prejudicada em dias nublados e chuvosos, possuem baixo custo operacional (Ribeiro, 2009).

Muitas pesquisas utilizam a luz solar como fonte de radiação UV em processos oxidativos avançados, principalmente estudos com TiO_2 e, em alguns casos, processos foto-Fenton (Gálvez, 2003).

Existem diversas publicações referentes a projetos de reatores solares fotocatalíticos. Dois itens que envolvem o projeto de um reator são a escolha por sistemas concentradores ou não concentradores e o emprego do catalisador em suspensão ou suportado (Alfano et al, 2000).

Nos sistemas solares a captura e introdução de fótons no reator ocorrem através dos coletores solares. Os sistemas de coletores são classificados conforme a concentração de fluxo fotônico alcançada, relacionada diretamente à temperatura alcançada pelo sistema. O fator de concentração (FC) de um coletor é determinado pela relação entre a área de abertura do coletor e a área do reator.

No caso dos coletores de alta concentração existe um único ponto focal e são baseados em parabolóides com seguimento solar, concentrando entre 100 e 1000 vezes a radiação incidente. Os sistemas de alta concentração possuem a vantagem

de necessitar de um menor volume para a mesma área de coleta de luz em relação aos sistemas não concentradores, além de poder utilizar maiores fluxos, o que melhora a transferência de massa (Malato, 2004).

Os coletores de média concentração concentram entre 5 e 50 vezes a luz incidente e são usados com sistemas de seguimento solar em um único eixo ou em dois eixos. O sistema de seguimento solar é utilizado de modo que a área de abertura se encontra perpendicular à radiação solar direta (Ribeiro, 2009).

Os sistemas de coletores solares não concentradores, ou de baixa concentração, são estáticos e não possuem mecanismos de seguimento solar. São sistemas simples e de baixo custo. Possuem como uma das maiores vantagens a menor perda óptica, pois têm a capacidade de aproveitar as componentes direta e difusa da radiação, por isso têm capacidade de continuar operando em dias nebulosos quando somente a radiação solar difusa UV está disponível (Malato, 2004).

Alguns projetos de reatores foram desenvolvidos baseados nos itens descritos acima. Entre os projetos mais utilizados estão o PTC (*parabolic trough collectors*) que são coletores de média ou baixa concentração e o CPC (*compound parabolic collectors*) que são coletores não concentradores.

Os coletores solares CPC pertencem ao grupo dos coletores não concentradores ou de baixa concentração, apresentando um pequeno fator de concentração ($<1,2$). Os coletores estão representados na Figura 5 (Alfano et al, 2000).

Figura 5- Geometria do perfil do CPC (Alfano et al, 2000).

O CPC é composto por dois meio cilindros de perfis parabólicos posicionados lado a lado, dispostos ao redor do tubo cilíndrico por onde circula o efluente a ser tratado. O eixo focal está localizado perto da conexão dos perfis parabólicos e essa geometria permite que a luz que penetra a partir de quase toda direção seja empregada na reação fotocatalítica, permitindo obter eficiência máxima de captação de luz. Esse sistema utiliza os raios diretos e também a radiação difusa que representa, mesmo em dias claros, até 50% da radiação UV global disponível. Por reunir vantagens das outras tecnologias solares e também não apresentar os maiores inconvenientes é a opção mais adequada para os processos de fotocatalise homogênea e heterogênea (Ribeiro, 2009).

A Figura 6 mostra um ponto refletor genérico S que pode ser descrito em termo de dois parâmetros: o ângulo θ , compreendido pelas linhas que originam no ponto O (centro do tubo do reator) até os pontos A e R, e a distância ρ , dada pelo segmento RS (tangente ao tubo do reator no ponto R).

$$\theta = \overline{OA} \cdot \overline{OR} \quad (12)$$

$$\rho = \overline{RS} \quad (13)$$

Figura 6 - Geometria de um coletor de CPC. (Galvez, 2003).

Um parâmetro importante na definição do CPC é o ângulo de recepção $2\theta_a$, que compreende a região angular dentro da qual todos os raios incidentes são

interceptados diretamente ou refletidos sobre o tubo do reator, sem mover o coletor (Galvez, 2003).

A solução matemática da Figura 6 pode ser obtida por duas parcelas separadas, do ponto A ao ponto B e entre os pontos B e C:

$$\text{Parte AB :} \quad \rho = r\theta \quad \text{para: } |\theta| \leq \theta_a + \pi/2 \quad (14)$$

$$\text{Parte BC:} \quad \rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \quad \text{para: } \theta + \pi/2 \leq |\theta| \leq 3\pi/2 - \theta_a \quad (15)$$

Para o reator de CPC o fator de concentração é igual ao inverso do seno do ângulo θ_a .

$$FC = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (16)$$

O reator utilizado possui um semi-ângulo de recepção de 90° , sendo $FC=1$ (sistema sem concentração solar). Para esses casos, toda a radiação solar que atinge a área de abertura do CPC, tanto direta como difusa, pode ser direcionada ao reator.

A configuração final do coletor utilizado é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Projeto do reator de CPC. $A = 91,7\text{mm}$; $L = 37,5\text{mm}$; $r = 14,6\text{mm}$; $e = 1,4\text{mm}$; $FC = 1$. (Ribeiro, 2009).

Os coletores foram confeccionados em alumínio de alta pureza (Ribeiro, 2009).

Como o interesse é refletir em direção ao reator luz com comprimentos de onda acima de 300-400 nm, deve-se utilizar nos coletores um material de alta refletividade em toda faixa espectral. Esse material também deve apresentar durabilidade, resistência a intempéries e baixo custo. No caso dos tubos reatores é necessário que o material possua elevada transmitância à luz UV visível, resistência mecânica e química e baixo custo. O vidro é uma alternativa, sendo os de borossilicato mais interessantes.

Com a utilização de catalisadores que estendam o aproveitamento do espectro solar para comprimentos de ondas maiores é possível obter um aumento da eficiência energética quanto ao aproveitamento de fótons primários (Ribeiro, 2009).

Em se tratando de reatores fotocatalíticos heterogêneos, mantendo-se o escoamento turbulento pode-se evitar a sedimentação e deposição do catalisador no sistema, porém a perda de carga deve ser considerada como um parâmetro para o projeto do reator (Gálvez, 2003).

A forma de disposição do catalisador também tem influência no projeto. Grande parte dos trabalhos utiliza reatores com catalisadores em suspensão, que possuem vantagens como a baixa queda de pressão ao longo do reator, uma melhor disponibilidade da área superficial da partícula, além da boa transferência de massa do poluente para o catalisador. A principal desvantagem desse sistema é o fato do catalisador precisar ser separado após o tratamento. Os sistemas que utilizam catalisadores suportados eliminam essa etapa de separação. Porém, possuem uma menor eficiência. (Alfano et al, 2000).

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Reagentes

O catalisador Ag_3PO_4 foi sintetizado utilizando o AgNO_3 da QM e Na_3PO_4 da Vetec. Para servir de referência nos testes de degradação foi utilizado o dióxido de titânio comercial denominado TiO_2 P25 comercializado pela Evonic-Degussa.

Os testes de degradação foram feitos utilizando solução aquosa de fenol adquirido da Vetec. Foi preparada uma solução mãe de 10.000 mg L^{-1} e então foram preparadas as soluções menos concentradas para serem utilizadas nos testes de degradação. A concentração utilizada como padrão foi de 50 mg L^{-1} .

Foi utilizada água deionizada (mili-Q) para preparar todas as soluções deste trabalho. A Tabela 4 apresenta todos os reagentes utilizados.

