

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO RESIDUAL DE FORMALDEÍDO COM O USO DE CHAPA DE TITÂNIO ANODIZADA.

Thais Tadeu Pinto*, Ana Marta Ribeiro Machadado, Luís Augusto Martins Ruotolo,

*Universidade Federal de São Carlos. E-mail: tata.tp@hotmail.com

RESUMO

O formaldeído é um composto de grande importância comercial, sendo produzido toneladas por ano. Inúmeras são suas aplicações, o que indiretamente leva ao desenvolvimento de métodos para seu descarte e tratamento. No caso da Universidade Federal de São Carlos, no Departamento de Gestão de Resíduos, recebe aproximadamente 100 L de solução de formaldeído a cada semestre advindos do laboratório de anatomia. A grande quantidade deste resíduo levou à busca por um método simples, de baixo custo e eficiente para o seu tratamento. Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), apresentam-se como uma tecnologia promissora, dado a sua potencialidade de aplicação, principalmente em razão de sua comprovada eficiência de degradação frente a inúmeros substratos resistentes. Portanto, neste trabalho estudou-se um processo oxidativo avançado do tipo fotocatalise heterogênea, utilizando como catalisador, uma chapa de titânio anodizada, preparada via oxidação por micro-arco, para a degradação de soluções residuais de formaldeído. Assim testes iniciais tornam-se necessários para poder avaliar a forma que parâmetros como temperatura, concentração do poluente, área superficial do fotocatalisador, podem afetar a fotodegradação, com o propósito de aplicá-los na construção de um fotorreator em escala piloto. O processo fotodegradação terá sua taxa de desempenho monitorada através de medições dos teores de carbono orgânico total (COT).

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise heterogênea, Formaldeído, Dióxido de titânio, Oxidação anódica, Fotorreator

INTRODUÇÃO

É fato que a modernização e o desenvolvimento tecnológico aumentaram significativamente a geração de resíduos, principalmente devido à forma de produção em larga escala, ao crescimento populacional em escala mundial que ocorreu nos últimos 200 anos e ao aumento do poder aquisitivo, que conseqüentemente levou ao consumo exacerbado de bens materiais e serviços.

Contudo, esta modernização não foi desenvolvida juntamente com planos de gestão dos próprios resíduos gerados. Desta forma, tornam-se cada vez mais necessários estudos de quais são principais tipos, sua toxicidade além da busca por alternativas para sua redução e reaproveitamento.

Os fatores como tipo e a quantidade de resíduos gerados, têm relação direta com aspectos econômicos, geográfico, culturais, entre outros. Porém, de modo geral, os principais setores da sociedade atual responsáveis pela geração de resíduos são: domicílios, construção civil, limpeza pública, indústrias, comércio e serviços. Este último, abrange desde serviços de saúde, terminais de transporte até as universidades.¹

No caso das universidades em específico, a quantidade de resíduos gerados é baixa quando comparada com a indústria, por exemplo. Mas a diversidade é muito ampla, o que dificulta um tratamento de forma padronizada.¹

Na Universidade Federal de São Carlos, a preocupação com relação aos resíduos gerados, levou à criação de uma Unidade de Gestão de Resíduos no ano de 2000, que atualmente é o Departamento de Gestão de Resíduos (DeGR) cuja função inclui coleta, separação e tratamento dos resíduos, além de desenvolvimento de pesquisas voltadas à gestão ambientalmente correta..

Como os mais diversos resíduos são destinados a este departamento, torna-se um problema ter de lidar com produtos de maior periculosidade. Um dos exemplos é a solução de formaldeído, também conhecida como formol, que é gerado sobretudo pelo laboratório de anatomia. Esta solução contém aproximadamente 10% de formol e estima-se que o DeGR receba 100 L por semestre.²

Formaldeído

O composto metanal é um aldeído de fórmula H_2CO popularmente conhecido por formaldeído.

É altamente inflamável, possui odor característico e é um gás a temperatura ambiente. Quando borbulhado em água, a solução resultante é chamada de formol ou formalina que possui propriedades preservantes e antissépticas.^{2,3,4}

Comercialmente é o aldeído mais produzido, chegando à bilhões de toneladas por ano, sendo encontrado como soluções de 37 à 40% de formaldeído, com adição de 10 à 15% de metanol. Esta adição de metanol é devida à tendência que os aldeídos possuem para polimerizar-se em solução.³

Os principais usos deste composto encontram-se na produção de resinas, revestimento de superfícies, em adubos, além da aplicação nas indústrias farmacêuticas, têxteis, de papel e de embalagens. Há também a aplicação em laboratórios de estudo de anatomia e histologia, de análises anatomo-patológicas e hospitalares.^{2,4,5}

Devido à sua ampla gama de aplicações, torna-se necessário uso de meios de tratamento deste composto que por vezes acaba sendo descartado diretamente na rede de esgoto. Isso pode ocorrer durante lavagens de equipamentos nos laboratórios citados acima. Este descarte feito de modo inadequado, se soma ao agravante fato de ser classificado como substância tóxica e cancerígena.^{2,3}

Há diversos métodos pelos quais se pode tratar este resíduo, sendo eles: tratamento por meio de reator anaeróbio, processos oxidativos avançados, processos eletroquímicos e conjugação de processo biológico e oxidativo.²

Devido à grande quantidade de formol a ser tratada pela DeGR, é então proposto um método para degradação deste composto. O método a ser implementado consiste em um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA) e é denominado fotocatalise heterogênea.

