

SANTOS, J. M., Dissertação de Mestrado – Abril/2006

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS
CAMPUS DE BAURU**

***ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE COAGULAÇÃO/FLOGULAÇÃO PARA
REMOÇÃO DO CATALISADOR TiO₂ DO MEIO REACIONAL APÓS
FOTODEGRADAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA***

JOMILSON MORAES DOS SANTOS

Orientador: Prof.Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências da UNESP–Campus de Bauru, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais.

**Bauru-SP
Abril-2006**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

A Deus

A quem dedico toda minha gratidão,
como diz o apóstolo Paulo: “*Tudo posso naquele que me fortalece*”.
Filipenses 4;13.

Aos Meus Pais

José Pereira e Bernarda Moraes(*In Memorium*)
Minha imensa gratidão, por seu imensurável amor
e sua constante dedicação.

A Minha Eterna Namorada (Esposa)

Maria(Eleneude)

Pelo amor, companheirismo, dedicação, compreensão
e muita paciência em todos os momentos durante esta caminhada.

Ao Filho

Robson Marcel

Por toda a alegria que ele está me proporcionando.

Aos Meus Irmãos

José Carlos, Jobson, Jodson, Zenaide, Simão e Joás
Pelo companheirismo, amizade, idéias (conversas)
e por tudo que passamos juntos, valeu!.

AGRADECIMENTOS

Se hoje estou aqui, é porque Deus me guiou e nos momentos de desânimo em Seus braços me carregou.

A Ele devo toda minha vida, e também, mais essa etapa cumprida; pois quando pensei em desistir ou recuar Ele estendia o Seu braço e me ajudava a continuar.

Obrigado Senhor, pelas pessoas que me ajudaram a crescer e também por seu amor que me incitou a viver.

A ti dedico toda a glória por mais esse passo, mais essa vitória.

Agradeço em especial ao casal: Prof.Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino e a Prof^ª.Dr^ª. Margarida Júri Saeki, pela orientação profissional, e contribuição na minha formação enquanto pesquisador, e pela sua sincera amizade e paciência.

Aos Professores: Prof.Dr. José Pedro Serra Valente e Prof.Dr.Pedro de Magalhães Padilha, pela ajuda, explicações e discussões que foram de grande avalia para a realização do presente trabalho.

Aos Professores Doutores: Julio Toshimi, Alberto Cavalheiro e Sônia, pelo auxílio constante e convivência.

Aos colegas pós-graduandos Jorge Diniz, Silvio, Fabio, Renato, Valtair e Adriana, pelo companheirismo e convivência agradável.

Aos Técnicos do departamento de Química e Bioquímica do IB, Fabinho, Luis Cláudio, Ivalde e Vânia, pela ajuda constante e por sempre contribuírem positivamente com todos que trabalham juntos, ou perto deles.

Ao Pessoal da Seção de Pós-graduação(SPG) da Faculdade de Ciências de Bauru-UNESP e ao departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências(IB)-UNESP, Campos de Botucatu-SP.

A FAPESP e ao Governo do Maranhão pelo suporte financeiro.

À todos que contribuíram direto ou indiretamente para a realização deste trabalho.

DADOS CURRICULARES

JOMILSON MORAES DOS SANTOS

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 20/11/1964
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: São Luis – MA
- 1.4. Estado Civil: Casado
- 1.5. Filiação: Pai: José Pereira dos Santos
Mãe: Bernarda Moraes dos Santos
- 1.6. Profissão: Professor
- 1.7. Documento de Identidade: 669.806 – PI
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: CIC: 229.995.903-34
- 1.9. Carteira de Identidade Profissional:
CRQ: 11100068 – 11ª Região
MEC/MA: LP 9800155
- 1.10. Endereço: Rua Marília, Nº 290-F, Vila Antártica
CEP: 18.608 – 560 - Botucatu-SP
e-mail: jomilson@fc.unesp.br

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Licenciatura em Química
Curso de Licenciatura em Química concluído em 1998, na Universidade Estadual do Maranhão – UEMA.
- 2.2. Mestrando em Ciências e Tecnologia de Materiais
Curso de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais (em desenvolvimento) na Faculdade de Ciências em Bauru-UNESP (previsão para defesa: Abril/2006)

3. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 3.1. XXXVIII – Congresso Brasileiro de Química, UFMA – São Luis-MA, 21 a 24 de Setembro de 1998.
- 3.2. 2ª Semana de Química, UEMA-CESI, Imperatriz-MA, 17 a 21 de junho de 2002.
- 3.3. 54ª Reunião Anual da SBPC – Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, UFGO – Goiânia-GO, 8 a 12 de Julho de 2002.
- 3.4. 15ª Encontro Regional de Química - SBQ-ARRPSC, Ribeirão Preto-SP, 10 a 11 de Outubro de 2005.
- 3.5. BRAZILIAN MRS MEETING 2005 – IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife-PE, 16 a 19 de Outubro de 2005.
- 3.6. 1ª Reunião Técnica do Programa da Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, UNESP-Bauru-SP, 9 de Dezembro de 2005.

4. Trabalhos resumidos publicados em anais de eventos

- 4.1. Separação do TiO_2 de Suspensões de Fotocatalise e Co-remoção de Metais Pesados. 15ª Encontro Regional de Química - SBQ-ARRPSC, Ribeirão Preto-SP, 10 a 11 de Outubro de 2005.
- 4.2. Study of Photocatalytic Decomposition of Phenol Using TiO_2 Thin Film Prepared By Sol-gel Technique. BRAZILIAN MRS MEETING 2005 – IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife-PE, 16 a 19 de Outubro de 2005.
- 4.3. Coagulation-Flocculation: Removal of TiO_2 of Suspensions Used in Photocatalysis and of Remining Cu^{2+} , Cd^{2+} and Phenol After the Treatment of the Water. BRAZILIAN MRS MEETING 2005 – IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife-PE, 16 a 19 de Outubro de 2005.
- 4.4. Utilização do TiO_2 na Fotodegradação Matéria Orgânica e Remoção de íons Cu^{2+} e Cd^{2+} de Águas Residuárias. 1ª Reunião Técnica do Programa da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, UNESP-Bauru-SP, 9 de Dezembro de 2005.

SANTOS, J. M., Dissertação de Mestrado – Abril/2006

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO PARA REMOÇÃO DO CATALISADOR TiO_2 DO MEIO REACIONAL APÓS FOTODEGRADAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA. Bauru, 2006. 40p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais – Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista.

Autor: JOMILSON MORAES DOS SANTOS

Orientador: ARIIVALDO DE OLIVEIRA FLORENTINO

RESUMO

Esse estudo investigou a cinética de coagulação-floculação do TiO_2 em suspensão aquosa de baixa força iônica (água destilada) e força iônica média (água de abastecimento público), em função do pH e da adição de sulfato de alumínio. A coagulação-floculação do TiO_2 ocorre quando o pH é ajustado próximo ao pH do potencial isoelétrico, pela compressão da camada de difusão ou pela adsorção-hidrólise com íons Al^{3+} . Em suspensões de TiO_2 com baixa força iônica, a coagulação ocorre a um determinado pH (4,0 e 7,0), uma vez que ele depende basicamente da superfície do óxido. Com adição de um coadjuvante de sedimentação (por ex. sulfato de alumínio), na qual a força iônica é alta, a coagulação-floculação ocorre muito rápido. O tempo de decantação do material em suspensão foi de 2:00 h, foi comparada a cinética de sedimentação da decantação simples com a realizada em Jar Test sob a influencia de agitação rápida (eletrocinético) e lenta (ortocinético) antes de permitir a sedimentação. O melhor desempenho foi em Jar Test, turbidez final de 10 NTU.

SANTOS, J. M., Dissertação de Mestrado – Abril/2006

STUDY OF THE COAGULATION-FLOCCULATION CONDITIONS TO TiO₂ CATALYST REMOTION FROM REACTIONAL MEDIUM AFTER PHOTODEGRADATION OF THE ORGANIC LOAD. Bauru, 2006. 40p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais – Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista.