Tabela 4 - Reagentes

Reagentes	Empresa	Informações
AgNO_3	QM	pureza: 99,9%
Na_3PO_4	Vetec	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
TiO_2 P25	Evonic – Degussa	80% anatase e 20% rutilo
Fenol	Vetec	Sólido

4.2- Preparação dos Catalisadores

O procedimento adotado para preparar os catalisadores de Ag_3PO_4 utilizados é apresentado no diagrama a seguir. Foi utilizado o método de precipitação para preparar os materiais.

Para a adição da solução de Na_3PO_4 na solução de AgNO_3 foi utilizada uma bomba peristáltica com diferentes rotações para verificar, posteriormente, se existe diferença na partícula em função da diferença no tempo de adição desse composto.

Foram utilizadas as seguintes rotações:

- 10 rotações por minuto equivalentes a 0,89 mL por minuto;
- 20 rotações por minuto equivalentes a 1,78 mL por minuto;
- 40 rotações por minuto equivalentes a 3,61 mL por minuto;
- 60 rotações por minuto equivalente a 5,36 mL por minuto.

4.3- Caracterização dos Catalisadores

4.3.1- Determinação da área superficial

A área superficial dos catalisadores foi estimada a partir das isotermas de sorção de nitrogênio com o equipamento Quantochrome 100 E. Foi determinada empregando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para diferentes pressões relativas.

O método está baseado em uma teoria proposta em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller. Considerando algumas hipóteses simplificadoras, é possível assumir uma derivação isotérmica para camadas multimoleculares semelhante à derivação de Langmuir para camadas unimoleculares.

A equação da teoria de BET é representada pela equação 17:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (17)$$

Sendo:

C = Constante relacionada com o tamanho do poro;

P = Pressão;

P₀ = Pressão de saturação do gás;

V = Quantidade de gás adsorvido, em mL;

V_m = Capacidade de adsorção na monocamada;

A equação 17 é válida quando o gráfico $\frac{p}{v(p_0 - p)} \times \frac{p}{p_0}$ é uma reta na qual os coeficientes angular(a) e linear(l) são representados pelas equações 18 e 19.

$$a = \frac{c-1}{v_m c} \quad (18)$$

$$l = \frac{1}{v_m c} \quad (19)$$

Através das equações é possível determinar a capacidade de adsorção na monocamada, e então a área superficial específica a partir da área superficial total.

4.3.2- Análise térmica

A termogravimetria é um processo analítico no qual a amostra é submetida a um programa controlado de variação de temperatura e a variação de massa da amostra (perda ou ganho de amostra) é determinada em função da temperatura e/ou tempo. Para esse processo foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu (modelo DTG-60). Foram utilizados 1,5 mg de amostra em cada teste. Essa amostra

foi acondicionada em um cadinho de alumina e colocada na termobalança do equipamento. Foi estabelecida no teste uma atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min^{-1} . A razão de aquecimento do equipamento foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com varredura de temperatura entre 25 e $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.3- Refletância Difusa

Os espectros de refletância difusa UV-Vis das amostras em fase sólida foram obtidos com o equipamento Shimadzu, modelo UV-2550 com esfera integradora. As amostras foram preparadas utilizando, aproximadamente, 0,1 g de amostra e 1,5 g de sulfato de bário (BaSO_4). O sulfato de bário foi também utilizado como material de referência.

4.3.4-Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um aparelho Rigaku – Multiflex, da Central Analítica do Instituto de Química da USP, empregando o método de pó. Os raios X foram gerados empregando radiação de $\text{CuK}\alpha$, com um intervalo angular de $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$. O passo de contagem empregado foi de $0,05^{\circ}$.

4.3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da morfologia das partículas foi feito através do microscópio eletrônico de varredura da Central Analítica do Instituto de Química da USP. Foi utilizado o equipamento da Jeol SEM-FEG, modelo FSM 7401F. As amostras foram preparadas dispersando o material em água mili-Q com ultra-som por 15 minutos. Então, uma gota de amostra foi depositada sobre uma fita de carbono fixada no porta-amostra. O porta-amostra foi colocado em uma estufa a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para evaporação da água. Posteriormente, a amostra foi analisada.

4.3.6- Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrômetro MicroRaman da Renishaw, mod.: System 3000, com detector do tipo CCD (charge couple device), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH 2, objetiva com aumento de 50 vezes, com radiação excitante de $632,8 \text{ nm}$.

4.3.7- Espalhamento de luz

A análise foi realizada em um difratômetro de laser marca Malvern Mastersizer X. Foi utilizada uma lente de 100 mm. A amostra foi dispersa em água, tendo sido aplicado ultra-som por cerca de 5 minutos.

4.4- Degradação do poluente

4.4.1– Reator com luz artificial

As propriedades catalíticas dos catalisadores sintetizados foram avaliadas utilizando a degradação por fotocatalise heterogênea.

Como fonte de excitação dos fotocatalisadores foi utilizada a lâmpada de xenônio de 35W de potência da marca MaxXenon, modelo 10000K. A lâmpada de xenônio oferece uma maior faixa de comprimentos de onda quando comparada a outras lâmpadas, como, por exemplo, a lâmpada de vapor de mercúrio. Assim, possui um espectro de emissão mais próximo ao espectro solar, porém de menor intensidade devido a sua baixa potência. A Figura 8 apresenta os espectros de emissão das lâmpadas.

Figura 8 - Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, de xenônio e da luz solar.

O equipamento espectrorradiômetro, que será citado posteriormente, foi utilizado para medir a intensidade de luz emitida pela lâmpada de xenônio, que é definida como a potência de radiação por metro quadrado em um determinado comprimento de onda. A Figura 9 mostra resultados ao longo de 3 meses de uso da lâmpada. É possível observar que não houve perda considerável na intensidade da lâmpada nesse período de uso.

Figura 9- Espectro de emissão da lâmpada de xenônio coletado em diferentes datas.

O poluente modelo escolhido para ser utilizado na fotocatalise heterogênea foi o fenol. A concentração do poluente adotada para realizar os experimentos foi de 50 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em um reator de vidro cilíndrico de 500 mL com 20 cm de altura e 7 cm de diâmetro interno. O sistema teve a temperatura controlada através de um banho termostático que manteve a temperatura da solução em 22°C . Foi utilizada agitação magnética a 320 rpm com objetivo de promover a dispersão do catalisador na solução. Foi adicionado ao sistema 1 mg de catalisador por mL de solução de fenol. Esses valores foram definidos nos testes de ajuste de parâmetros. O sistema contou também com borbulhamento de gás O_2 com vazão de 12 L h^{-1} . Para proteger a fonte de radiação foi utilizada uma camisa interna de Pyrex que ficou imersa no reator.

Como o sistema tem pouco volume, o banho termostático ao redor do reator foi suficiente para manter o sistema resfriado, não sendo necessária a utilização de uma camisa com circulação de água para a lâmpada.

Os experimentos de degradação por fotocatalise heterogênea tiveram duração de 5 horas para os testes iniciais, e 3 horas para os testes definitivos. Alíquotas de 8 ml da solução aquosa de fenol foram retiradas a cada 30 minutos para análise. O sistema é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Imagem do reator de fotocatalise heterogênea.

4.4.2- Reator solar

As propriedades catalíticas também foram testadas utilizando a luz solar como fonte de excitação dos fotocalisadores. Para fins de comparação, o fenol foi utilizado na mesma concentração de 50 mg L^{-1} .