Este processo é mais vantajoso frente aos outros já discutidos na literatura pois, reduz o número de substâncias à serem adicionadas à solução a ser tratada, com relação ao processo foto-Fenton. Além disso, não requer prévia diluição, ou adição de nutrientes como é o caso do tratamento via reator anaeróbico. Com relação à eletro-oxidação, este processo não requer uso de eletrodos, nem uso de corrente aplicada ao sistema para a promoção da oxidação.⁶

Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) consistem, em um conjunto de processos que levam a produção de espécies radicais fortemente oxidantes ocasionando a degradação de inúmeros compostos orgânicos de modo à mineralizá-los.⁷

A sigla POA é uma designação para diversos tipos de tratamentos sendo eles divididos em duas classificações principais como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos principais Processos Oxidativos Avançados.⁷

POAs sem irradiação		POAs com irradiação	
Processo	Faz uso de:	Processo	Faz uso de:
Ozonólise	O_3	Fotólise	H_2O_2 e UV
Fenton	H_2O_2 e $FeSO_4$	Fotocatalise	Catalisador e $h\nu$
Eletrólise	eletrodo e corrente elétrica	Foto-Fenton	H_2O_2 e $FeSO_4$ e $h\nu$
Sonólise	aparelho de ultrassom		

Apesar das diferenças entre os diversos processos, principalmente no que diz respeito ao mecanismo de geração de espécies radiculares, há certa similaridade em algumas outras etapas, o que permite descrever um mecanismo geral.

1º Formação das espécies fortemente oxidantes - Normalmente são radicais, sobretudo o radical hidroxila $OH\cdot$ que possui alto potencial padrão de redução (2,80 V).

2º Reação das espécies formadas com o composto orgânico levando a produção de intermediários biodegradáveis.

3º Reação dos intermediários com as espécies oxidantes levando à mineralização do composto orgânico.⁷

Estes processos possuem algumas vantagens, sendo as principais:

- a mineralização dos poluentes orgânicos sem a transferência de fase;
- degradação da maioria dos contaminantes orgânicos e possibilidade de remoção de alguns metais;
- geralmente não necessitam de um pós tratamento;
- melhoria na qualidade organoléptica da água tratada;
- instalação é de baixo custo.^{7, 8}

Desta forma, estes processos são amplamente utilizados em tratamentos de efluentes industriais e hospitalares além de estações de tratamento de águas residuais. Há também, inúmeros estudos de aplicação no tratamento de resíduos laboratoriais gerados por universidades; na inativação de bactérias em esgoto sanitário; na desinfecção fotocatalíticas de águas residuais urbanas; na degradação do antibiótico penicilina; na degradação de águas contaminadas com herbicidas advindos da agricultura; na fotocatalise para tratamento de chorume de aterro sanitário, entre inúmeros outros.⁸

No caso das desvantagens é necessário citar que:

- o custo de operação de um sistema de POA é alto devido ao uso de reagentes e/ou energia elétrica;
- formação de espécies intermediárias que podem ser potencialmente tóxicas;
- tecnologia emergente - ainda são necessárias muitas pesquisas para que de fato estes processos possam ser aplicados em larga escala.⁷

Dentre todos os tipos de POAs, será enfatizado sobre o processo de fotocatalise heterogênea, visto que é o método utilizado neste trabalho em específico.

Fotocatalise Heterogênea

De modo simplificado, o termo fotocatalise heterogênea designa a ativação de um semicondutor por meio de luz solar ou artificial.⁸

Os semicondutores como: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZnS , CdS , entre outros, são utilizados como fotocatalisadores pois possuem configuração eletrônica caracterizada por ter uma banda de valência (BV) que está preenchida por elétrons e uma banda de condução que banda de condução (BC) vazia. Assim, a diferença entre estas duas bandas é um valor de energia pequeno e bem definido sendo conhecido como *band gap*, que significa intervalo entre as bandas.⁹

Desta forma, ao incidir um fóton de energia $h\nu$ na superfície de um semicondutor, haverá a promoção de um elétron da banda de valência (e^- BV) para a banda de condução, se esta energia for maior ou igual à energia do band gap. Este processo resultará em um elétron presente na banda de condução e um buraco na camada de valência (h^+ BC) sendo denominado como par elétron-buraco. Este, por sua vez, pode rearranjar-se fazendo com que o elétron retorne à sua camada original liberando energia na forma de calor, ou interagir com compostos receptores e doadores de elétron adsorvidos na superfície do semicondutor proporcionando assim, reações do tipo redox.⁹

De modo geral, os buracos formados na camada de valência são excelentes oxidantes, pois possuem potencial em torno de + 1 a 3,5 V, enquanto que os elétrons que vão para a camada condução são bons redutores cujo potencial é varia de + 0,5 a -1,5 V. Assim a maioria das fotodegradações utiliza o potencial ocasionado pelo buraco para oxidar os compostos.⁹

Os semicondutores apresentados, apesar de terem um mecanismo geral de atuação, cada um possui a sua peculiaridade. Portanto serão discutidas características e mecanismos sobre o catalisador a ser utilizado neste trabalho.