Autor: JOMILSON MORAES DOS SANTOS

Orientador: ARIIVALDO DE OLIVEIRA FLORENTINO

ABSTRACT

This study investigated the coagulation-flocculation kinetics of TiO₂ in an aqueous suspension of low-strength ionic solution (distilled water) and a medium-strength ionic solution (tap water) as a function of pH and of the addition of aluminum sulfate. Coagulation-flocculation of TiO₂ occurs when the pH is adjusted close to the isoelectric potential (iep), by compression of the diffusion layer or by adsorption-hydrolysis with Al³⁺ ions. In TiO₂ suspensions with low electric strength, coagulation takes place at certain pH (4,0 and 7,0) since it depends basically on the oxide surface. With the addition of sedimentation aid (e.g., aluminum sulfate), in which the ionic strength is high, coagulation-flocculation, takes place very fast. The decantation time of the material in suspension was of 2h. The sedimentation kinetic of the simple decantation was compared to that carried out in Jar Test under influence of fast stirring (electrokinetic) and slow stirring (ortokinetic) before sedimentation set up. The best performance was in Jar Test, final turbidez of 10 NTU.

ÍNDICE

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
1. INTRODUÇÃO	11
1.1. PROCESSO FOTOCATALÍTICO SOBRE TiO ₂ .	12
1.2. PROCESSO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.	15
2. OBJETIVO	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1. Teste catalítico.	18
3.2. Estudos de coagulação-floculação.	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1. Aplicação do Método.	36
5. CONCLUSÃO	37
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

TABELAS

	<i>Página</i>
Tabela 1. Resultados das determinações físico-químicas da água destilada e de força iônica média.	21
Tabela 2 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, sem a presença de molécula orgânica na suspensão.	31
Tabela 3 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, na presença de fenol na suspensão.	32
Tabela 4 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, na presença de biftalato de potássio na suspensão.	33
Tabela 5 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, na presença de ácido húmico na suspensão.	34

FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 1. Ilustração do Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea em água sobre a superfície da titânia.	13
Figura 2. Sistema utilizado para processo de fotodegradação usando o catalisador em suspensão.	19
Figura 3. Sistema utilizado para processo de coagulação/floculação do catalisador TiO ₂ .	20
Figura 4. Fotodegradação do fenol com e sem adição de Cu ²⁺ e Cd ²⁺ em função do tempo de irradiação; catalisador: TiO ₂ P25, luz UV-λ=365 nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante.	22
Figura 5. Fotodegradação do Ácido Húmico com e sem adição de Cu ²⁺ e Cd ²⁺ em função do tempo de irradiação; catalisador: TiO ₂ P25, luz UV-λ=365 nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante.	23
Figura 6. Fotodegradação do Hidrogenoftalato de Potássio com e sem adição de Cu ²⁺ e Cd ²⁺ em função do tempo de irradiação; catalisador: TiO ₂ P25, luz UV-λ=365 nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante.	24

	<i>Página</i>
Figura 7. Cinética de sedimentações do TiO_2 com e sem tratamento em Jar Test, sem ajuste de pH e sem adição de sulfato de alumínio.	25
Figura 8. Comparações entre as sedimentações em Jar Test e decantação espontânea, sem ajuste de pH e com adição de sulfato de alumínio.	26
Figura 9. Comparações entre as sedimentações do TiO_2 em Jar Test e decantação espontânea, em $pH = 7$ e sem adição de sulfato de alumínio.	26
Figura 10. Comparações entre as sedimentações do TiO_2 em Jar Test e decantação espontânea, em $pH = 7$ e com adição de sulfato de alumínio.	27
Figura 11. Representação esquemática dos grupos do OH na superfície do TiO_2 : sitio A – OH, os grupos ligaram-se a um único átomo titânio; sitio B – OH, o grupo ligou-se a dois átomos titânio; sitio C – OH, o grupo ligou-se às bordas do cristal.	28
Figura 12. Grau de dissociação característico para a superfície do TiO_2 em função do pH.	30

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos corpos d'água vem se tornando um problema cada vez mais grave nos últimos anos. O descarte de rejeitos industriais, de esgoto doméstico e de resíduos agrícolas provocou o aumento considerável de poluentes nos ambientes aquático, levando à redução, e muitas vezes a extinção, de recursos hídricos. Portanto, além da redução dos rejeitos desta natureza, outros caminhos devem ser tomados para a resolução deste grave problema. O tratamento das águas residuárias é uma resposta muito mais rápida do que a reestruturação das plantas industriais, construção de estações de tratamentos de um grande número de aglomerados urbanos do país, ou o desenvolvimento de tecnologias apropriadas para tratamentos, situação ideal para a redução da contaminação das águas. Dentro deste contexto de urgência, alinham-se pesquisas que buscam maior eficiência nos processos de descontaminação e novas soluções para a preservação, recuperação e racionalização do uso dos recursos hídricos.

A fotocatalise heterogênea é uma destas tecnologias emergente que se destaca por destruir poluentes orgânicos persistentes, utilizando como catalisador um semicondutor que é ativado por radiação UV do sol ou artificial (ALBERCI et al, 1995). O procedimento mais eficiente e barato para o tratamento de águas contaminadas utiliza suspensões de TiO_2 , no entanto, a recuperação ou separação deste óxido dificulta o uso desta técnica em grande escala. Para contornar estas dificuldades muitos pesquisadores estudam a imobilização do TiO_2 em suportes na forma de filmes, porém esbarram na redução da eficiência do processo devido à diminuição do transporte de massa para a superfície do catalisador. A separação das partículas de TiO_2 da suspensão, pelos métodos convencionais (filtração, sedimentação, flotação, etc.) é lenta, cara e de baixa eficiência, sendo portanto necessários estudos para encontrar as melhores condições de sedimentações e que

facilite a separação do catalisador do meio reacional, aliando assim a potencialidade de redução da DQO (Demanda Química de Oxigênio), quando se usa a fotocatalise com a remoção de metais potencialmente tóxicos ou mesmo materiais particulados dos corpos d'água em um só passo.

Sendo assim, este trabalho descreve estudos de condições para precipitação coagulação/floculação visando melhorar o processo de separação do TiO_2 do meio reacional após a degradação fotocatalítica de uma determinada carga de matéria orgânica. Para isso, utilizou-se suspensão de TiO_2 (P25 da Degussa) em água com baixa força iônica (água destilada) e de força iônica média (água de abastecimento público) em diferentes pHs. Foi verificado o efeito do pH e da adição de sulfato de alumínio na cinética de agregação e capacidade de hidrólise. A taxa de remoção de metais potencialmente tóxica também foi estudada.

1.1. PROCESSO FOTOCATALÍTICO SOBRE TiO_2

O mecanismo da fotocatalise se baseia na ativação de um semicondutor, geralmente o TiO_2 , pela luz solar ou artificial (radiação UV-Vis). A incidência da radiação luminosa sobre o semicondutor excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução. A excitação produz buracos (h^+) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes, enquanto os elétrons (e^-) fotogerados se combinam com o oxigênio dissolvido, retardando a recombinação do par elétron buraco (Linsebigler et al., 1995; Safaradeh-Amiri et al., 1996; Minero et al., 1996; Ziolli e Jardim, 1998; Nogueira e Jardim, 1998). Além disso, o oxigênio reage com sítios reduzidos por elétrons da banda de condução, formando inicialmente o íon-radical superóxido (O_2^-) e, posteriormente, peróxidos (Ziolli e Jardim, 1998, Nogueira e Jardim, 1998). Estes últimos podem reagir com elétron fotogerado (ou íon-radical superóxido) formando os radicais OH^\bullet (Linsebigler et al., 1995; Ziolli e Jardim, 1998). Neste mecanismo, a água adsorvida no semicondutor atua no

processo catalítico; tanto a água molecular quanto a dissociada (grupos OH⁻ ligados na superfície do TiO₂), reagem com as lacunas h⁺ fotogeradas para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes (E^o=2,8V) (Nogueira e Jardim, 1998). Uma ilustração deste mecanismo é mostrada na figura 1.