Os experimentos foram realizados em um reator tipo CPC com 2 tubos horizontais confeccionados em vidro borossilicato Duran (diâmetro externo, 32 mm; diâmetro interno, 29,2 mm) conectados em série. Cada tubo tem capacidade para 1 litro. Para obter a máxima captação de radiação solar, os tubos estão suportados por uma plataforma voltada para o norte e com inclinação de 23° (latitude de São Paulo). Os tubos estão posicionados sobre coletores de alumínio de alta refletividade com

fator de concentração 1,0. O reator solar é conectado a um tanque de PVC ligado a uma bomba que recircula a suspensão no sistema a uma vazão monitorada por um rotômetro. Durante os experimentos foram monitorados a temperatura, o pH, a concentração de oxigênio dissolvido, a intensidade de radiação global e o espectro de radiação solar.

O esquema do sistema é apresentado na Figura 11 e a Figura 12 apresenta uma foto do sistema.

- TQ: Tanque de recirculação
- BC: Bomba centrífuga
- VA: Válvula de amostragem
- RO: Rotômetro

Figura 11 – Esquema do equipamento.

Figura 12 – Imagem do reator de CPC de fotocatalise heterogênea.

No tanque de PVC foram adicionados 7 litros da solução de fenol e catalisador nas concentrações de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ou $0,1 \text{ g L}^{-1}$. O processo de fotocatalise heterogênea teve início no momento em que o reator foi exposto à luz solar e teve duração de 3 horas. Alíquotas de amostra de 8 ml da solução aquosa foram coletadas a cada 5 minutos nos primeiros 20 minutos de reação e, em seguida, a cada 30 minutos.

4.4.2.1- Medidas de oxigênio dissolvido

Instrumento de medida do oxigênio dissolvido na solução. Foi utilizado o equipamento da YSI modelo 5909. O equipamento ficava submerso na solução do tanque de recirculação e para cada amostra coletada no reator de CPC era anotados os valores. Esse equipamento fornecia também os valores de temperatura e pH da solução.

4.4.2.2- Medidas de radiação solar

Radiômetro Kipp & Zonen, modelo CMP3

Dados de intensidade de radiação solar (irradiância) global foram obtidos por um radiômetro (piranômetro), Kipp & Zonen, modelo CMP3, que mede a radiação solar global no intervalo de 310-2800 nm. O CMP3 está instalado junto ao reator fotoquímico solar e está acoplado a um sistema de aquisição de dados tipo “data logger” (Campbell Scientific, modelo CR1000), que armazena as medidas em intervalos de tempo determinados.

A Figura 13 mostra o CMP3 que é uma termopilha e consiste em um grande número de termopares acoplados. A absorção da radiação por uma das junções dos termopares, conhecida com junção ativa, faz aumentar sua temperatura. A diferença de temperatura entre a junção ativa e a junção de referência produz um efeito termoelétrico proporcional a essa diferença.

Figura 13 - Imagem do piranômetro (Kipp & Zonen, modelo CMP3).

Espectrorradiômetro UV-Visível Luzchem Research, modelo SPR-02

Instrumento de medida do espectro solar real. No experimento em regime contínuo para cada amostra coletada no reator de CPC era feita uma medida com o instrumento. Esse equipamento também foi utilizado para medir o espectro de emissão das lâmpadas da Figura 8. Os espectros são gerados em $\text{mW m}^2 \text{nm}^{-1}$. O módulo de controle contém um espectrômetro baseado em um sistema de malha de diodos de 3648 elementos, que permite medidas entre 235 e 850 nm, além de

componentes ópticos que aperfeiçoam a detecção na radiação UV. O equipamento opera conectado a um PC por cabo USB.

Figura 14 – Espectrorradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02).

4.5- Controle analítico ao longo da degradação

4.5.1- Concentração de fenol

A concentração das soluções de fenol foi avaliada por cromatografia líquida (HPLC) em um cromatógrafo Shimadzu (modelo UFLC). A coluna utilizada para a análise foi uma Shim-pack XR-ODS. O metanol foi empregado como fase móvel. A temperatura do forno foi mantida a 40 °C e o comprimento de onda foi 254 nm em detector UV. O fluxo foi de 0,08 ml/min e o volume de injeção de 10 µL. O tempo de análise de cada amostra foi de 15 minutos. O método gradiente foi empregado com concentrações de solvente variando de 5% a 20%.

4.5.2- TOC do poluente

A oxidação a dióxido de carbono dos compostos orgânicos dissolvidos, água e ácidos inorgânicos foi avaliada através da medida da concentração de carbono orgânico total (TOC). Foi utilizado o equipamento da Shimadzu, modelo TOC-5000A.

O equipamento faz as medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) para chegar aos valores de TOC. Para analisar o CT a amostra é queimada ou decomposta em CO_2 em uma coluna com catalisador de oxidação que se encontra no interior de um forno aquecido a 680 °C. O gás com o produto de combustão é então resfriado e seco por um desumidificador e vai para o analisador de gás. Para análise do CI a amostra vai para um recipiente que contém uma solução acidificada e o gás de arraste flui sob forma de pequenas bolhas. Nesse caso apenas os CI são decompostos em CO_2 e então é determinada a concentração no analisador de gás. A concentração de TOC é determinada através da subtração do valor do CI do valor do CT. A detecção do CO_2 é feita através do analisador de gás infravermelho, que emite um sinal de detecção gerando um pico. A área do pico está relacionada à componente de carbono da amostra e a concentração é calculada comparando a uma solução padrão.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Caracterização do Ag_3PO_4

Após a síntese o material foi submetido a uma análise termogravimétrica para avaliar seu comportamento em função da temperatura, enquanto a temperatura, sob uma atmosfera específica, é mantida a uma programação controlada. O resultado da análise termogravimétrica para o catalisador Ag_3PO_4 é apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Análise térmica (TG) do catalisador de Ag_3PO_4 .

O gráfico mostra o perfil de perda de massa em função da temperatura da amostra preparada com rotação 60 na bomba peristáltica. É possível observar que o catalisador não apresenta eventos de perda de massa. Pode-se supor que não ocorre perda de água de formação nem de adsorção, pois não é observado na Figura 15 nenhum pico até 200 °C.

Pode ser observado também um leve aumento de massa que possivelmente se deve à formação de óxido de prata, pois a análise foi realizada com fluxo de ar e em temperaturas altas, até 1000 °C, o que promove uma atmosfera oxidante, podendo ocasionar a formação do óxido de prata. Isso pode ser comprovado através da análise de Raman.

Como não é observada perda de massa em função da temperatura o Ag_3PO_4 não recebeu tratamento térmico após a síntese.

Como objetiva-se que os materiais sintetizados sejam utilizados como fotocatalisadores, foi avaliada a faixa de comprimentos de onda das radiações capazes de excitar estes materiais. Uma forma indireta de se estimar tais características baseia-se nos valores conhecidos do espectro de absorção de radiação desses materiais no visível e no ultravioleta. Como já citado anteriormente, a análise foi feita por espectrofotometria UV-Vis. As análises da refletância difusa estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16- Refletância Difusa das amostras de TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 (Rot 10, 20, 40, 60).

Observa-se que todas as amostras Ag_3PO_4 apresentam o perfil de absorção diferente do P25, apresentando um deslocamento no espectro de absorção para a região do visível. Enquanto os catalisadores de Ag_3PO_4 apresentam absorção para os comprimentos de onda de até cerca de 500 nm, o P25 é capaz de absorver apenas comprimentos de onda de até cerca de 396 nm. Isso indica que as partículas de Ag_3PO_4 têm maior capacidade de absorção de radiação na região do visível. É, portanto, esperado que, para reação de fotocatalise heterogênea utilizando o catalisador de Ag_3PO_4 , seja possível obter uma excitação eletrônica com radiações menos energéticas.