O fotocatalisador TiO_2

O dióxido de titânio é amplamente empregado em processos fotocatalíticos devido a algumas de suas características como alta estabilidade, não toxicidade, baixo custo, possibilidade de ativação por luz solar, ampla faixa de pH,

insolubilidade em água, além de produzir os buracos na BV com alto poder de oxidação, e os elétrons promovidos para a BC são suficientemente redutores para produzir radicais superóxido a partir da molécula de O₂.^{8, 10, 11}

O dióxido de titânio cristalino pode ser encontrado em três formas distintas: anatase, rutilo e bruquita, sendo os dois primeiros, os mais utilizados em fotocatalise.⁸

A microestrutura do TiO₂, em geral, é formada por um íon de Ti⁴⁺ rodeado por seis íons de O²⁻ como em um octaedro. Contudo a anatase e o rutilo possuem simetria tetragonal, sendo a diferença entre estas duas estruturas devida à distorção dos octaedros formados pelos íons de oxigênio, proporcionando assim, diferentes densidades e diferentes energias de band gap. A Figura 1 ilustra ambas estruturas.^{8,12}

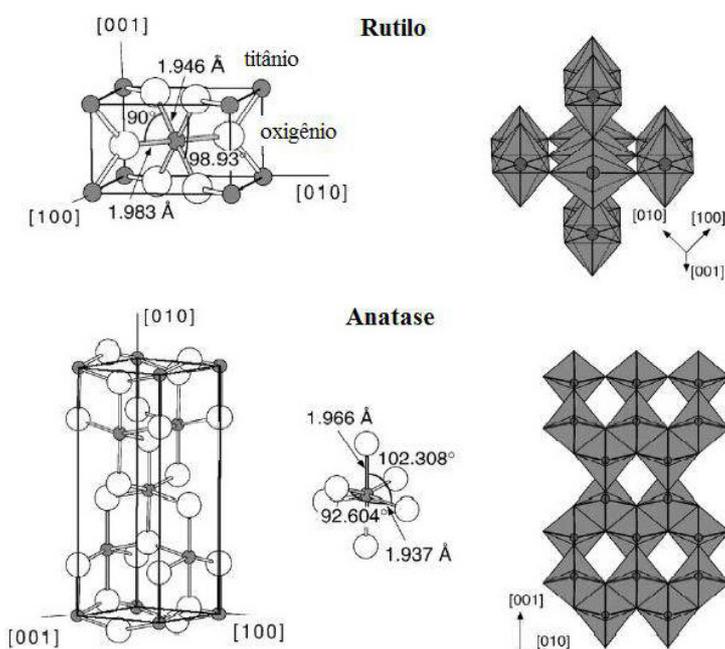


Figura 1. Representação das estruturas cristalinas anatase e rutilo.⁸

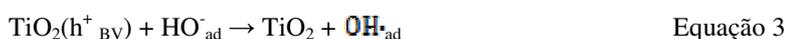
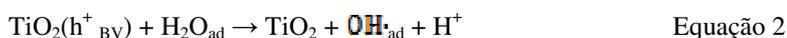
Ambas as formas são amplamente utilizadas em processos fotocatalíticos, entretanto a anatase é aplicada de forma preferencial pois possibilita maior adsorção de moléculas em sua estrutura. O valor de energia associado ao band gap é de 3,2 eV para esta estrutura e corresponde à 385 nm.⁸

Mecanismo de catálise do TiO₂

No caso do dióxido de titânio, ao incidir radiação com energia adequada, isto é com comprimento de onda menores que 390 nm é formado o par elétron-buraco de acordo com a Equação 1.¹³



Em seguida, as espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador, como moléculas de água, ou íons hidroxilas são oxidados pelos buracos da BV gerando então radicais hidroxilas, como é mostrado nas Equações 2 e 3.¹³



Já os elétrons presentes na BC são os responsáveis por reduzir oxigênio adsorvido na superfície do semiconductor, ou outras moléculas acceptoras de elétrons, como descrito na Equação 4. O íon O_2^- formado pode se combinar com algum próton da solução e gerar o radical $HO_2\cdot$ como é representado na Equação 5.¹³



Estas reações estão representadas no esquema mostrado na Figura 2.

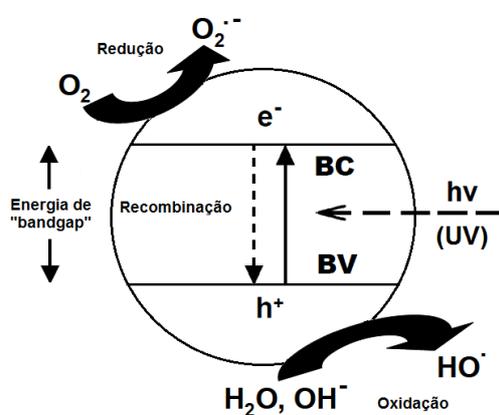


Figura 2. Representação do par elétron-buraco e algumas reações que ocorrem na superfície do semiconductor.⁸