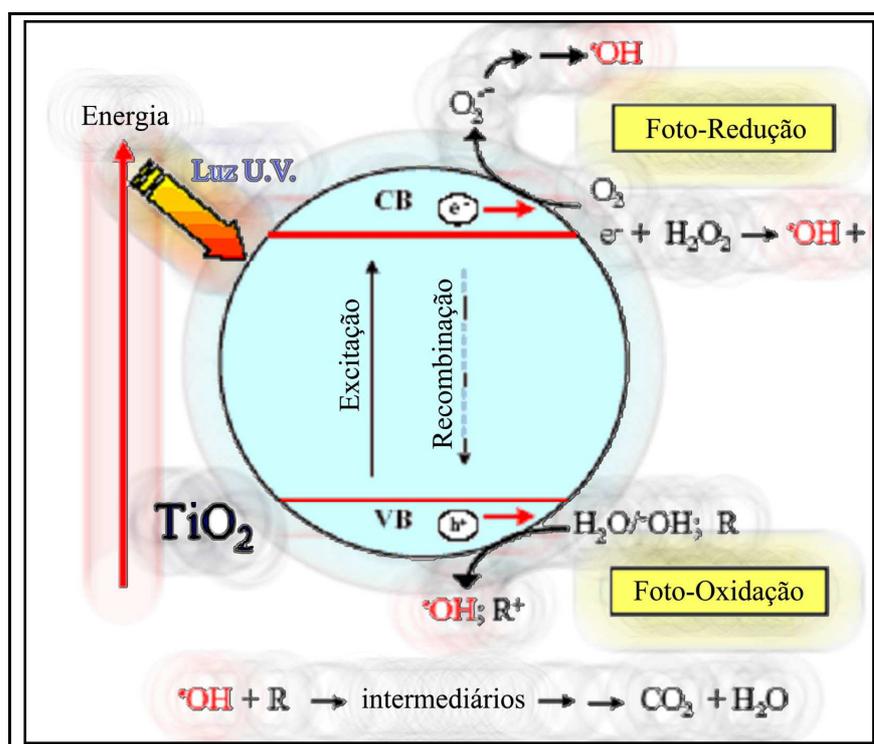


Figura 1: Ilustração do Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea em água sobre a superfície da titânia.

O semicondutor dióxido de titânio (TiO₂) é o mais usado como fotocatalisador devido fundamentalmente à sua alta atividade, sua boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, por não ser tóxico e pode ser foto-estável. Aliado a estas vantagens, ele é também facilmente comercializável devido a sua abundância e baixo custo (Pozzo et al., 1997; Jardim e Ziolli, 1998; Mills et al., 2003; Ahn et al., 2003).

Este material é utilizado basicamente na forma de pó, em suspensão aquosa ou ainda imobilizado em suportes inertes. O processo consiste fundamentalmente em suspender o óxido de titânio na água contaminada, borbulhar oxigênio e irradiar a solução com energia igual ou superior a energia requerida para excitação do semicondutor. Esta energia é a responsável pela promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução e é conhecida como energia do “band gap”. A presença do elétron na banda de condução, dá início a todo o processo de oxidação no meio circundante, e se estende enquanto o material estiver sendo irradiado com a fonte luminosa. Isso conduz à degradação de substâncias tóxicas a intermediários menos nocivos logo nos primeiros estágios do processo e, depois de um determinado tempo, a completa mineralização desses poluentes (Bekbölet et al., 1996; Dionysiou et al., 2000).

A utilização do TiO_2 na forma dispersa é bastante eficiente no tratamento destes resíduos industriais, devido a sua alta área de superfície ($>50\text{m}^2/\text{g}$), pois a geração de radicais hidroxilas, os quais são responsáveis pela degradação oxidativa, é um fenômeno estritamente de superfície. O pó de TiO_2 disponível comercialmente, apresenta duas principais fases cristalinas: anatase e rutilo. A fase anatase, compondo geralmente 3/4 do material exibe maior atividade catalítica na degradação de várias espécies orgânicas (Bozano, 2003; Choi et al., 2004; Sankapal et al., 2005).

Uma das explicações é que a fase anatase tem um número maior de sítios reduzidos de Ti^{3+} que o rutilo. Estes Ti^{3+} são formados pela redução de sítios Ti^{4+} por elétrons fotogerados. Devido à captura dos elétrons fotogerados a velocidade de recombinação dos pares elétron/buraco na superfície do TiO_2 é diminuída e a quantidade de buracos disponíveis para participar na formação de radicais é consideravelmente aumentada (Balasubramanian et al., 2004).

A imobilização das partículas de TiO_2 visando resolver o problema da etapa de remoção por filtração dos corpos d'água, a qual encarece o processo, esbarra na dificuldade em conseguir

boa aderência das partículas de TiO₂ em um suporte inerte. Alternativas como a colagem das partículas em um adesivo previamente impregnado no substrato, não conseguiu resolver o problema da lixiviação ao longo do processo, o que acaba dispersando as partículas no meio e levando ao mesmo problema inicial. Além disso, as características texturais deste sistema reduzem a área disponível para o transporte de massa externa comparado ao sistema utilizando a suspensão de partículas. Alguns caminhos estão sendo propostos atualmente, sempre em busca do aumento da eficiência fotocatalítica a fim de solucionar o problema da baixa atividade nos materiais imobilizados (Bekbölet et al., 1996; Sonawane et al., 2002; Bozano, 2003; Zhang et al., 2003; Balasubramanian et al., 2004).

1.2. PROCESSO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A coagulação/floculação é um processo físico-químico de separação de partículas coloidais e em suspensões de águas naturais ou residuárias. Para que ocorra a separação é necessário desestabilizar a dispersão coloidal ou a suspensão. A desestabilização ocorre com a neutralização das cargas da superfície das partículas em um processo denominado coagulação. Após a neutralização das cargas ocorre agregação das partículas em um processo denominado floculação (formação de flóculos/ agregados maiores), possibilitando a sedimentação.(Di Bernardo, 1993 ; Mendes, 2001 e Pavanelli,2001).

Essa coagulação pode ocorrer devido um ajuste do pH; adsorção e neutralização; varredura e compressão de camada difusa.

Ajuste do pH: Variações no pH modificam as cargas superficiais das partículas; a coagulação ocorre no ponto de carga zero (pcz), ou seja, em um pH em que os grupos ácidos ou básicos não se encontram dissociados, ou no pH do ponto isoelétrico (pie) que tem potencial zeta

(pz) igual a zero. Nestes pHs, após a neutralização das cargas (coagulação) ocorre a floculação e finalmente a sedimentação (Di Bernardo, 2002).

Adsorção e neutralização: As partículas suspensas na água ocorrem devido à repulsão das cargas superficiais. Determinados íons denominados coagulante, como por exemplo, íons Al^{3+} e Fe^{3+} são adsorvidos, neutralizando as cargas superficiais do material disperso, permitindo a floculação e sedimentação. (Di Bernardo, 1990 e Pavanelli, 2001).

Varredura: Neste processo, é favorecido a formação de precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que sedimenta e arrasta os materiais em suspensão ou coloidal. Esse mecanismo vem sendo bastante empregado em estação de tratamento de água do tipo completo, em que a floculação/sedimentação antecede à filtração. Os flóculos formados são maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas, conseqüentemente, sua velocidade de sedimentação é maior (Campos, 1972 e Piveli, 2003).

Compressão da camada difusa: Esse procedimento de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais ou suspensas devido ao aumento da força-iônica (adição de eletrólitos indiferentes) do meio aquoso. A camada difusa torna-se menor (comprimida) e permite a agregação das partículas que são estabilizadas por força de Van der Waals. (Di Bernardo, 2000 e Merigo, 2005).

2. OBJETIVO

- Estudar as condições para precipitação coagulação/floculação visando melhorar o processo de separação do TiO_2 do meio reacional após a degradação fotocatalítica de uma determinada carga de matéria orgânica.
- Investigar a cinética da coagulação/floculação de TiO_2 em suspensões aquosas de água destilada e água de abastecimento público em função do pH e força iônica.
- Estudar a capacidade de adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} nas suspensões aquosas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Teste catalítico

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em um fotoreator cilíndrico termostatizado e sob iluminação externa (Galvez,2001), conforme mostra a figura 2. Foi utilizado o catalisador TiO₂ (Degussa P25, área específica de 51,7 ±0,2 m²/g), suspenso, na concentração de 0,5 g/L, em soluções contendo fenol, biftalato de potássio e ácido húmico (Merck), com concentração de 30 mg/L, preparadas em solvente de baixa força iônica (água destilada) e força iônica média (água tratada de abastecimento público). O catalisador TiO₂ foi previamente calcinado a 400°C por 24 horas. Cada mistura foi mantida sob agitação, saturada com oxigênio e irradiada com quatro lâmpadas de 15W (Cole Parmer, λ=365 nm). Em vários intervalos de tempo. Alíquotas de amostras foram retiradas do reator e filtradas com membranas de 0,22 μm (Millipore) para se verificar a taxa de fotodegradação. A taxa de fotodegradação foi acompanhada por determinações de carbono orgânico total (TOC) utilizando-se o equipamento TOC-5000 da Shimadzu. As medidas de TOC foram feitas em função do tempo de radiação e pH da solução. Foi verificado também o efeito da adição de Cu²⁺ e Cd²⁺ nas soluções aquosas.