Os testes de caracterização foram feitos para as amostras preparadas com diferentes velocidades de adição. Como pode ser observado na figura anterior o resultado não apresentou diferenças significativas para cada amostra. Como os resultados dos outros testes também não apresentaram uma diferença serão mostrados apenas os dados da amostra preparada com 60 rotações por minuto na bomba peristáltica, pois foi amostra utilizada nos testes de degradação.

Para avaliar a área superficial e a porosidade do catalisador foi realizada a caracterização superficial por isotermas de sorção de nitrogênio (N_2).

A Figura 17 apresenta a isoterma de sorção de nitrogênio da amostra de Ag_3PO_4 .

Figura 17 - Isotherma de sorção de nitrogênio da amostra de Ag_3PO_4 Rot 60.

Segundo classificação da IUPAC (Lowell et al, 2004) a isoterma da Figura 17 é do tipo II e é obtida em casos das partículas não porosas ou macroporosas. Seria necessário utilizar outra técnica, porosimetria de mercúrio, para uma análise mais específica para identificar a existência de macroporos na amostra.

O resultado da área superficial específica das amostras é apresentado na Tabela 5. Como pode ser observado na Tabela 5, todos os materiais apresentam baixa área superficial, o que também é um indicativo de que as partículas são do

tipo não porosas ou macroporosas. Mais à frente serão mostradas as micrografias desse material, Figura 21, que apresentam partículas micrométricas bem maiores que as observadas nos materiais de TiO_2 P25, confirmando a classificação de partículas macroporosas.

Tabela 5 - Área superficial específica do Ag_3PO_4 com diferentes rotações da bomba peristáltica na adição do Na_3PO_4 na síntese do catalisador.

	Área sup.esp. (m^2g^{-1})*
Ag_3PO_4 vel 10	6
Ag_3PO_4 vel 20	18
Ag_3PO_4 vel 40	7
Ag_3PO_4 vel 60	8

* Valores obtidos pelo método BET.

Os materiais também foram caracterizados por difração de raios X. A Figura 18 apresenta os difratogramas do Ag_3PO_4 antes de ser irradiado (Ag_3PO_4) e depois de exposto a irradiação ($\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-FT}$).

Figura 18 - Difratogramas do Ag_3PO_4 e depois de exposição à irradiação em solução.

Na Figura 18 é possível observar que os picos indicam que se trata do material Ag_3PO_4 . Isso pode ser confirmado pelo difratograma do Ag_3PO_4 apresentado por Liu, R; 2012.

O Ag_3PO_4 foi exposto à irradiação da lâmpada em solução aquosa para realizar a comparação. Não foi utilizada a solução de fenol para que não houvesse interferência nos resultados em função do aparecimento de picos referentes a outras substâncias. A Figura 18 mostra o difratograma do material exposto à irradiação em comparação ao material sem exposição. Não é possível observar diferença entre os difratogramas que possa justificar a formação do óxido de prata.

Foi feita então uma análise por espectroscopia Raman para confirmar a informação obtida pela difração de raios X. A Figura 19 mostra os espectros Raman das amostras sintetizadas. Os picos indicam que a espécie química que compõe o material é Ag_3PO_4 , essa informação pode ser confirmada no espectro raman apresentado por Mroczkowska, 2007.

Figura 19 - Espectros Raman do Ag_3PO_4 com diferentes rotações da bomba peristáltica na adição do Na_3PO_4 na síntese do catalisador.

O material exposto à irradiação também foi analisado por espectrometria Raman. A análise por espectrometria Raman do material exposto à irradiação mostra um resultado que não pode ser observado na difração de raios X, porém era esperado, em função do escurecimento do material e da perda de eficiência, que será mostrada mais adiante. A interação com a luz causou, aparentemente, uma alteração química no material.

A Figura 20 mostra os espectros Raman das duas amostras. Observa-se a formação de óxido de prata no material exposto a irradiação. Isso pode ter provocado a perda de eficiência do material após a utilização na degradação, assunto que será abordado posteriormente.

Figura 20 - Espectro Raman do catalisador de Ag_3PO_4 antes (Ag_3PO_4) e depois ($\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-FT}$) de exposto à irradiação em solução aquosa.

A morfologia das partículas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 21 são apresentadas as micrografias do Ag_3PO_4 sintetizado em diferentes rotações da bomba peristáltica na adição de Na_3PO_4 durante a síntese. Como citado anteriormente as partículas estão na escala micrométrica, sendo bem maiores que as partículas de TiO_2 . Pode ser observado na Figura 21 que, à medida que aumenta a velocidade de adição de Na_3PO_4 à solução do AgNO_3 ocorre a formação de duas populações de partículas, sendo uma de partículas menores, indicada pela seta vermelha, e outra de partículas maiores, indicada pela seta amarela.

Figura 21- Micrografias do Ag_3PO_4 rot 10, Ag_3PO_4 rot 20, Ag_3PO_4 rot 40 e Ag_3PO_4 rot 60. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A presença de partículas menores poderia estar relacionada a uma maior área superficial específica. Porém, isso não foi observado nos resultados do BET. Como já citado anteriormente, não houve uma alteração significativa nas características dos materiais sintetizados, em relação à rotação da bomba peristáltica na adição de Na_3PO_4 . Por isso, os materiais reproduzidos para realizar os testes foram sintetizados com velocidade de rotação de 60 rotações por minuto, por ser a síntese mais rápida.

Foi realizada uma análise da distribuição de tamanhos de partícula da amostra do catalisador de Ag_3PO_4 obtida com rotação da bomba peristáltica de 60 rotações por minuto na adição de Na_3PO_4 . A análise foi realizada em um difratômetro de laser marca Malvern Mastersizer X. A amostra foi dispersa em água, tendo sido aplicado ultra-som por cerca de 5 minutos. A Figura 22 apresenta o resultado. A amostra apresenta tamanho médio de partícula de $14\text{ }\mu\text{m}$. Observa-se a presença de várias populações de partículas, com uma delas constituída por partículas menores que $1\text{ }\mu\text{m}$ e tamanho médio de cerca de $0,7\text{ }\mu\text{m}$. As demais populações medidas aparentam ter-se formado por processo de aglomeração das menores. A maioria das partículas na amostra está distribuída entre 1 e $40\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 22 - Distribuição do tamanhos de partículas da amostra Ag_3PO_4 medida por difração de laser.

A Figura 23 mostra uma micrografia da mesma amostra, obtida por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se a presença de partículas pequenas misturadas a cristais grandes, os quais, aparentemente, não são aglomerados. Assim, aparentemente as partículas maiores não foram produzidas por processo de aglomeração, mas por crescimento das menores em solução. A amostra de catalisador apresenta, portanto, partículas significativamente maiores que outros fotocatalisadores, como o TiO_2 P25, cujas partículas, segundo o produtor, tem tamanhos da ordem de algumas dezenas de nanômetros.

Figura 23 - Micrografia da amostra de Ag_3PO_4 , obtida por microscopia eletrônica de varredura, com indicação dos tamanhos de algumas partículas.

5.2- Degradação com luz artificial

Após caracterizar o material foram feitos testes de degradação do fenol. Primeiramente foram realizados estudos para verificar se o fenol não sofria degradação apenas com a luz e se o decaimento de concentração não estaria relacionado apenas à adsorção na superfície das partículas do catalisador.

A Figura 24 mostra os resultados dos experimentos de degradação do fenol na ausência de catalisador. Observa-se que, na ausência de catalisador, não ocorre degradação, ou seja, a concentração do fenol não sofre alteração apenas com a radiação.