O dióxido de titânio é considerado o semiconductor mais fotoativo, contudo, as principais desvantagens são: o rearranjo entre o par elétron-buraco e a redução dos próprios radicais hidroxilas formados, ocasionando a baixa eficiência quântica deste método. Por estes motivos, buscando aprimorar a ainda mais a eficiência do processo, foram desenvolvidas diversas maneiras de amenizar estas recombinações. Alguns destes métodos serão apresentados adiante.^{8,13}

Formas de aplicação do TiO_2 nos processos fotocatalíticos

Existem inúmeras formas de utilizar o TiO_2 nos processos fotocatalíticos, e esta diversidade é devida à procura por maior eficiência. Portanto, alguns fatores que possuem influência no processo são aprimorados para melhores resultados. Estes fatores são: tamanho de partícula, área superficial e porosidade, concentração, e a forma no qual o TiO_2 estará no meio.⁸

Baseando-se na busca por otimização destas e outras condições foram desenvolvidas diferentes formas de se utilizar o TiO_2 sendo as principais:

- em suspensão, possibilitando uma maior área superficial;
- mobilizado em uma superfície, eliminando a necessidade de recuperação ao final do processo;
- com modificação no óxido por meio da adição de elementos como nitrogênio, carbono, enxofre e bismuto para a ativação do TiO_2 sob ação da luz visível, ou seja, levar à diminuição da energia de band gap.
- com modificação no óxido por meio da adição de metais com o objetivo de dificultar a recombinação do par elétron-buraco, e também de reduzir a energia de band gap.^{8,9}

Para que estas alterações sejam implementadas, torna-se necessário desenvolver métodos de síntese e de imobilização. Assim há uma grande variedade de métodos, dentre os quais estão: de microemulsão, sol-gel, precipitação homogênea, hidrotérmico, solvotérmico, sínteses eletroquímicas, entre outros.⁸

No caso específico de síntese eletroquímica do TiO_2 como fotocatalisador, há duas formas principais utilizadas. A primeira delas é via eletrodeposição por meio de um processo de oxidação anódica que leva à formação de um filme. Este método pode ser realizado através de diversos compostos de titânio como TiCl_3 , $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, entre outros. Já a segunda forma é síntese de nanotubos ou nanofios de TiO_2 a partir de folhas ou chapas de titânio, fazendo uso de soluções contendo fluoreto.^{10, 14}

Algumas vantagens do uso da síntese eletroquímica com relação às outras técnicas, são baixo custo, baixa temperatura requerida e maior controle da morfologia do óxido obtido.⁸

Oxidação Anódica

Um processo de oxidação anódica pode ser realizado por dois modos distintos podendo ser galvanostático, no qual não há variação de corrente e o modo potencioestático cujo potencial aplicado é fixo.¹⁵

Com relação ao método galvanostático, o aumento da espessura do óxido leva ao aumento do potencial a ser aplicado no sistema. Entretanto, para um dado valor de potencial aplicado, haverá a ruptura do óxido formado, sendo este ponto denominado potencial de ruptura. Nestas circunstâncias, podem ocorrer variações no potencial, juntamente de desprendimento de oxigênio do eletrodo e faíscas.¹⁵

Este potencial de ruptura tende a limitar a espessura do óxido formado. Entretanto, se for aplicado um potencial ainda maior, serão ocasionadas diversas rupturas e reconstrução deste óxido, o que levará a uma alta porosidade enquanto que a espessura dependerá da natureza do eletrólito e do potencial aplicado.¹⁵

Esta técnica é conhecida como oxidação por micro-arco (MAO) e consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um potencial maior que o potencial de ruptura visando obter óxidos com maior espessura e porosidade.¹⁵

OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem em verificar a eficiência da fotodegradação de soluções residuais de formaldeído por meio de processo oxidativo avançado, utilizando como catalisador uma chapa de titânio anodizada. E após os testes necessários, construir um fotorreator em escala piloto para o tratamento de resíduos.

METODOLOGIA

Este trabalho é dividido em 3 etapas principais:

A primeira etapa é destinada à preparação do fotocatalisador, ou seja, a anodização do titânio metálico seguido da análise e caracterização da superfície obtida.

A segunda etapa compreende em montar um sistema teste em escala de bancada, de forma simplificada, para verificar se o dióxido de titânio formado é eficaz na degradação do formaldeído. Nesta etapa os procedimentos e parâmetros de processo serão levantados e as condições de operação serão otimizadas. Este processo terá sua eficiência constatada por meio de análises de carbono orgânico total (COT) que são determinantes para verificar a quantidade de formaldeído degradado.

Na terceira etapa, será construído o fotorreator, em escala piloto, para ampliar a escala do processo de fotodegradação, utilizando os parâmetros definidos na etapa anterior. Este processo também será testado por análises de COT.

1- Primeira etapa

Inicialmente foi utilizada uma barra de titânio, fornecida pela empresa Leore Group, de dimensões de 5,5 mm de diâmetro por 25,8 cm de comprimento com grau de pureza 3 que recebeu um tratamento superficial, via oxidação anódica.

Este processo foi realizado por meio da técnica de oxidação por micro-arco em uma solução de tampão fosfato constituída de Na_2HPO_4 ($35,81 \text{ g.L}^{-1}$) e NaH_2PO_4 ($13,80 \text{ g.L}^{-1}$) de pH 5. O potencial aplicado foi de 290 V através da fonte de tensão estabilizada Tectrol 300 V dc/1 A com contra-eletródo de aço inoxidável AISI 316.