Figura 2 – Sistema utilizado para processo de fotodegradação usando o catalisador em suspensão.

3.2. Estudos de coagulação-floculação

Com o objetivo de separar o TiO_2 da suspensão, fez-se um estudo das condições de coagulação/floculação utilizando inicialmente suspensões de TiO_2 . Posteriormente, verificou-se o desempenho do TiO_2 funcionalizado na fotodegradação da matéria orgânica, na remoção de metais potencialmente tóxico e a possibilidade de separar este catalisador do meio reacional por coagulação/floculação.

Nos estudos de coagulação-floculação, que foram feitos após a fotodegradação, utilizou-se inicialmente suspensões com concentrações de 0,5g/L de TiO_2 em solução de baixa força-iônica (água destilada) e solução força-iônica média (água tratada de abastecimento público).

Este estudo foi desenvolvido em função do pH da solução, com e sem adição de 0,05 g de sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$. As medidas de pH foram feitas com um eletrodo de vidro combinado e adequados para soluções de baixa força-iônica (Quimis®).

A cinética de agregação foi estudada utilizando um Jar Test modelo Milan JT 101, figura 3, e o procedimento de operação foi o seguinte: agitação a 120 rpm por um minuto (eletrocinética), 60 rpm por nove minutos, a 25 rpm por quatro minutos e 10 rpm por dois minutos (ortocinética). Finalmente o agitador foi desligado e a suspensão deixada em repouso para sedimentar por um determinado período de tempo, quando então foi medido a turbidez da suspensão sobrenadante com um turbidímetro modelo 2100P da Hach.



Figura 3 – Sistema utilizado para processo de coagulação/floculação do catalisador TiO_2 .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das determinações físico-química da água destilada e da água de abastecimento público (força iônica média) que serviram de base para o estudo da coagulação-floculação, são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados das determinações físico-químicas da água destilada e água de abastecimento público.

PARÂMETRO	RESULTADOS	
	ÁGUA DESTILADA	ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO
Turbidez	0,00 NTU	1,80 NTU
Ferro	0,01 mg/L	0,16 mg/L
Alcalinidade Total	0,10 mg/L.CaCO ₃	23,60 mg/L.CaCO ₃
Dureza Total	0,10 mg/L.CaCO ₃	28,00 mg/L.CaCO ₃
Cloreto	0,10 mg/L	3,30 mg/L
Fluoreto	0,01 mg/L	0,44 mg/L
Sulfato	0,10 mg/L	1,00 mg/L
Condutividade Elétrica	5,50 µS/cm	59,90 µS/cm
Sólidos totais dissolvidos	1,00 mg/L	45,00 mg/L
TOC	0,20 mg/L C	4,30 mg/L C
TN	0,01 mg/L N	0,12 mg/L N
pH	5,92	6,92

As figuras 4, 5 e 6 apresentam os resultados de fotodegradação das três substâncias orgânicas estudadas: fenol, ácido húmico e hidrogenoftalato de potássio (Merck) respectivamente, em soluções aquosa contendo Cu²⁺ e Cd²⁺, os quais foram adicionados para verificar a possibilidade de remoção de íons potencialmente tóxica durante o processo de coagulação/floculação.

Observa-se, pela figura 4, uma degradação de 95% de uma carga inicial de 30 mg L⁻¹ de fenol após 120 minutos de irradiação. Verificou-se também uma desativação inicial com a adição de íons metálicos Cu²⁺ e Cd²⁺. Essa desativação é mais evidente após 30 minutos de irradiação quando a atividade catalítica é 15% inferior para o sistema contendo íons metálicos, diferença que persiste mesmo para tempos longos de irradiação (>100 min). Observa-se também que o resíduo refratário (que não é decomposto após 3 horas de reação) é maior nas amostras contendo íons metálicos.

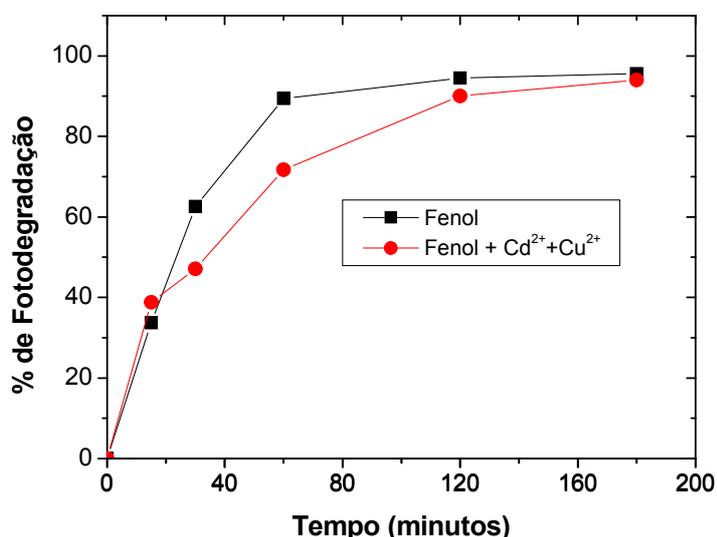


Figura 4. Fotodegradação do fenol com e sem adição de Cu²⁺ e Cd²⁺ em função do tempo de irradiação; catalisador: TiO₂ P25, luz UV-λ=365 nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante.

Na figura 5, que representa a fotodegradação do ácido húmico, observa-se um tempo de ativação inicial de aproximadamente 20 minutos. Verifica-se ainda que até 40 minutos de irradiação a degradação para as amostras com e sem íons metálicos foram iguais. Após este tempo, a degradação do ácido húmico na ausência de íons metálicos foi 15% superior à do meio contendo Cu²⁺ e Cd²⁺. Observa-se também a persistência de uma maior quantidade de resíduo

refratário no meio que contém íons metálicos, mesmo para tempos longos de irradiação (>180 min).

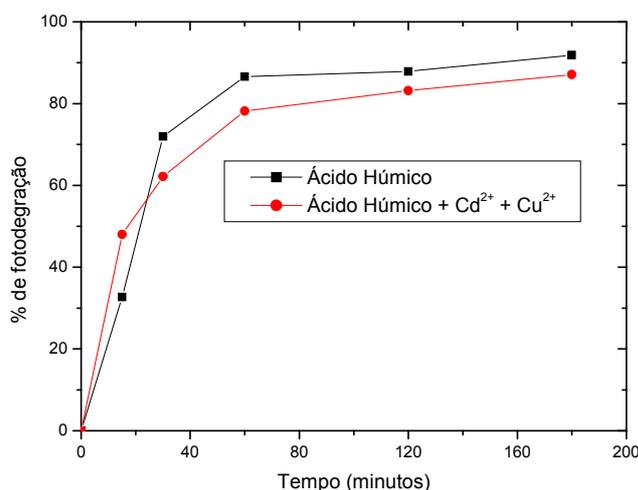


Figura 5. Fotodegradação do Ácido Húmico com e sem adição de Cu²⁺ e Cd²⁺ em função do tempo de irradiação; catalisador: TiO₂ P25, luz UV-λ=365 nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante.

A partir da figura 6, verifica-se que o perfil da fotodegradação do hidrogenoftalato de potássio foi o mesmo para as amostras contendo ou não Cu²⁺ e Cd²⁺, ou seja, não houve diferença nas velocidades de degradação do hidrogenoftalato de potássio com e sem adição de íons metálicos. Entretanto quando comparado ao comportamento dos outros substratos orgânicos, fenol e ácido húmico, verifica-se que a atividade de degradação do hidrogenoftalato de potássio é menor. Nota-se que somente após 40 minutos de irradiação é que se tem 50% da carga orgânica degradada, enquanto que para os outros substratos, essa porcentagem de degradação é atingida com apenas 20 minutos de irradiação. Além disso, a porcentagem de refratários é 15 % superior aos do fenol e ácido húmico após três horas de reação.