Figura 24 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol sem catalisador (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L⁻¹ e sistema com oxigenação).

A Figura 25 mostra os resultados dos experimentos de degradação do fenol com o catalisador Ag₃PO₄ na ausência de luz. A concentração do fenol cai menos de 5% em 180 minutos, ou seja, a adsorção do poluente no material não provoca alterações significativas na concentração do fenol em solução.

Figura 25 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag₃PO₄ Rot 60 como catalisador, sem irradiação ([fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 320 mL, massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

Visando comparar o desempenho do catalisador de Ag_3PO_4 com o catalisador TiO_2 P25, foram realizados experimentos nas concentrações iniciais de fenol iguais a 50 e 100 mg L^{-1} para ambos os catalisadores. Os resultados são mostrados nas Figuras 26 a 37.

A Figura 26 mostra os resultados da diminuição da concentração do fenol nos experimentos de degradação do fenol com o catalisador Ag_3PO_4 .

Figura 26 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 (lâmpada= xenônio; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

A concentração de 50 mg L^{-1} foi escolhida para realizar os testes comparativos, pois o degradou-se o fenol mais rapidamente, sendo necessário utilizar menor tempo de reação, apenas 3 horas, e não 5 horas.

A Figura 27 mostra os resultados dos experimentos de degradação do fenol com o catalisador Ag_3PO_4 , em termos da concentração de carbono orgânico total (COT).

A curva de concentração do carbono em função do tempo também apresentou resultados de mineralização do poluente mais rápido para o experimento realizado com a concentração inicial de fenol de 50 mg L^{-1} .

Figura 27 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 (lâmpada= xenônio; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

A Figura 28 mostra os resultados de concentração do fenol nos experimentos de degradação com o catalisador TiO_2 P25.

Figura 28 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 P25 (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

Assim como nos resultados com catalisador Ag_3PO_4 , o TiO_2 P25 também apresentou uma degradação mais rápida para uma menor concentração inicial do poluente.

A Figura 29 mostra os resultados do COT dos experimentos de degradação do fenol com o catalisador TiO_2 P25.

Figura 29 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 P25 (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L⁻¹; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

Pode-se também observar uma mineralização mais rápida para o sistema com concentração inicial do fenol de 50 mg L⁻¹. Como os resultados utilizando o catalisador TiO_2 P25 também indicaram bons resultados para a concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, essa concentração foi escolhida para comparar os resultados com os dois catalisadores.

A Figura 30 mostra os resultados da fotocatalise utilizando Ag_3PO_4 como catalisador, em comparação ao TiO_2 P25, em termos da concentração de fenol.

Figura 30 - Resultados de HPLC da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag₃PO₄ Rot 60 e TiO₂ P25 como catalisador (lâmpada= xenônio; [fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

É possível observar resultados de degradação do fenol similares. A partir dos resultados do COT, apresentado na Figura 31, pode-se observar uma queda de desempenho do catalisador Ag₃PO₄ em relação ao TiO₂ P25 na mineralização do fenol.

Figura 31 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag₃PO₄ Rot 60 e TiO₂ P25 como catalisador ([fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema com oxigenação).

Ao longo da reação com o catalisador Ag_3PO_4 pode-se notar um escurecimento da solução e do catalisador. Tanto o escurecimento da solução e do catalisador quanto à queda de desempenho do mesmo podem estar relacionadas à oxidação da prata. Esse processo de oxidação foi observado anteriormente, na discussão dos resultados de caracterização por espectroscopia de Raman.

Foram feitos testes analisando o oxigênio dissolvido na solução ao longo da reação. Primeiramente foram feitos testes em água e os resultados são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Resultados de oxigênio dissolvido em solução aquosa na ausência e presença de radiação e na presença de TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 Rot 60 com radiação. (sem lâmpada e com lâmpada de xenônio; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).

Pode-se observar que não ocorre alteração no oxigênio dissolvido na solução aquosa quando o sistema é submetido à iluminação quando comparado ao sistema sem luz.

Quando o catalisador TiO_2 P25 é adicionado ao sistema na presença de iluminação ocorre uma leve queda do oxigênio dissolvido. Essa queda ficou limitada, pois como a solução é apenas água, não há degradação, portanto não há consumo do oxigênio.

No sistema iluminado com o catalisador Ag_3PO_4 observa-se aumento do oxigênio dissolvido em água. Isso mostra que o catalisador Ag_3PO_4 em presença de luz produz oxigênio.

Na sequência foram feitos testes com solução de fenol. Os resultados apresentados na Figura 33 mostram que, no sistema em presença do catalisador Ag_3PO_4 a quantidade de oxigênio dissolvido se mantém constante enquanto em presença do TiO_2 P25 essa quantidade diminui.

Figura 33 - Resultados de oxigênio dissolvido na degradação do fenol na presença de TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 Rot 60 com iluminação. (lâmpada=xenônio; $[\text{fenol}] = 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).

Com os resultados fica claro que ocorre a formação de oxigênio quando o catalisador Ag_3PO_4 em solução é submetido à radiação. Pode-se perceber também que na presença de fenol e em temperatura constante o oxigênio dissolvido se mantém constante para o catalisador Ag_3PO_4 , enquanto para o TiO_2 P25 a concentração de oxigênio diminui. Isso ocorre em função do princípio da fotocatalise heterogênea, ocorrendo um consumo do oxigênio nos dois casos, porém como o catalisador Ag_3PO_4 gera oxigênio ao mesmo tempo em que é consumido, esse valor se mantém aproximadamente constante.

Sabendo que a queda de desempenho do catalisador pode ter relação com a oxidação da prata presente na superfície do catalisador, a presença de oxigênio em

excesso poderia contribuir para essa oxidação. Sendo assim, a oxigenação do sistema poderia estar ocasionando um efeito negativo, considerando que o próprio catalisador em solução e presença de luz gera oxigênio. Para verificar tal efeito, novos testes fotocatalíticos em ausência de oxigênio foram realizados para comparar com os resultados obtidos anteriormente.

A Figura 34 apresenta os valores de concentração de fenol em função do tempo obtidos por HPLC.

Figura 34 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO₂ P25 e Ag₃PO₄ Rot 60 como catalisador ([fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).

Os resultados mostram que para todos os tempos de reação o Ag₃PO₄ apresentou melhores resultados que o P25. A queda de desempenho do TiO₂ P25 ocorre, pois, como mostrado na Figura 33, na ausência de oxigenação do sistema, este catalisador consome o oxigênio dissolvido, facilitando a recombinação do par e⁻/h⁺ e diminuindo a eficiência da fotocatalise heterogênea.

A Figura 35 mostra a variação da concentração de COT ao longo do tempo para a mesma reação, em que é possível o melhor desempenho do Ag₃PO₄.

Figura 35 - Resultados da concentração de carbono durante a degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag₃PO₄ Rot 60 e TiO₂ P25 como catalisador ([fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g e sistema sem oxigenação).

A Figura 36 apresenta a comparação entre a degradação utilizando o catalisador Ag₃PO₄ em presença e ausência de oxigênio. Observa-se um melhor desempenho ao longo da reação para a degradação na ausência de oxigenação. Se a comparação da degradação for feita no tempo de duas horas, quando o fenol já foi degradado por completo na reação sem oxigenação essa diferença fica mais evidente.

Figura 36 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando catalisador Ag₃PO₄ Rot 60 (lâmpada = xenônio; [fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 320 mL; massa de cat = 0,32 g).

