

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**MODELAGEM CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ANTRACENO
PARA APLICAÇÃO EM REDUÇÃO DOS EFUENTES ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE
PETRÓLEO**

AUTORES:

André Henrique Laranjeira dos Santos, Hadma Ferreira de Sousab², Flávia Cavalcante Souto M. Rodrigues Lopes^{3*}, Carlos Augusto de Moraes Pires⁴

INSTITUIÇÃO:

Aluno de Graduação UFBA-DEQ, E-mail: flavia-souto@hotmail.com, ¹DEQ, LERQ- Escola Politécnica, UFBA, ² QUÍMICA-LERQ-PPEQ, Escola Politécnica, UFBA, ^{3,4} PPEQ, Escola Politécnica, UFBA

* Mestre em Engenharia Química. E-mail: flavia-souto@hotmail.com

**MODELAGEM CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ANTRACENO
PARA APLICAÇÃO EM REDUÇÃO DOS EFUENTES ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE
PETRÓLEO**

Abstract

The kinetics analysis of photocatalytic reaction development is essential for successful utilization of heterogeneous photocatalysis, which has been shown to be an efficient way to remove organic pollutants from industrial wastewater. One of the advantages of photocatalysis in wastewater treatment is the possibility to use solar energy as radiation source. In this work, the kinetic analysis was carried out with the anthracene photodegradation, a polycyclic aromatic hydrocarbon from the oil exploration, employing a batch reactor with recycle operating at 26 ° C, counting as radiation source a mercury vapor lamp with 250 W of intensity, with the anthracene initial concentration of 5.61 mol / m³ and a catalyst mass of 0.001 kg. The catalysts used were titanium dioxide (TiO₂) and titanium dioxide modified with silver (Ag-TiO₂), being applied in suspension and supported on sisal and coconut fibers. Kinetic modelling was done considering that the limiting step of the process is the reaction on the surface and pollutants are in adsorption equilibrium on the surface of the photocatalyst. Models of Langmuir and Freundlich were used to describe that equilibrium. Both models have been well adjusted to the experimental data, and its parameters were determined by non linear adjustment. It was observed an exponential decay of anthracene concentration in the reaction catalyzed by Ag-TiO₂ in suspension and a linear decay of the anthracene concentration in the reactions catalyzed by TiO₂ in suspension and TiO₂-Ag supported on fibers, indicating saturation at the surface of the photocatalysts.

Keywords: photocatalysis; kinetics; Langmuir; Freundlich; anthracene.

Introdução

As ações humanas, tais como a exploração de petróleo e queima de combustíveis fósseis, vêm causando alterações em ecossistemas, por conta de dejetos industriais que são lançados ao meio ambiente sem tratamento prévio adequado, e contêm poluentes tóxicos aos seres vivos. Dentre estes poluentes está o antraceno, um hidrocarboneto policíclico aromático, encontrado em efluentes líquidos de poços produtores de petróleo e que possui certa dificuldade de ser degradado por meio de tratamentos de efluentes convencionais. Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos projetos para tratamento de efluentes industriais que assegurem a redução da concentração de contaminantes expostos ao meio ambiente a níveis muito baixos. Entre estes novos processos de descontaminação ambiental estão os “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Tais processos são baseados na formação de radical hidroxila, agente altamente oxidante, capaz de reagir com grande variedade de compostos promovendo sua total oxidação para compostos inócuos como água e dióxido de carbono.

A tecnologia de fotocatalise, que é um Processo Oxidativo Avançado, está em crescente utilização por ser um método eficaz para oxidação de compostos orgânicos em efluentes líquidos e em emissões atmosféricas. Um dos pontos interessantes da fotocatalise é a possibilidade de aproveitamento da energia solar como fonte de radiação do processo. Entretanto, ainda há alguns pontos a serem estudados, entre eles a modelagem dos fenômenos envolvidos no processo de fotocatalise em relação à modelagem dos fotorreatores e a ampliação no conhecimento das correlações da taxa de degradação de poluentes com parâmetros como pH, temperatura, intensidade da radiação e fotocatalisadores para diversos tipos de contaminantes.

Este trabalho tem como objetivo avaliar e modelar a cinética de fotodegradação de antraceno em um fotoreator do tipo batelada com reciclo, utilizado em laboratório, com temperatura constante e como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio. A cinética de reação foi modelada

baseando-se no princípio de equilíbrio de adsorção do antraceno na superfície do fotocatalisador. Com isso, neste trabalho foram comparados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para a modelagem dos dados experimentais. Estes modelos abrangem conceitos diferentes, e os fundamentos teóricos destes modelos são cruciais para a interpretação das equações obtidas a partir da modelagem realizada. Tal análise é determinante para a avaliação da influência das condições operacionais, em que a reação foi submetida, na cinética da reação. Posteriormente, os resultados obtidos neste trabalho podem ser usados como referência para outros estudos relacionados à fotodegradação de antraceno tanto em escala laboratorial quanto em escala real e poderá contribuir com o desenvolvimento e otimização dos processos de fotocatalise, minimizando seus custos e maximizando seu desempenho.