O efeito estabilizador que se observa com a adição de Cu^{2+} e Cd^{2+} , provavelmente se deve a uma complexação do íon Cu^{2+} e Cd^{2+} , com a molécula orgânica, levando a formação de um composto mais estável. Isso não ocorre com hidrogenofteralato de potássio que embora seja um quelante forte, provavelmente seu caráter iônico não interfere na estabilidade quelato frente a fotodecomposição catalítica com TiO_2 .

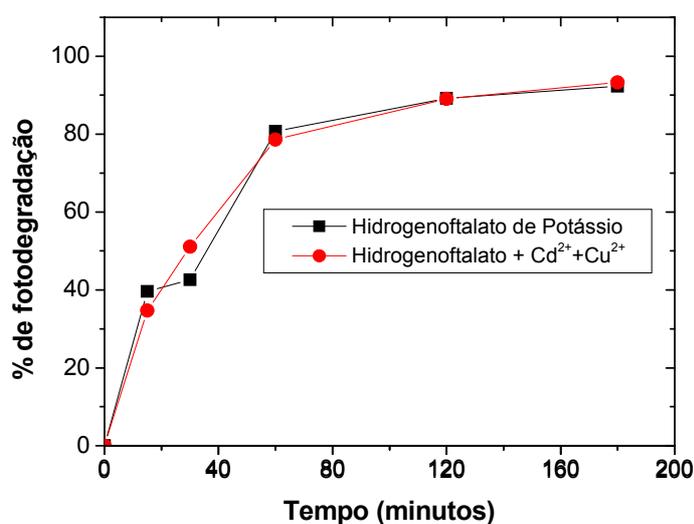


Figura 6. Fotodegradação do Hidrogenofteralato de Potássio, com e sem adição de Cu^{2+} e Cd^{2+} em função do tempo de irradiação; catalisador: TiO_2 P25, luz UV- $\lambda=365$ nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante.

Conforme dito anteriormente, com o objetivo de separar o TiO_2 da suspensão, após a fotocatalise, fez-se um estudo das condições de coagulação/floculação utilizando inicialmente suspensões de TiO_2 em solução com baixa força iônica e solução com força iônica média. Posteriormente, verificou-se o desempenho do TiO_2 funcionalizado na fotodegradação da matéria orgânica e na remoção de metais potencialmente tóxico do corpo d'água e a possibilidade de separação deste catalisador do meio reacional por coagulação/floculação.

Na figura 7 estão comparados os resultados da sedimentação do TiO_2 obtidos após tratamento ortocinético, em Jar Test, com os resultados de decantação espontânea. Ambos os

ensaios foram feitos com solvente de média força iônica, porém, sem ajuste de pH e sem adição de sulfato de alumínio. Nos dois estudos, após 20 minutos de repouso, a turbidez das suspensões caiu vertiginosamente de 4000 NTU para 120 e 300 NTU, com e sem tratamento respectivamente. Entretanto, a turbidez no sistema que recebeu o tratamento ortocinético caiu praticamente para zero após 120 minutos de repouso, enquanto que, para o sistema sem tratamento a turbidez se manteve em 150 NTU por mais de 24 horas. Em água destilada não houve sedimentação nem mesmo para a solução submetida ao tratamento ortocinético.

A figura 8 mostra o efeito da adição de íons alumínio nas suspensões de TiO_2 com solventes de baixa força iônica e força iônica média sem ajuste de pH. Observa-se que quando não há ajuste de pH a cinética de sedimentação é muito lenta. Mesmo com tratamento ortocinético a turbidez se manteve acima de 400 NTU por tempo superior à 72 horas.

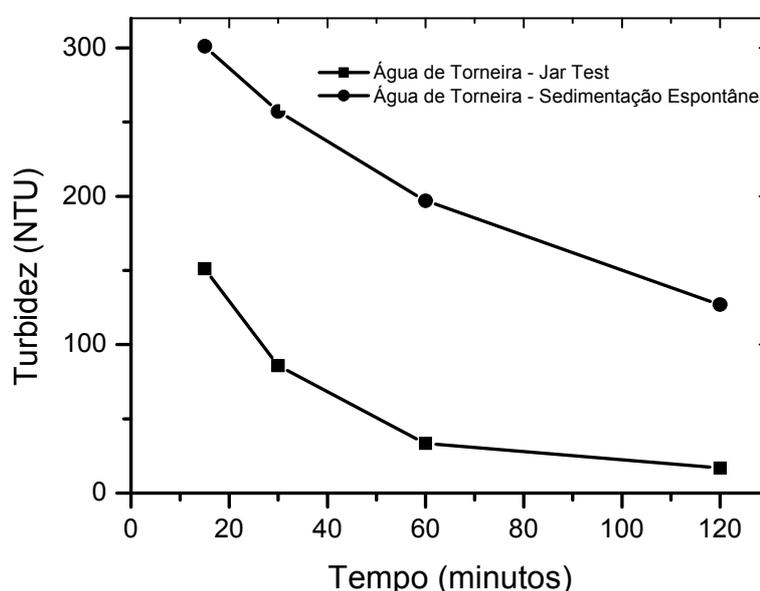


Figura 7. Cinética de sedimentações do TiO_2 com e sem tratamento em Jar Test, sem ajuste de pH e sem adição de sulfato de alumínio.

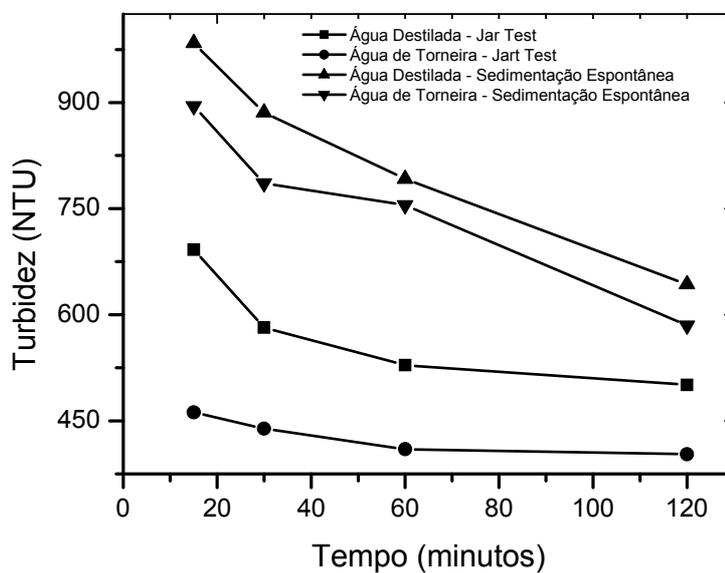


Figura 8. Comparações entre as sedimentações em Jar Test e decantação espontânea, sem ajuste de pH e com adição de sulfato de alumínio.

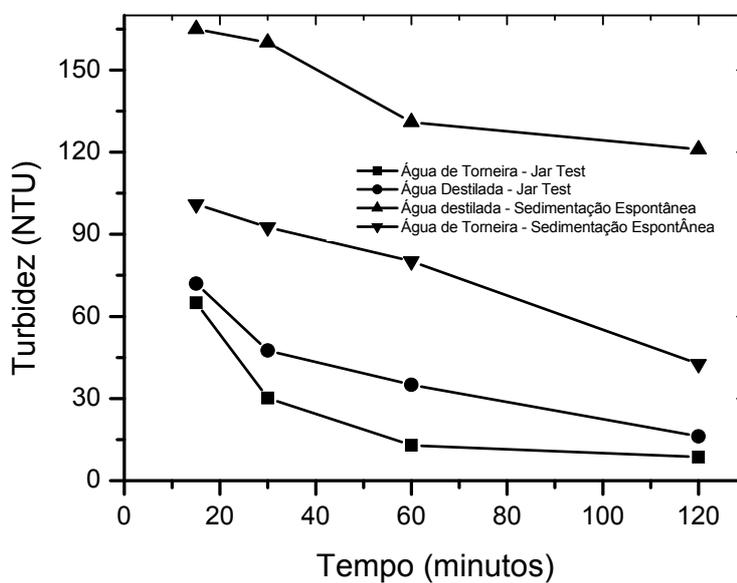


Figura 9. Comparações entre as sedimentações do TiO_2 em Jar Test e decantação espontânea, em $pH = 7$ e sem adição de sulfato de alumínio.