Em seguida, o óxido formado foi caracterizado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

Estes procedimentos foram realizados pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos.

2- Segunda etapa

O teste foi realizado em um béquer de 1000 mL contendo 900 mL de solução de formaldeído de concentração conhecida ($1,25 \text{ mol/L}$). Nesta solução, foi submergido o bulbo de uma lâmpada de luz negra de 25 W, Aiha modelo AH-3U-25-127- Preto, com a barra de titânio oxidada em paralelo, como mostra a Figura 3.

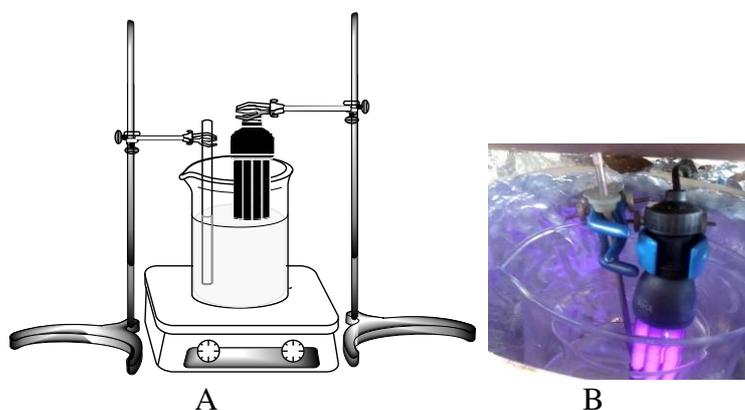


Figura 3. A) representação esquemática do sistema de teste utilizado; B) fotografia do sistema.

O sistema teste utilizado para realizar a fotodegradação, nesta etapa, simula um reator em batelada, sendo o mais simples possível, visando determinar o quão eficiente é o processo e alguns parâmetros para sua otimização.

Durante a degradação, o sistema foi mantido sob agitação mecânica, por meio do agitador eletromagnético Marte modelo Mag-01 269688 e isolado da interferência de radiação externa.

Além disso, o béquer de 1000 mL ficou dentro de um banho de gelo, para evitar grande elevação de temperatura no sistema. Desta forma, a temperatura foi aferida constantemente, enquanto que o pH da solução foi medido no início e no final da reação.

O tempo de experimento foi de 3 horas, e as alíquotas para o análise de COT, foram coletadas antes do início da fotodegradação, para que a solução utilizada tivesse concentração conhecida, e após o término das 3 horas para que pudesse ser avaliado o teor de carbono em solução e relacionar com o processo de foto-oxidação. As alíquotas ficaram guardadas em frasco âmbar e sob refrigeração, até serem encaminhadas para análise de COT feita por um equipamento Shimadzu TOC-5000 A.

A análise de TOC foi realizada pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo de São Carlos.

3- Terceira etapa

Após os testes necessários será construído o fotorreator como está ilustrado na Figura 4.

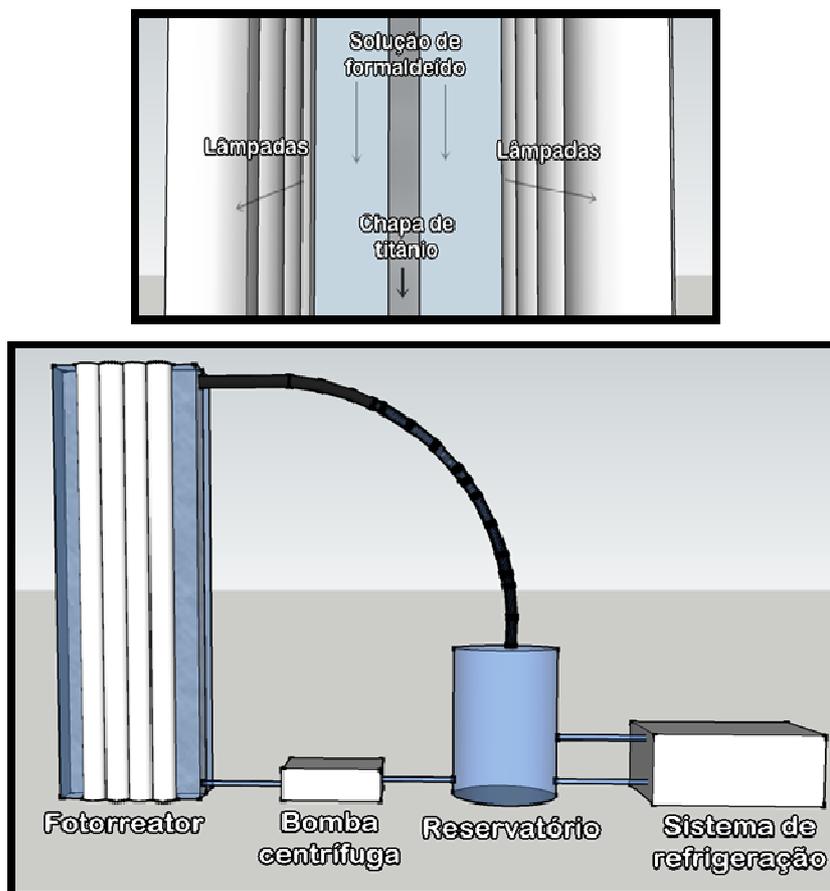


Figura 4. Projeto do fotorreator, no qual a primeira figura mostra a visão interna e a segunda contém a parte externa do sistema.