Metodologia

✓ Sistema reacional

O sistema reacional utilizado por Rodrigues (2014) para avaliação dos leitos catalíticos para a degradação de antraceno está apresentado na Figura 1. O sistema consiste de um fotorreator A, com área útil para circulação da mistura reacional de 250 mL, um tanque de reciclo de 750 mL B (ambos confeccionados em Pyrex), uma bomba centrífuga C (marca Invensys), uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão D (marca GE) e um banho termostático (Marca nova Ética – modelo 521/3 DE). Esse conjunto completo forma um sistema de batelada, com agitação por recirculação. Todo o sistema está recoberto com lâminas de alumínio a fim de evitar interferências da radiação externa, e ao mesmo tempo, refletir a radiação emitida pela lâmpada, e que seria perdida para o ambiente, de volta para a mistura reacional.

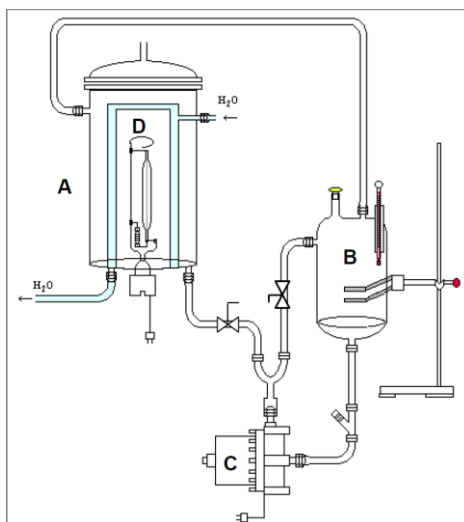


Figura 1: Desenho esquemático do sistema reacional (dos Santos, 2010)

✓ Condições operacionais aplicadas para a degração

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, visando à degradação de antraceno, Rodrigues (2014) manteve constante algumas condições operacionais: a concentração inicial de antraceno ($5,61 \text{ mol/m}^3$), vazão volumétrica de ar ($0,0000065 \text{ m}^3/\text{s}$), tempo de reação (4 horas), quantidade de fibra ($0,005 \text{ kg}$) e a quantidade de catalisador ($0,001 \text{ kg}$). Os ensaios foram realizados variando: O tipo de suporte (fibra de coco e fibra de sisal), o tipo de tratamento dado às fibras (água quente e CTBA) e a temperatura (26°C e 40°C).

Isoterma de Langmuir

A equação de taxa escrita em função da isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 1:

$$-r_A = k \frac{K_{ads}(A) [A]}{1 + K_{ads}(A) [A]} \quad [1]$$

A Figura 2 apresenta um esquema simplificado que mostra de forma resumida o procedimento para a obtenção das constantes de Langmuir por linearização.

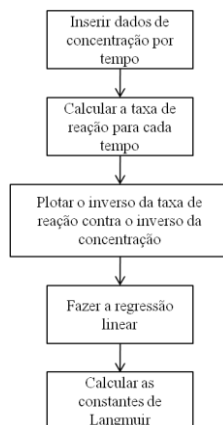


Figura 2: Procedimento para obtenção das constantes de Langmuir por linearização

✓ Isoterma de Freundlich

A equação de escrita em função da isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 1:

$$-r_A = K_F [A]^{1/n} \quad [1]$$

A Figura 3 apresenta um esquema simplificado que mostra de forma resumida o procedimento para a obtenção das constantes de Freundlich por linearização

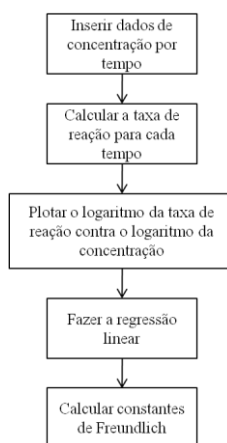


Figura 3: Procedimento para obtenção das constantes de Freundlich por linearização

✓ Ajuste não linear das isotermas de langmur e freundlich

O ajuste não linear das isotermas de Langmuir e Freundlich foi feito para minimizar a soma do quadrado dos resíduos. O tratamento matemático para se obter a equação das curvas em função da

concentração e tempo foi feito a partir da integração das equações de taxa de reação. A taxa de reação para a isoterma de Langmuir está apresentada na Equação 2:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \frac{K_{ads}(A)[A]}{1+K_{ads}(A)[A]} \quad [2]$$

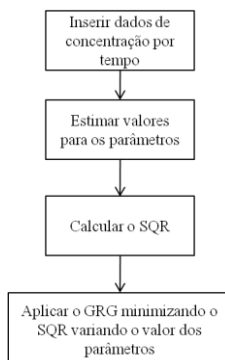


Figura 4: Procedimento para ajuste não linear

Resultados e Discussão

✓ Etapa limitante – reação na superfície

Em sistemas fotocatalíticos, os reagentes seguem cinco etapas envolvendo transformações catalíticas com uma pequena modificação baseada na incorporação da fotoativação. Com base nas demonstrações teóricas e na operação do sistema reacional, é plausível admitir a hipótese de que a etapa limitante do processo de fotocatalise é dependente da irradiação e a concentração de antraceno na superfície do fotocatalisador está em equilíbrio de adsorção. Portanto a taxa global se torna dependente da reatividade na superfície podendo, a concentração de antraceno ser expressa em termos das isotermas de equilíbrio.