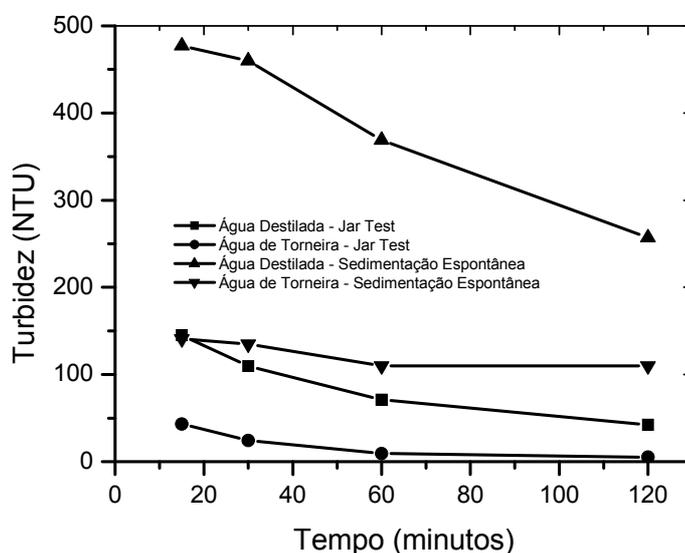


Figura 10. Comparações entre as sedimentações do TiO_2 em Jar Test e decantação espontânea, em $\text{pH} = 7$ e com adição de sulfato de alumínio.

Quando se ajusta o pH em sete ($\text{pH}=7,0$), figuras 9 e 10, a eficiência de sedimentação é muito superior à do sistema sem controle de pH . Observa-se ainda que quando se alia o ajuste de pH com procedimento de agitação ortocinética, figura 9, maximiza-se o processo de floculação levando à total sedimentação em tempo inferior á 120 minutos. Essa maximização é obtida também quando se adiciona íon alumínio como coadjuvante de sedimentação, figura 10.

Além dessas variações, observou-se que ao adicionar TiO_2 em água destilada em quantidade suficiente para obter uma suspensão estável, o pH da solução estabilizou naturalmente em 4,4 e condutividade elétrica $18 \mu\text{S cm}^{-1}$. Na solução com força iônica média estabilizou em $\text{pH} 5,5$ e condutividade elétrica $55 \mu\text{S cm}^{-1}$. Isso pode ser explicado pelo fato de haver uma hidroxilação da superfície do TiO_2 devido à adsorção química da água nos sítios ácidos e básicos. Mais especificamente, quando ocorre adsorção dissociativa da água sobre a superfície do plano

cristalográfico (001) do TiO₂ em que são gerados dois grupos principais de sítios de hidroxilas, sítios A e B, figura 11.

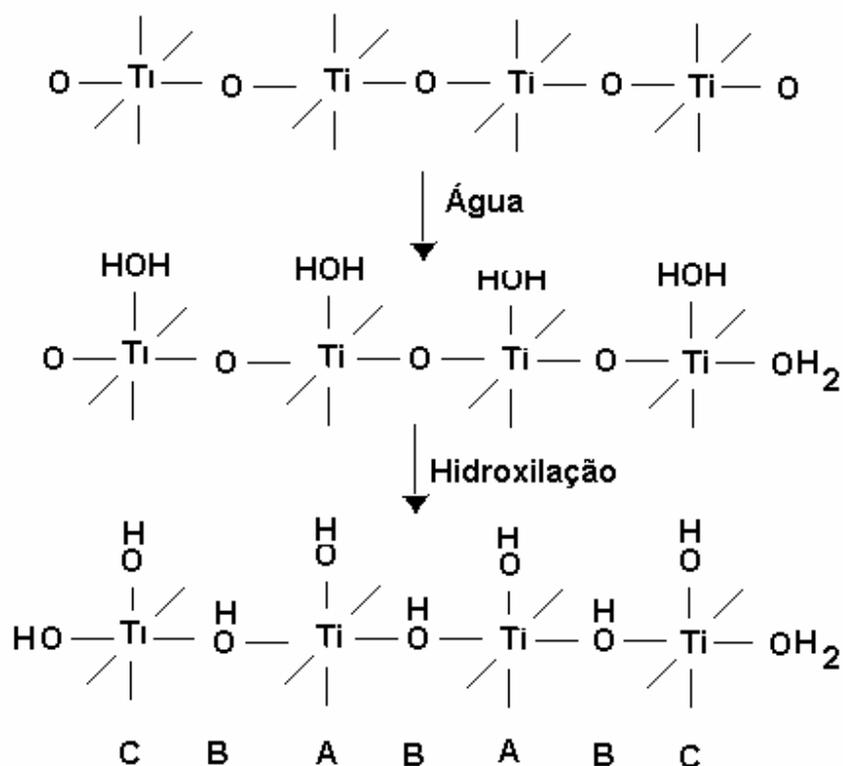
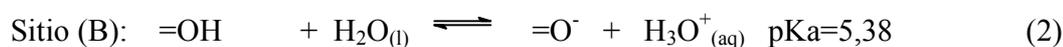
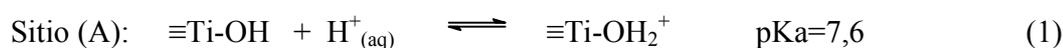


Figura 11. Representação esquemática dos grupos do OH na superfície do TiO₂: sítio A – OH, os grupos ligaram-se a um único átomo titânio ; sítio B – OH, o grupo ligou-se a dois átomos titânio ; sítio C – OH, o grupo ligou-se às bordas do cristal.

O íon Ti⁴⁺ está hexacoordenado no interior do cristal de TiO₂ enquanto o O²⁻ é tricoordenado. Quando o cristal é clivado, os números de coordenação do Ti⁴⁺ e O²⁻, na superfície, passam para penta e dicoordenados, respectivamente. Estes e outros defeitos completam as coordenações nos orbitais vazios. O TiO₂ é melhor estabilizado por íons OH⁻ do que pelos íons divalente O²⁻, porque sua estrutura permite uma melhor aproximação do centro de cargas Ti⁴⁺. Essa melhor estabilização das cargas produz uma diminuição do potencial

eletrostático e, conseqüentemente, ocorre uma melhor neutralização das cargas (Bohem et.al, 1971).

Uma vez que as ligações no TiO₂, assim como na maioria dos óxidos, não são puramente iônicas, justifica-se representar os grupos iônicos OH⁻, por grupos OH. Desta forma, neste texto, os sítios hidroxilados são representados por ≡Ti-OH, sitio (A), e =OH, sitio (B), de acordo com a figura 11.



Para o TiO₂ anatasio, objeto deste estudo, aproximadamente 40% da superfície está hidroxilada (Bohem at.el,1971), sendo que estes grupos hidroxilas superficiais possuem caráter anfôtero, em que a metade tem caráter ácido e a outra metade são principalmente básicos e podem ser trocados por outros ânions (Bohem at.el,1971). Os sítios (A) agem como base de Bronsted-Lowry enquanto os sítios (B) como ácidos de Bronsted-Lowry. Assim, o abaixamento do pH da água destilada com baixa força iônica na superfície para 4,4, é explicada pela predominância da reação(1).



O comportamento ácido da suspensão de óxido faz ela apresentar partículas com a superfície carregada positivamente, ou seja, potencial zeta >0. Este material apresenta dois valores de pKa: 2,4 e 8,0. O grau de dissociação em função do pH é mostrado na Figura 12. Observa-se que em pH 5 a superfície do catalisador se apresenta neutra, enquanto que em pH 8 têm-se 50% das espécies na forma neutra e 50% na forma negativa. Em pH 11 há predominância da forma negativa, o que pode ocasionar repulsão eletrostática entre os constituintes do meio

reacional e a superfície do catalisador mantendo-se na forma negativamente carregada (Galvez e Rodriguez, 2003).