O sistema do fotorreator será composto por: 8 lâmpadas UV-A de 45 cm, 350 nm e 15 W cada, uma chapa de titânio de 10 cm de largura por 43 cm de altura, o reservatório, a bomba centrífuga e o sistema de refrigeração. A chapa ficará no centro, seguida por uma camada de solução que passará nos dois lados, e as lâmpadas ficarão em contato com o líquido, sendo dispostas 4 de cada um dos lados.

A estrutura da fotorreator, com um todo, será em vidro, que será inserido dentro de uma caixa de madeira para proteção do operador contra a radiação UV e para fornecer maior resistência.

Para circular a solução pelo sistema será utilizada uma bomba centrífuga de vazão aproximada de 0,3 L/ min. A temperatura será mantida constante durante o processo utilizando um sistema de refrigeração. O pH e a temperatura serão monitorados e a retirada das alíquotas para análise de COT serão realizadas de acordo com o procedimento descrito na etapa anterior, sempre ao início e final do processo.

Além da análise de COT, pretende-se realizar análises via cromatografia gasosa (GC) para verificar as concentrações inicial e final de formaldeído, ou então, por método espectrofotométrico que consiste na reação do formaldeído com a acetilacetona na presença de acetato de amônio formando 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina, sua fórmula estrutural está representada na Figura 5. Após uma etapa de extração, o composto formado pode ser analisado via espectrofotômetro na região do UV-vis, resultando em uma banda de absorção no comprimento de onda de 410 nm. ¹⁶

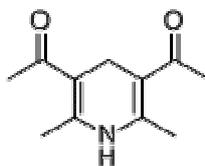


Figura 5. Representação da forma estrutural do 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina.¹⁷

RESULTADOS E DISCUSSÃO

I - Resultados da primeira etapa

1- Oxidação Anódica da barra de titânio.

A oxidação foi realizada pelo método de MAO, descrito anteriormente, utilizando eletrólito de tampão fosfato e potencial aplicado de 290 V.

Sabendo que o potencial de ruptura de um óxido varia consideravelmente com o eletrólito utilizado e, além disso, como o objetivo é obter óxidos mais espessos, utilizou-se o tampão fosfato por ser uma das soluções em que o óxido sobre Ti puro apresenta maior potencial de ruptura (aproximadamente 200 V).

O método MAO requer que o potencial aplicado seja maior que o potencial de ruptura do óxido, o que justifica o valor de 290 V.

2- Análise de microscopia eletrônica de varredura

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após o tratamento por oxidação anódica, indica que a superfície do dióxido de titânio apresenta-se rugosa e com grande área superficial, como é mostrado na Figura 6. O aumento da área superficial favorece o processo de fotocatalise, devido ao aumento da área de adsorção do composto a ser oxidado na superfície do catalisador.

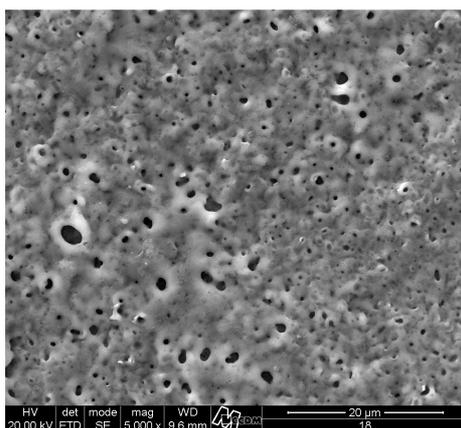


Figura 6: Imagem MEV do óxido por MAO.

3- Análise do espectro Raman

A Figura 7 mostra o espectro Raman do óxido obtido, que possui as principais bandas em 152, 404, 519, 641 cm^{-1} o que é condizente com outro espectro de TiO_2 na fase anatase mostrado na Figura 8.

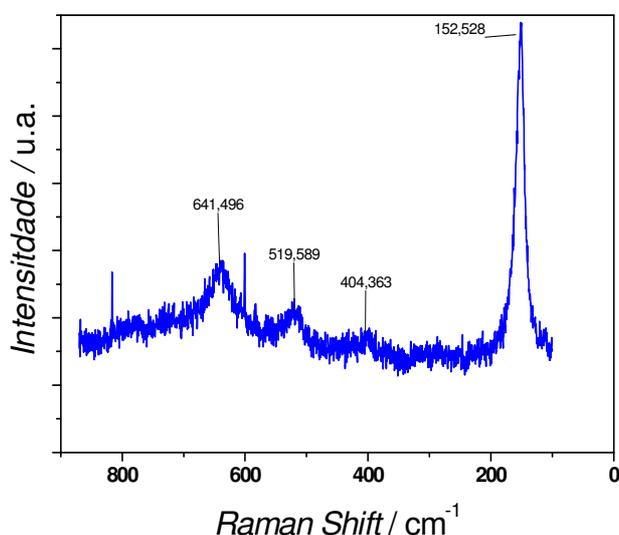


Figura 7. Espectro Raman do óxido de titânio formado.