A Figura 37 apresenta uma comparação entre os melhores desempenhos observados nos testes realizados, para o catalisador TiO_2 P25, em presença de oxigênio, e o catalisador Ag_3PO_4 em ausência de oxigenação.

Figura 37 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol utilizando Ag_3PO_4 Rot 60 e TiO_2 P25 como catalisador ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator = 320 mL; massa de cat = 0,32 g).

Observa-se que em 2 horas de reação o poluente já atinge praticamente a degradação máxima para o catalisador Ag_3PO_4 . Nesse mesmo tempo para o catalisador TiO_2 P25 a degradação é menor que 80%.

Como os resultados da análise de refletância difusa apresentaram uma mudança no perfil de absorção, com um deslocamento significativo para a região do visível, era esperado que o material conseguisse uma boa resposta na degradação utilizando radiação na luz visível. Quando é feita a comparação dos melhores desempenhos dos catalisadores Ag_3PO_4 , sem oxigenação e do TiO_2 P25, com oxigenação, o Ag_3PO_4 ainda possui o melhor resultado, além de não ser necessária a oxigenação do sistema.

Na sequência foram feitas análises de reaproveitamento do catalisador em outras reações para verificar o desempenho do mesmo em uma aplicação industrial, em que é necessário reutilizar o catalisador no processo de degradação.

A Figura 38 mostra os resultados de concentração do fenol utilizando um reator de 30 ml com o mesmo formato do reator de 320 ml. O reator foi modificado, pois não é possível reaproveitar todo o catalisador utilizado em cada reação e em um reator menor a perda poderia ser menor também.

Figura 38 -Resultados da degradação fotocatalítica do fenol reutilizando o catalisador Ag_3PO_4 - rot 60 em 5 experimentos (lâmpada= xenônio; volume do reator= 30 mL; massa de cat= 30 mg [fenol] = 50 mg L^{-1} e sistema sem oxigenação).

Considerando os pontos pretos que representam a primeira utilização do catalisador os resultados têm o mesmo perfil dos resultados já relatados. Ocorre uma perda significativa de eficiência já na primeira reutilização do catalisador, representada pelos pontos vermelhos do gráfico. A perda de eficiência ocorre ainda nas reutilizações seguintes. Nessas últimas reutilizações as taxas de degradações finais possuem valores mais próximos.

Como citado anteriormente, esta instabilidade do catalisador pode estar relacionada à oxidação da prata ou ao íon Ag^+ presente na superfície do catalisador que poderiam colaborar com a perda de eficiência do catalisador. Seriam necessários, então, estudos específicos, com o objetivo de melhorar a estabilidade do catalisador.

5.3- Degradação com luz solar

O catalisador também foi testado no reator de CPC para comparar com o sistema batelada com lâmpada.

Primeiramente foi feito um experimento no reator na ausência de catalisador para verificar o comportamento do fenol quanto à degradação. Os resultados da concentração ao longo do tempo de reação são apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Resultados da degradação fotocatalítica do fenol na ausência de catalisador no reator solar de CPC e dados de irradiância ao longo do tempo de reação. (data: 30/10/12; [fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 7 L; e sistema sem oxigenação).

Observa-se que na ausência do catalisador o fenol é estável e não ocorre uma variação na concentração ao longo do tempo. A figura apresenta também os dados de irradiação ao longo da reação que comprovam que o experimento foi realizado em um dia de alta irradiação e que não seria esse o motivo da estabilidade da concentração do fenol.

Foram então realizados experimentos utilizando o Ag_3PO_4 como catalisador, na concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, variando-se a vazão de circulação do sistema. Essa alteração foi feita devido à observação feita no primeiro experimento, em que ocorreu a sedimentação do catalisador no sistema. A Figura 40 mostra os resultados da variação de concentração e da irradiação ao longo do tempo de reação em cada experimento.

Os resultados da Figura 40 indicam que as reações, com vazão de 10 L min^{-1} e de 6 e 10 L min^{-1} alternados, foram as que apresentaram os melhores resultados de degradação do fenol.

A reação feita variando a vazão ao longo do tempo teve objetivo de causar turbulência no sistema e verificar o aproveitamento do catalisador. Como houve um aumento significativo na degradação no teste variando a vazão, em relação ao teste com vazão de 6 L min^{-1} , foi feito então o teste utilizando somente a vazão de 10 L min^{-1} .

Considerando que o resultado final dos testes variando a vazão e com vazão de 10 L min^{-1} foram muito próximos e que a energia acumulada no dia do teste de vazão de 10 L min^{-1} foi menor, possivelmente seria observado um melhor resultado nesse experimento se a irradiação nesse dia tivesse sido similar. Isso também pode ser notado comparando os dados de irradiância, do gráfico D, que mostram uma queda em 60 minutos, mesmo tempo em que ocorre uma maior diferença na curva de degradação, no gráfico A, comparando as curvas em preto e azul.

Através dos resultados da Figura 40 pode-se perceber que o sistema com a vazão de 6 L min^{-1} , apresentou o menor resultado de degradação do fenol. Isso ocorreu mesmo considerando que o experimento foi realizado em um dia de céu aberto e alta irradiação, apresentando o maior valor de energia acumulada. Isso

pode estar relacionado à maior sedimentação do catalisador, o que corresponderia a uma menor massa de catalisador atingida por luz, ou aproveitada pelo sistema.

Figura 40 - (A) Resultados da degradação do fenol com catalisador Ag_3PO_4 Rot 60 no reator de CPC em diferentes vazões ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator= 7 L; massa de cat= 3,5 g e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com vazão 6 L min^{-1} . (C) Irradiância ao longo da reação com vazão 10 L min^{-1} . (D) Irradiância ao longo da reação com vazão 6/10 L min^{-1} .

Essa informação pode também ser justificada observando-se a Figura 41, que mostra a comparação entre duas análises realizadas com diferentes concentrações do catalisador, 0,1 e 0,5 g L⁻¹. As reações foram realizadas com vazão 6 L min⁻¹.

Figura 41 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador Ag₃PO₄ Rot 60 no reator solar de CPC em diferentes concentrações ([fenol] = 50 mg L⁻¹; volume do reator= 7 L; e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com 0,1 g L⁻¹ de catalisador. (C) Irradiância ao longo da reação com 0,5 g L⁻¹ de catalisador

Pode-ser notar na Figura 41 que a degradação no tempo final foi similar o que é mais um indício que o catalisador na vazão de 6 L min⁻¹ não foi aproveitado por completo. A degradação mais rápida no início da reação pode estar relacionada à maior irradiância observada nesse dia.

Para fins de comparação foi utilizado o catalisador TiO_2 P25. A Figura 42 mostra os resultados de concentração ao longo do tempo e os valores de irradiância ao longo do tempo de reação

Figura 42 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador TiO_2 P25 no reator solar de CPC em diferentes vazões ($[\text{fenol}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; volume do reator = 7 L; massa do cat = 3,5 g e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com vazão 6 L min^{-1} . (C) Irradiância ao longo da reação com 10 L min^{-1} .

Considerando que para o catalisador TiO_2 P25 os valores de irradiância que devem ser considerados são de 300 a 400 nm, observa-se que não houve uma grande variação nesses valores nos dias de realização dos testes. Como os valores

de energia acumulada são próximos, a diferença nos resultados está possivelmente relacionada ao aumento de vazão do sistema. Este comportamento indica que o aumento no nível de turbulência resulta em melhor resposta para o sistema de fotocatalise heterogênea.

A Figura 43 mostra a comparação entre os melhores resultados obtidos com o Ag_3PO_4 e o TiO_2 P 25.