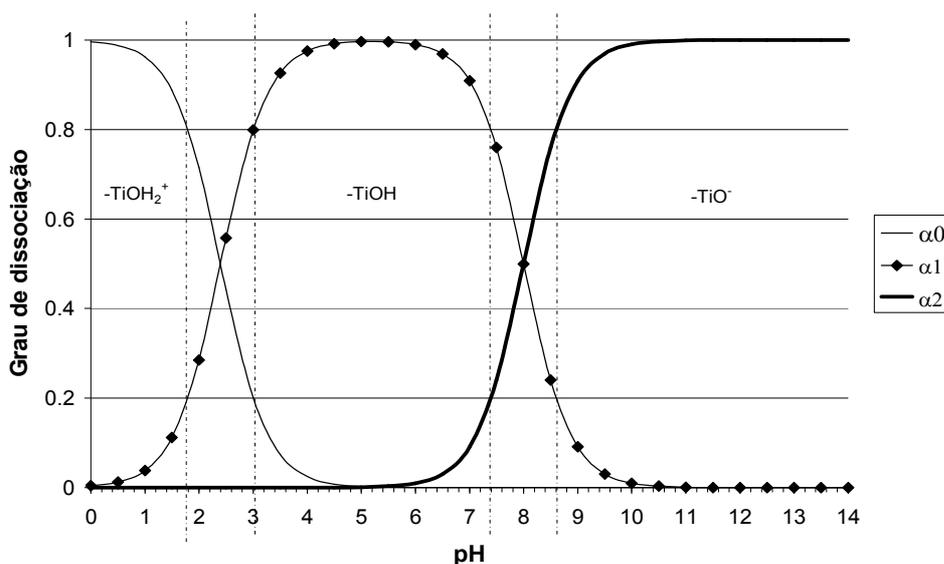
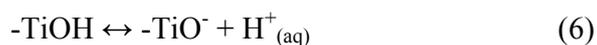
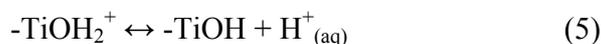


Figura 12. Grau de dissociação característico para a superfície do TiO₂ em função do pH.

Observa-se uma forte coagulação do TiO₂ em pH= 7, para solução de água destilada sem adição de sulfato de alumínio. Esse comportamento muda quando é aumentado a força iônica do meio. A dificuldade para abaixar o pH para valores inferiores a 4,4, se deve ao efeito tampão da suspensão. Conseqüentemente, devido a maior força iônica, o resultado da floculação foi melhor. Isso se deve provavelmente a compressão da camada de difusa, pela presença de íons (Di Bernardo, 2002). A compressão da camada de difusa, que ocorre com aumento da força-iônica na esfera iônica, causa a neutralização das cargas superficiais do óxido possibilitando a sua coagulação-floculação. O aumento do número de íons na camada de difusa reduz seu volume de

modo que as forças de Van der Waals resultam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática, levando à sedimentação do óxido.

As tabelas 2, 3, 4 e 5 mostram os estudos de coagulação/floculação, quando se utilizaram suspensões de TiO_2 com concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ em solução de água destilada e em solução de água tratada de abastecimento público, com e sem a presença de substâncias orgânicas (fenol, biftalato de potássio e ácido húmico), com e sem adição de sulfato de alumínio em pH 4,0 e 7,0.

Verificou-se que, em pH 4,0 sem adição de alumínio na solução de água destilada, a turbidez que no início era mais de 4000 NTU, permaneceu a mesma (tabela 2). Não houve remoção de íons metálicos (Cu^{2+} e Cd^{2+}) e nem redução da carga orgânica de fenol ou biftalato de potássio (ver tabela 3 e 4). Isso ocorreu devido aos dois principais fenômenos contribuintes para estabilização das partículas coloidais de TiO_2 em suspensão aquosa que são: adsorção da água com hidroxilação da superfície do óxido e a formação de cargas superficiais. Desta forma, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica que repele entre si as partículas coloidais, evitando a aglomeração e sedimentação.

Tabela 2 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, sem a presença de molécula orgânica na suspensão.

SEM MOLÉCULA ORGÂNICA

		Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} da suspensão aquosa em %, e Turbidez(T) em NTU			
Meio da Suspensão e Tipo de Teste		pH 4 (sem ajuste)	pH 4 + Al^{3+} (sem ajuste)	pH 7	pH 7 + Al^{3+}
Água Destilada	Cu	5,5	2,9	100	100
	Cd	4,1	2,7	100	100
Repouso	T	>4000	865	98,8	52,4
Água Destilada Jar Test	Cu	6,5	0,5	100	100
	Cd	3,9	0	100	100
	T	>4000	262	21,5	35,5
Água	Cu	100	100	100	100
<i>Torneira</i>	<i>Cd</i>	<i>100</i>	<i>16,6</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Repouso	T	150	125	24,5	65,4
Água Torneira Jar Test	Cu	100	100	100	100
	Cd	100	18,4	100	100
	T	17,2	70,8	11,9	16,2

Tabela 3 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, na presença de fenol na suspensão.

FENOL					
Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fenol, da suspensão aquosa em %, e Turbidez(T) em NTU					
Meio da Suspensão e Tipo de Teste		pH 4 (sem ajuste)	pH 4 + Al^{3+} (sem ajuste)	pH 7	pH 7 + Al^{3+}
Água Destilada Repouso	Cu	31,5	1	100	100
	Cd	14,4	0,2	100	75,5
	T	>4000	602	64,9	229
	F	0,4	3,1	2,5	1,1
Água Destilada Jar Test	Cu	42,8	12,2	100	100
	Cd	7,5	33,8	100	86,1
	T	>4000	547	6,4	80,7
	F	1,7	3,3	0,8	1,6
Água Torneira Repouso	Cu	100	5,9	100	100
	Cd	100	0,6	100	75,2
	T	143	783	56,8	101
	F	6,8	6,1	1	5,7
Água Torneira Jar Test	Cu	100	0,9	100	100
	Cd	100	18,3	100	95,5
	T	28,3	482	28,4	15,2
	F	2,7	12,4	3,6	20,4

Tabela 4 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, na presença de biftalato de potássio na suspensão.

BIFTALATO DE POTÁSSIO

Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Biftalato de Potássio, da suspensão aquosa em %, e Turbidez(T) em NTU					
Meio da Suspensão e Tipo de Teste		pH 4 (sem ajuste)	pH 4 + Al^{3+} (sem ajuste)	pH 7	pH 7 + Al^{3+}
Água Destilada Repouso	Cu	48	7	100	100
	Cd	16,8	3	100	100
	T	>4000	548	228	262
	B	17,4	8,3	2,6	8,7
Água Destilada Jar Test	Cu	62	1	100	100
	Cd	24	5	100	100
	T	>4000	508	15,5	34,4
	B	23,6	11,6	4,3	12,5
Água <i>Torneira</i> Repouso	Cu	100	10	100	100
	<i>Cd</i>	<i>81</i>	<i>5</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
	T	143	727	56,2	87,8
	<i>B</i>	<i>6,2</i>	<i>15,4</i>	<i>0,5</i>	<i>4,5</i>
Água <i>Torneira</i> Jar Test	Cu	100	20	100	100
	Cd	91	16	100	100
	T	21,4	602	15,6	6,9
	B	8,7	21,2	2,3	5,8

Tabela 5 – Taxas de remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} com TiO_2 no processo coagulação-floculação, na presença de ácido húmico na suspensão.

ÁCIDO HÚMICO

Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ácido Húmico, da suspensão aquosa em %, e Turbidez(T) em NTU					
Meio da Suspensão e Tipo de Teste		pH 4 (sem ajuste)	pH 4 + Al^{3+} (sem ajuste)	pH 7	pH 7 + Al^{3+}
Água Destilada	Cu	100	23,1	99,8	100
	Cd	100	9,2	100	100
Repouso	T	>4000	446	>4000	314
	AH	80,3	93,7	66,3	93,3
Água Destilada Jar Test	Cu	100	40,5	97,3	100
	Cd	100	5,7	100	100
	T	>4000	96,1	>4000	35
	AH	75,2	89,7	70,4	90,3
Água Torneira Repouso	Cu	100	70,5	100	100
	Cd	100	9,4	100	100
	T	>4000	241	>4000	27,5
	AH	73	90,8	78,7	90,5
Água Torneira Jar Test	Cu	100	67,4	100	100
	Cd	100	1,5	100	100
	T	>4000	89,9	>4000	11,8
	AH	58,9	86,9	80,8	84,6

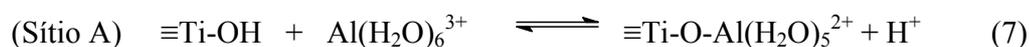
Em solução de força iônica média, ainda em pH 4,0, a turbidez que no início era superior a 4000 NTU, reduziu para menor que 18 NTU (tabela 2). A remoção dos íons metálicos foi quase 100% e a das substâncias orgânicas foi insignificante. Esse comportamento muda quando

se aumenta a força iônica do meio e a sedimentação. Ajustando-se o pH da solução em 7,0 com e sem adição de sulfato de alumínio, na presença e ausência de substâncias orgânicas, a turbidez que no início era mais de 4000 NTU, reduziu para menos de 7 NTU e a remoção dos íons metálicos foram praticamente 100% e quase não houve remoção das substâncias orgânicas (tabela 3).