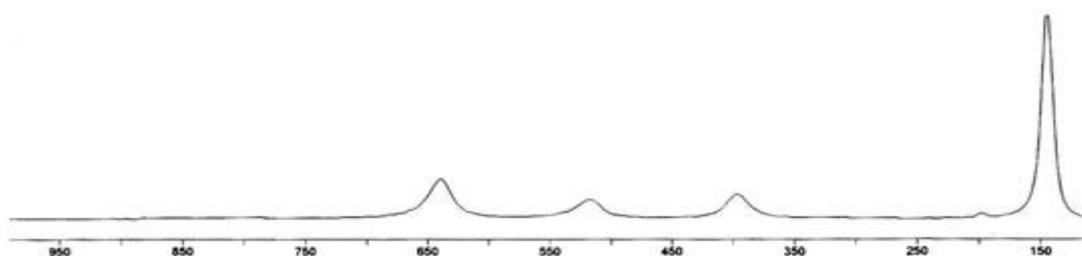


Figura 8. Espectro Raman do dióxido de titânio na forma anatase.¹⁸

Além disto, por meio da teoria de grupo pode-se obter 6 modos vibracionais distintos da forma anatase, que são condizentes com as seguintes bandas: 144, 197, 399, 513, 519 e 639 cm^{-1} , confirmando assim a estrutura e composição do óxido obtido.¹⁹

II - Resultados da segunda etapa

No sistema teste, foi medida a temperatura e o pH da solução no início do processo, com valores de temperatura de 19°C e o pH igual a 5. Ao término do período de 3 horas, estes dois parâmetros foram medidos, sendo que a temperatura encontrava-se em 27°C e o pH em 6.

Houve certa variação de temperatura (de 19°C à 28°C), visto que o controle foi feito por banho de gelo. Mas acredita-se que este fator não tenha atrapalhado de fato o processo, pois o aumento da temperatura, favorece o aumento da energia cinética e amplia a possibilidade de um radical formado reagir com o composto orgânico. Entretanto, temperaturas elevadas devem ser evitadas, pois poderiam ocorrer perdas do formaldeído por volatilização.

Com relação ao tipo de fonte de radiação utilizada, a lâmpada de luz negra é similar a uma lâmpada de vapor de mercúrio, porém seu bulbo externo possui óxido de níquel, sendo conhecido por vidro de Wood. Este por sua vez, retém os raios UV-B e UV-C, deixando passar a radiação UV-A, que é o ultravioleta próximo, cujo comprimento de onda vai de 315 à 400 nm.²⁰

De acordo com o que foi exposto na introdução, a incidência desta faixa de radiação no dióxido de titânio, especificamente abaixo de 390 nm para o TiO₂ e em 385 nm para a forma anatase levará ao processo de fotodegradação do composto orgânico.

A Figura 9 retrata o espectro com os comprimentos de onda, nos quais ocorre emissão, para as lâmpadas de luz negra disponíveis comercialmente.

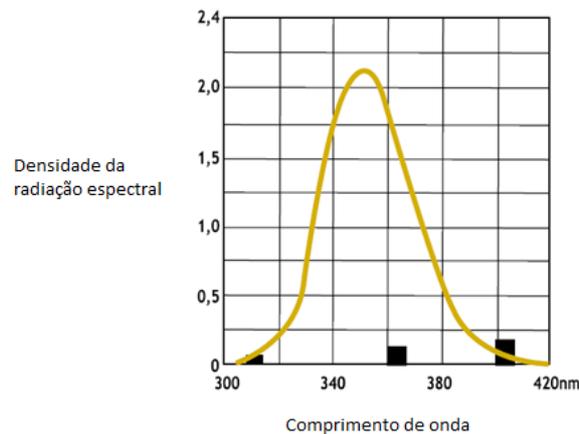


Figura 9. Espectro de distribuição de radiação espectral convencional de uma lâmpada de luz negra. Fonte: 21

1 - Análise de TOC

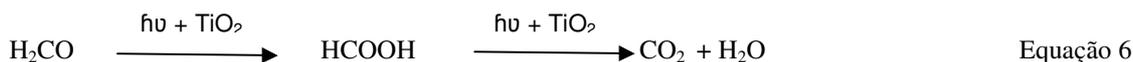
Após a realização do teste, as alíquotas foram encaminhadas para a análise de COT, cujo resultado é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado da análise de COT

Parâmetros		Amostras	
Carbono Orgânico Total	(mg C L ⁻¹)	Inicial	Final
		15.100	14.370

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, houve uma redução de apenas 4,8% do teor de carbono.

Ou seja, apenas 4,8% do formaldeído inicial foi mineralizado e liberado na forma de dióxido de carbono, de acordo com a equação 6.



Como o resultado é muito baixo, alguns fatores foram avaliados e relacionados à baixa eficiência do processo.

- Proporção área/volume: a área da barra de titânio é pequena para uma solução de volume de 900 mL. Além deste fato, a área da barra que recebe de fato radiação é menor ainda, visto que só havia uma lâmpada, o que possibilitava irradiação em apenas um dos lados.