Figura 43 - (A) Resultados da degradação fotocatalítica do fenol com catalisador TiO_2 P25 e Ag_3PO_4 Rot 60 no reator solar de CPC (vazão = 10 L min⁻¹; [fenol] = 50 mg L⁻¹ e sistema sem oxigenação). (B) Irradiância ao longo da reação com Ag_3PO_4 . (C) Irradiância ao longo da reação com TiO_2 P25.

Observa-se na Figura 43 que na reação de TiO_2 P25 foram obtidas menores concentrações finais de fenol. Porém, a energia acumulada durante a reação com o catalisador TiO_2 P25 foi muito maior que a do Ag_3PO_4 . Além disso, o catalisador de

Ag_3PO_4 , como já mostrado anteriormente, possui partículas maiores que o TiO_2 P25, o que também dificulta a dispersão do material no reator. Essa dificuldade de dispersão provoca uma maior sedimentação das partículas e faz com que uma menor massa de catalisador seja efetivamente aproveitada. A vazão de 10 L min^{-1} é a maior vazão possível para o sistema utilizado, não sendo possível aumentar ainda mais esse valor para diminuir a taxa de sedimentação das partículas e fazer novos testes comparativos. A baixa área superficial do Ag_3PO_4 quando comparada ao TiO_2 P25 também é uma desvantagem quando se trata de um processo de fotocatalise heterogênea. Contudo, considerando que a massa molar do Ag_3PO_4 é de $418,5 \text{ g mol}^{-1}$ e a massa molar do TiO_2 é de $79,9 \text{ g mol}^{-1}$, uma mesma massa de titânio possui aproximadamente cinco vezes mais moles do que o Ag_3PO_4 , ou seja, obteve-se um resultado satisfatório com muito menos moles.

6- CONCLUSÕES

As análises de caracterização do material utilizando o espectro de absorção de radiação mostraram que o catalisador Ag_3PO_4 apresenta um deslocamento no espectro de absorção para a região da luz visível quando comparado ao TiO_2 P25. Isso indica que as partículas de Ag_3PO_4 têm maior capacidade de absorção de radiação na região do visível. Como fator desfavorável para a fotocatalise heterogênea foi constatado que o catalisador Ag_3PO_4 apresenta baixa área superficial. Porém, as partículas maiores, de ordem micrométrica, possuem a vantagem de ser separadas mais facilmente do sistema.

Nos primeiros resultados dos experimentos de degradação, utilizando o fenol como composto poluente e uma fonte de irradiação artificial, o catalisador de Ag_3PO_4 manteve o desempenho de degradação quando comparado ao material comercial TiO_2 P25. Esses experimentos foram realizados com oxigenação do sistema e pode ser observada uma queda de desempenho do catalisador Ag_3PO_4 ao longo da reação, que pode ter ocorrido por causa da oxidação da prata.

Os testes seguintes realizados, ainda com irradiação artificial, porém, na ausência de oxigênio, apresentaram melhores resultados. Houve uma melhora na taxa média de degradação comparando o resultado com o da reação na presença de oxigenação. A comparação com a reação utilizando o P25 deixa ainda mais clara a eficiência do catalisador. Os resultados de COT indicam que ocorre a mineralização dos compostos orgânicos.

Foram feitos testes utilizando um reator solar do tipo CPC para comparar os resultados com os obtidos com luz artificial. Apesar dos resultados positivos que indicaram a possibilidade de utilizar o catalisador Ag_3PO_4 nesse sistema, alguns fatores não permitiram obter melhores resultados. O fato das partículas de Ag_3PO_4 serem maiores que as do TiO_2 P25, dificultando a dispersão do material no sistema, pode ter sido a principal dificuldade. As partículas de Ag_3PO_4 sedimentaram mais rapidamente no sistema, provocando um pior aproveitamento da massa de catalisador. Por esse motivo, aliado a melhores irradiações nos dias de experimento com o TiO_2 P25, foram observadas maiores degradações com o TiO_2 P25. Seria necessário um sistema que permitisse um aumento na vazão para tentar utilizar

efetivamente toda a massa de catalisador para poder efetuar uma comparação direta. Além disso, a baixa área superficial do Ag_3PO_4 quando comparada ao TiO_2 P25 também é uma desvantagem quando se trata de um processo de fotocatalise heterogênea. Contudo, se considerada a massa molar dos catalisadores mesmo com menor número de moles o Ag_3PO_4 teve um excelente resultado, o que indica um caminho importante no desenvolvimento de tecnologia para processos de fotodegradação catalítica em reatores solares.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v.58, n.2-3, p.199–230, 2000. ISSN 0920-5861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586100002522>

ANANPATTARACHAI, J.; KAJITVICHYANUKUL, P.; SERAPHIN, S.; Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, n.1, p. 253–261, 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409002192>

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999. ISSN 0920-5861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001029>.

BI, Y.; HU, H.; OUYANG, S.; LU, G.; CAO, J.; YE, J. Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag₃PO₄ sub-microcrystals with sharp corners and edges. **Chemical Communications**, v. 48, p. 3748–3750, 2012. ISSN 1359-7345. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cc/c2cc30363a>

BREZOVÁ, V.; BLAZKOVA, A.; KARPINSKY, I.; GROSKOVA, J.; HAVLINOVA, B.; JORIK, V.; CEPPAN, M. Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.109, n.2, p. 177-183, 1997. ISSN 1010-6030. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603097001214>

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n.2-3, p.265-288, 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408004172>

CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified TiO₂ surface using visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n.1-3, p.19-23, 2004. ISSN 1010-6030. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603004000826>

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n.10, p. 2997-3027, 2010. ISSN 0043-1354. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410001739>

COMETTA, E. Energia Solar - Utilização e empregos práticos. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, 2004.

DE, A.K.; BHATTACHARJEE, S., DUTTA, B.K. Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 3607-3612, 1997. DOI 10.1021/ie9605948. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie9605948>

DEVLIN, H.R.; HARRIS, I.J. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamental**, v. 23, n.4, p. 387-392, 1984. ISSN 0196-4313. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i100016a002>

DI VALENTIN, C.; FINAZZI, M.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A.; LIVRAGHI, S.; PAGANINI, M.C.; GIAMELLO, E. N-doped TiO₂: Theory and experiment. **Chemical Physics**, v.339, n.1-3, p.44-56, 2007. ISSN 0301-0104. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010407002893>

DOMINGUES, J.R.; BELTRAN, J.; RODRIGUES, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v.101, n.3-4, p.389-395, 2005. ISSN 0920-5861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105000726>

EVONIK INDUSTRIES, Product Information: Aeroxide® TiO₂ P25. Disponível em: <http://www.novochem.ro/letoltes/aeroxide%20tio2%20p25%20en.pdf>

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GÁLVEZ, B. ; J.; COLLARES PEREIRA, M.; MALATO RODRÍGUEZ, S. **Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua**. 2002. Tesis - Universidad de Almería, 2002

GÁLVEZ, B. ; J.; MALATO RODRIGUEZ, S. **Solar detoxification**. Paris: UNESCO Pub., 2003. XVIII, 187 p. ISBN 92-3-103916-4.

GLAZE, W.H.; KANG, J.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science and Engineering**, v.9, n.4, p. 335-352, 1987. ISSN 0191-9512. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919518708552148>

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-344, 2001. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://www.nature.com/nature/journal/v414/n6861/full/414338a0.html>

GRÄTZEL, M. **Energy Resources through Photochemistry and Catalysis**. Academic Press, 1983.

GOGATE, P.R. ; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p.