As variações no pH modificam as cargas superficiais, e desta forma, há um pH definido, resultante em uma carga líquida superficial zero, também chamada de ponto de carga zero (pcz), levando a precipitação do óxido. Para o TiO₂ P25 (Degussa), isso ocorre em pH 7,0. Neste pH acontece neutralização das cargas sobre a superfície do óxido possibilitando a coagulação/floculação conforme pôde ser visto nas tabelas (2,3,4 e 5).

Com adição de íons Al³⁺, o pH inicial da suspensão ajustou-se naturalmente em 3,8 sendo os íons Al(H₂O)₆³⁺ predominantes. Observa-se ainda, a floculação em pH 4,0 e 7,0, tanto na solução de água destilada com baixa força iônica, quanto na água tratada de abastecimento público com força iônica média. Isso se deve a adsorção e hidrólise de íons alumínio, pois facilitou a remoção de íons metálicos, chegando a 100%.

Os modelos de complexação superficial descrevem os fenômenos de adsorção em equilíbrios químicos. Assim, a adsorção do íon alumínio pode ser descrita pelo conjunto de equações:



É importante salientar que esse tipo de adsorção química só é possível com cátions hidrolisáveis visto que, a reação pode ser considerada uma hidrólise superficial.

4.1. Aplicação do Método

O método foi testado usando uma amostra de resíduo de uma Indústria de bateria, contendo 20 ng/mL de chumbo. A fotocatalise aplicada sem ajuste de pH e sem adição de alumínio. A etapa de coagulação-floculação foi feita com ajuste de pH para sete (7,0), sem adição de alumínio. Ao final do processo, que demorou cerca de duas horas, a remoção do chumbo foi de 90%. Isso comprova a eficiência do método.

Foi verificada também a eficiência do óxido de titânio funcionalizado com 2-aminotiazol no processo fotocatalítico/coagulação-floculação, utilizando o óxido de titânia em suspensão.

Foram realizados duas soluções de água destilada (baixa força iônica), uma com 0,125 g L⁻¹ de óxido de titânio e outra com 0,125 g L⁻¹ de óxido de titânio funcionalizado, em ambas as soluções foram adicionadas 10 mg L⁻¹ de Cu²⁺ e 10 mg L⁻¹ de Cd²⁺. A fotocatalise foi feita nas condições normais, ou seja, sem ajuste de pH e sem adição de alumínio. A coagulação-floculação foi realizada com ajuste de pH (7,0), sem adição de alumínio.

Na solução com óxido de titânio, a remoção dos metais potencialmente tóxicos foram 50%. Com o óxido de titânia funcionalizada a remoção foi 100%. Isso comprova a eficiência do método fotocatalise/coagulação-floculação e que com o óxido de titânia funcionalizada o resultado é mais eficaz.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que a separação do TiO_2 do meio reacional é factível. Desde que sejam ajustado as condições de sedimentação. A coagulação-floculação do TiO_2 em suspensão aquosa pode ser feita favorecendo três mecanismos independentes: ajuste do pH da suspensão para próximo do ponto de carga zero (pcz) do TiO_2 ; compressão da camada de difusa e pelo aumento da força-iônica com “eletrólitos indiferentes” ou por adsorção de hidrólise de cátions como Al^{3+} .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahn, Y. U.; Kim, E. J.; Kim, H.T.; Hahn, S. H. **Materials Letters**, v. 57, p. 4660, 2003.

Alberici,R.M., Nogueira,R:F:P.; Jardim,W.F.; Energia Solar no Combate à Poluição. **Ciência Hoje**. Campinas, v.19,n.110,p.4-7.1995.

Balasubramanian, G.; Dionysiou, D. D.; Suidan, M. T.; Baudin, I.; Laine, J-M. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 73, 2004.

Bekbölet, M.; Lindner, M.; Weichgrebe, D.; Bahnemann. D. W. **Solar Energy**, v. 5, p. 455, 1996.

Boehm, H.P. (1971) **Acidic and Basic Properties of Hydroxylated Metal Oxide Surfaces**. Discussions of the Faraday Society 52, 264-289.

Bozano, D. F. **Tese** (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, UNESP, Botucatu, 136 f, 2003.

Campos,J.R., Ensaio Sobre a Aplicação de Polieletrólitos na Floculação de Águas de Abastecimento - **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia de São Carlos-USP-1972.

Choi, Y.; Yamamoto, S.; Umebayashi, T.; Yoshikawa, A. **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1-4, p. 105, 2004.

Di Bernardo, A.S., Influencia das condições de Aplicações de Polimeros Catiônicos na Eficiência da Floculação. 2000. **Dissertação de Mestrado** - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Di Bernardo, L., Di Bernardo, A., Centurione Filho, P.L. (2002) **Test treatment of water and waste generated in station of water treatment (Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água)**, 237p. São Carlos-SP (Brazil): Rima Editora . (ISBN – 85-86552-31-3).

SANTOS, J. M., *Dissertação de Mestrado – Abril/2006*

Di Bernardo, L., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1993., 2v.

Di Bernardo, L., Water Supply Problems and Treatment Technologies in Developing Countries in South America. **Jwater SRT Aqua**, England. V40, n.3, jun. 1990.

Dionysiou, D. D.; Khodadoust, A. P.; Kern, A. M.; Suidan, M. T.; Baudin, I.; Laîne, J. **Applied Catalysis**, v. 24, p. 139, 2000.

Galvez, J. B.; Rodriguez, S. M.; **Solar Detoxification**, 2003. Disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001287/128772e.pdf>.

Galvez, J. B. et al.. Diseño de Reactores para Fotocatálisis: evaluación Comparativa de Las Distintas Opciones. In: BLESA, M. A. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. La Plata: Argentina, 2001. p. 266.

Jardim, W. F.; Ziolli, R. L. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319, 1998.

Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735, 1995.

Mendes, R. L., Ferreira Filho, S. S.; Scian, J. B.; Desaguamento Mecânico por Filtro Preus de Placas de Lagos Gerados em Estações de Tratamento de Água. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 21, 2001, João Pessoa, Set. 2001.

Merigo, L. C., : Soluções e Tecnologia ao Seu Alcance – **Mecanismo da Coagulação Tratamento Físico-Químico**: polímeros-Jar Test – UNIVASTE – Centro Universitário – Lajeado-RS. 2005.

Mills, A.; Hill, G.; Bhopal, S.; Parkin, I. P.; Neill, S. A. O. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, p. 185, 2003.

Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J. **Solar Energy**, v. 5, p. 421, 1996.

Nogueira, R. F. P. e Jardim, W. F. **Química Nova**, v. 1, p. 69, 1998.

SANTOS, J. M., Dissertação de Mestrado – Abril/2006

Pavanelli,G.; Eficiência de Diferentes Tipos de Coagulantes na Coagulação, Floculação e Sedimentação de Água com ou Turbidez Elevada., **Dissertação**(Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo) São Carlos - 2001.

Piveli,R.P.; Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos - **Fundamentos de Química Coloidal e de Eletroquímica Aplicados aos Estudos de Controle da Qualidade das Águas** - 2003.

Pozzo, R. L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A. E. **Catalysis Today**, v. 39, p. 219, 1997.

Safaradeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S.R. **Energy Solar**, v. 5, p. 439, 1996.

Sankapal, B. R.; Lux-steiner, M. CH.; Ennaoui, A. **Applied Surface Science**, v. 239, n. 2, p. 165, 2005.

Sonawane, R. S.; Hegde, S. G.; Dongare, M. K. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 744, 2002.

Zhang, L.; Kanki, T.; Sano, N.; Toyoda, A. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 105, 2003.

Ziolli, R. L.; Jardim, W. F. **Química Nova**, v. 3, p. 319, 1998.