- Alta concentração do poluente: para processos oxidativos a concentração em específico do formaldeído deve ser de 1200 mg.L⁻¹, para que se tenha boa eficiência na degradação. Além disso, se houver uma elevada concentração do poluente, a tendência é que haja menor disponibilidade dos sítios catalíticos, e com isso pode haver uma diminuição da velocidade da reação, requerendo mais tempo para a mineralização.^{2, 10}

Com base nestes resultados, será montado um outro sistema para a realização de um outro experimento, levando em consideração a proporção área/volume, e sua iluminação de modo mais efetivo, além de uma diminuição na concentração do poluente.

De modo a complementar o COT, será introduzida uma outra análise para quantificar o formaldeído inicial e final, para que seja conhecida a composição da solução após o processo fotocatalítico. A análise poderá ser via CG ou por método espectrofotométrico.

Isto será adotado pois, como há a formação de um composto parcialmente oxidado, que é o ácido metanóico, antes da mineralização do formaldeído, pode haver a possibilidade de ter ocorrido a oxidação do formaldeído que o transformou em ácido metanóico, porém como a quantidade de carbono é a mesma não ocorre diferenciação entre os compostos por COT. Assim, será possível verificar, após o processo de fotodegradação, o quanto de formaldeído ainda há em solução, e o quanto foi mineralizado, e por balanço de massa determinar a concentração de ácido metanóico.

CONCLUSÃO

Com este trabalho foi possível concluir que a escolha dos POAs, em específico da fotocatalise heterogênea, apresenta-se eficiente e vantajosa em vários aspectos, mesmo dentre inúmeros métodos para tratamento de soluções residuais.

Serão realizadas alterações no sistema teste para que haja uma melhora da eficiência do processo, além do uso de mais análises para quantificação e identificação mais adequada dos produtos em solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Saqueto, Karla Carolina. Estudo dos resíduos perigosos do campus de Araras da Universidade Federal de São Carlos visando a sua gestão. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. 143 p.
2. Kisen, Carla Yuri. Avaliação do desempenho de um fotorreator para o estudo da degradação de resíduos contendo formol pelo processo foto-Fenton. Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. 35 p.
3. Ozorio, Jose Estevan Vieira. Avaliação da quantidade de formaldeído liberado por cimentos endodônticos. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012. 157 p.
4. CETESB. Ficha de informação toxicológica - Formaldeído. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/formaldeido.pdf>. Data: 10 de setembro de 2014
5. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 33, 2010. Águas de Lindóia. Resumo: Sistema de análises em fluxo com multicomutação para a determinação espectrofotométrica de formaldeído em alimentos. Águas de Lindóias: SBQ, 2010.
6. Oliveira, Sonia Valle W. Borges de.; Zaiat, Marcelo. Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia. Disponível em: http://www.rbciamb.com.br/images/online/01_artigo_2_artigos140.pdf. Data: 10 de setembro de 2014.
7. Sustainable Sanitation and Water Management - Advanced Oxidation Process. Disponível em <http://www.sswm.info/category/implementation-tools/water-purification/hardware/semi-centralised-drinking-water-treatme-17>. Data: 10 de setembro de 2014
8. Ramos, Dayana Doffinger. Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012. 72 p.

9. Soares, Gabriela Byzynski. Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: avaliação do papel d dopante nitrogênio na atividade de TiO₂. Tese apresentada ao Departamento de Química da Universidade de São Carlos, São Carlos, 2013. 114 p.
10. Carp, O, *et al.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 2004. p. 33–177.
11. Fujishima, Akira et al. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 2000. p. 1–21
12. Brandão, Frederico Dias. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008. 122 p.
13. Bauer, R. et al. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 53, 1999. p. 131-144
14. Tsui, Lok-kun.; Zangari, Giovanni. Water content in the anodization electrolyte affects the electrochemical and electronic transport properties of TiO₂ nanotubes: a study by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 121, 2014. p. 203– 209
15. Tossato, Laís Tereza Duarte. Estudos do crescimento anódico de óxidos e da deposição de apatitas sobre a liga biocompatível Ti-NiNb-13Zr. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Físico-Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009. 200 p.
16. Ceccato, Diego Ariça. Determinação da concentração de formaldeído em alisantes capilares e comparação com a legislação vigente para efeitos de prevenção de intoxicação de usuários. *Anais do Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, Presidente Prudente*, 21 a 24 de outubro, 2013.
17. Chemical Book - 3,5-diacetyl-1,4-dihydro-2,6-lutidine. Disponível em http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3462034.htm. Data: 10 de setembro de 2014.
18. Modern spectroscopy - Disponível em <http://www.modernmicroscopy.com/main.asp?article=27&page=2>. Data: 10 de setembro de 2014.
19. Reunião Anual Da Sociedade Brasileira De Química, 37., 2014. Natal. Resumo: Estudo das Propriedades estruturais de TiO₂:Eu³⁺ através da espectroscopia Raman. Natal: SBQ, 2014.
- 20 Luz, M, J. Luminotécnica. Disponível em <http://www.iar.unicamp.br/lab/luz/ld/Livros/Luminotecnica.pdf> Data: 10 de setembro de 2014.
21. Técnicas de avaliação de agentes ambientais: manual SESI. Brasília, 2007. Disponível em: http://www.cpn-nr18.com.br/uploads/documentos-gerais/tcnicas_de_avaliacao_de_agentes_ambientais_.pdf. Data: 10 de setembro de 2014.