553-597, 2004. ISSN 10993-0191. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019103000315>

GOSWAMI, D. Y.; KREITH, F.; KREIDER, J. F. **Principles of solar engineering**. 2nd ed. Philadelphia[etc.]: Taylor & Francis, 1999. X 694 p. ISBN 1560327146.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v.53, n.1, p. 115-129, 1999. ISSN 0920-5861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001078>

HEWER, T.L.R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995. ISSN 0009-2665. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00033a004>

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG Z. Advanced Chemical Oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993. ISSN 0956053X/93 Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9390070D#>

KOVÁCS, A.; KENDE, A.; MÖRTL, M.; VOLK, G.; RIKKER, T.; TORKOS, K. Determination of phenols and chlorophenols as trimethylsilyl derivatives using gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.1194, n.1, p. 139-142, 2008. ISSN 0021-9673. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308007437>

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. PHOTOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER-TREATMENT. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1993KW29700004 >.

LING, C.M.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. **Chemosphere**, v. 57, n.7, p. 547-554, 2004. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504005739>

LIU, Y.; FANG, L.; LU, H.; LIU, L.; WANG, H.; HU, C. Highly efficient and stable Ag/Ag₃PO₄ plasmonic photocatalyst in visible light. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 200–204, 2012. ISSN 1566-7367. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736711004250>

LIU, Y.; FANG, L.; LU, H.; LI, Y.; HU, C.; YU, H. One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 245–252, 2012. ISSN 0926-3373. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311006084>

LIU, R.; HU, P.; CHEN, S. Photocatalytic activity of Ag_3PO_4 nanoparticle/ TiO_2 nanobelt heterostructures. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 9805-9809, 2012. DOI [10.1016/j.apsusc.2012.06.033](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.033). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212010707>

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: surface, area, pore size and density**. Kluwer Academic Publishers, 2004.

MA, X.; LU, B.; LI, D.; SHI, R.; PAN, C.; ZHU, Y. Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from first-principles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n.11, p. 4680-4687, 2011. DOI [10.1021/jp111167u](https://doi.org/10.1021/jp111167u). Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp111167u>

MALATO, S.; GALVEZ, B.; MALDONADO, B.; IBANEZ, P.F.; PADILLA, D.; PEREIRA, M.; MENDES, J.; OLIVEIRA, J.C. **Solar Energy**, v. 77, p. 513-524, 2004. DOI [10.1016/j.solener.2004.03.020](https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X0400074X>

MALATO, S.; IBANEZ, P.F.; MALDONADO, B.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n.1, p. 1-59, 2009. ISSN 0920-5861. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109003344>

MROCZKOWSKA, M.; NOWINSKI, J.L.; ZUKOWSKA, G.Z.; MROCZKOWSKA, A.; GARBARCZYK, J.E.; WASIUCIONEK, M.; GIERLOTKA, ST. Micro Raman, FT-IR/PAS, XRD and SEM studies on glassy and partly crystalline silver phosphate ionic conductors. **Journal of power sources**, v. 173, n.2, p. 729-733, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307010518>

NIE, L.; HUANG, Z.; ZHANG, W. Synthesis of Visible-light-driven Photocatalyst Ag_3PO_4 by a Precipitation-replacement Method. **Advanced Materials Research**, v. 382, p. 435-438, 2012. ISSN 1022-6680. Disponível em: <http://www.scientific.net/AMR.382.435>

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998. . ISSN 0100-4042. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000100011&lng=en&nrm=iso&tlng=pt

OLIVEIRA, E.G.L.; RODRIGUES Jr., J.J.; OLIVEIRA, H.P. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO_2 dispersions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.172, n.1, p. 96–101, 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006498>

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air : advanced oxidation processes (AOPs) : principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. XV, 368 p. ISBN 3527305637.

PIGNATELLO, J. J. DARK AND PHOTOASSISTED Fe^{3+} -CATALYZED DEGRADATION OF CHLOROPHENOXY HERBICIDES BY HYDROGEN-PEROXIDE. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, May 1992. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1992HR62300022 >.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>

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, n.5, p. 525-532, 2004. ISSN 0038-092X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04001471>

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO_2 surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, n.2, p. 621-626, 2005. ISSN 0021-9797. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705000445>

RAWAL, S.B.; SUNG, S.D.; LEE, W.I. Novel $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composites for efficient decomposition of gaseous 2-propanol under visible-light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 131-135, 2012. ISSN 1566-7367. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736711004249>

RIBEIRO, K. Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RODRIGUEZ, S. M.; GALVEZ, J.B.; RUBIO, M.; IBANEZ, P.F.; PADILLA, D.A.; PERREIRA, M.C.; MENDES, J.F.; OLIVERIA, J.C. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 513-524, 2004. ISSN 0038-092X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X0400074X>

SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 104, p.1-12, 1997. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04538-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04538-8)

SIMON, P.; PIGNON, B.; MIAO, B.; COSTE-LECONTE, S.; LECONTE, Y.; MARGUET, S.; JEGOU, P.; BOUCHET-FABRE, B.; REYNAUD, C.; HERLIN-BOIME, N. N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n.12, p.3704–3711, 2010. ISSN 0897-4756. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm100653g>

WANG, H.; BAI, Y.; YANG, J.; LANG, X.; LI, J.; GUO, L. A Facile Way to Rejuvenate Ag₃PO₄ as a Recyclable Highly Efficient Photocatalyst. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n.18, p. 5524 – 5529, 2012. ISSN 0947-6539. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201103189/abstract>

WANG, X.; PEHKONEN, S.; RAMO, J.; VAANANEM, M.; HIGHFIELD, J.G.; LAASONEN, K. Experimental and computational studies of nitrogen doped Degussa P25 TiO₂: application to visible-light driven photo-oxidation of As(III). **Catalysis Science & Technology**, v.2, p.784-793, 2012. ISSN 2044-4753. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cy/c2cy00486k>

YANG, X.; CAO, C.; ERICKSON, L.; HOHN, K.; MAGHIRANG, R.; KLABUNDE, K. Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. **Journal of Catalysis**, v. 260, n.1, p.128–133, 2008. ISSN 0021-9517. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708003497>

YAO, W. ZHANGB. HUANG, C.; MA, C.; SONG, X.; XU, Q. Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n.9, p.4050–4055, 2012. ISSN 0959-9428. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm14410g>

YAUN, J.; CHEN, M.; SHI, J.; SHANGGUAN, W. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, n.10, p.1326 – 1331, 2006. ISSN 0360-3199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905003514>

YI, Z.; YE, J.; KIKUGAWA, N.; KAKO, T.; OUYANG, S.; STUART-WILLIAMNS, H.; YANG, HUI.; CAO, J.; LUO, W.; LI, Z.; LIU, Y.; WHITERS, R.L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. **Nature Materials**, v. 9, n.7, p. 559- 564, 2010. ISSN 1476-1122. Disponível em: <http://www.nature.com/nmat/journal/v9/n7/full/nmat2780.html>

ZHANG, X.; UDAGAWA, K.; LIU, Z.; NISHIMOTO, S., XU, C.; LIU, Y.; SAKAI, H.; ABE, M.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Photocatalytic and photoelectrochemical studies on N-doped TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 202, n. 1, p. 39-47, 2009. DOI 10.1016/j.jphotochem.2008.11.007 Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603008004711>

ZUBIETA, C.E.; SOLTERO-MARTINEZ, J.F.A.; LUENGO, C.V.; SCHULZ, P.C. Preparation, characterization and photoactivity of TiO₂ obtained by a reverse

microemulsion route. **Powder Technology**, v. 212, n.3, p. 410-417, 2011. ISSN 0032-5910. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591011003007>