✓ Degradação de antraceno com TiO₂ em suspensão

A reação de degradação de antraceno utilizando o fotocatalisador TiO₂ teve como resultados:

A Figura 5 e 6 mostra a linearização da isoterma de Langmuir e Freundlich respectivamente a partir dos dados experimentais da reação de degradação de antraceno utilizando o TiO₂ em suspensão.

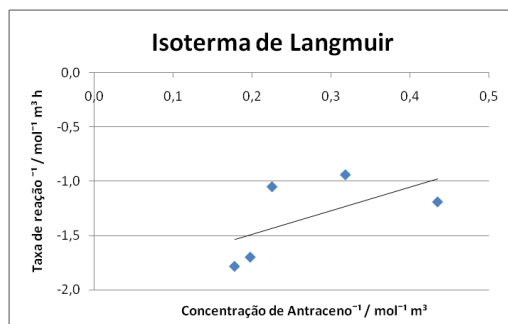


Figura 5: Ajuste linear da isoterma de Langmuir para TiO₂ em suspensão

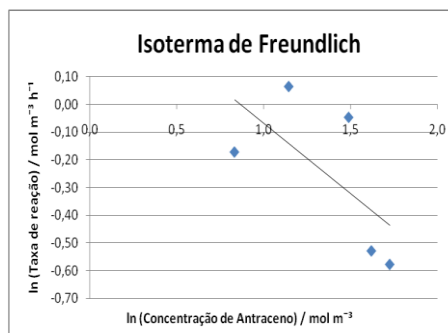


Figura 6: Ajuste linear da equação de Freundlich para o TiO₂ em suspensão

A partir da linearização foi obtida a equação 3 para Langmuir:

$$\frac{1}{r} = \frac{2,170}{[A]} - 1,919 \quad [3]$$

A partir da linearização foi obtida a equação 4 para Freundlich:

$$\ln(r) = -0,507 \ln[A] + 0,437 \quad [4]$$

✓ **Degradação de antraceno com AG-TiO₂ em suspensão**

A Figura 7 e 8 mostra o ajuste linear da isoterma de Langmuir e Freundlich respectivamente, a partir dos dados experimentais da reação de degradação de antraceno utilizando o Ag-TiO₂ em suspensão.

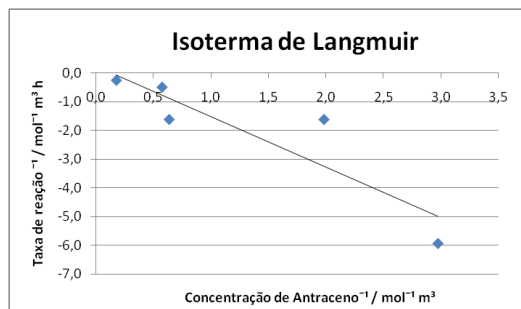


Figura 7: Ajuste linear da equação de Langmuir para o Ag-TiO₂ em suspensão

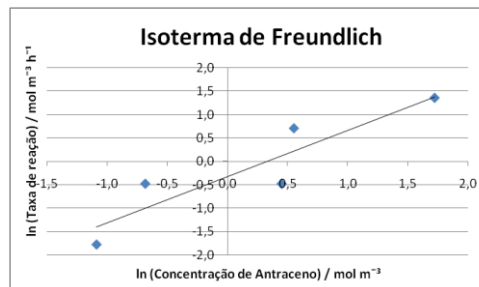


Figura 8: Ajuste linear da equação de Freundlich para o Ag-TiO₂ em suspensão

A partir da linearização foi obtida a equação 5 para Freundlich:

$$\frac{1}{r} = \frac{-1,757}{[A]} + 0,242 \quad [5]$$

A partir da linearização foi obtida a equação 6 para Langmuir:

$$\ln(r) = 0,998 \ln[A] - 0,327 \quad [6]$$

✓ **Ajustes não lineares das curvas de Langmuir e Freundlich**

O ajuste não linear foi feito utilizando método de Gradiente Reduzido Generalizado (Solver) buscando valores para as incógnitas (constantes das isotermas) a fim de minimizar a soma do quadrado dos resíduos (SQR). Para isoterma de Langmuir, a solução da integral foi:

As Figura 9 e 10 apresentam a concentração de antraceno por tempo de reação com o catalisador TiO₂ predito pelos modelos cinéticos e a concentração de antraceno por tempo de reação experimental..

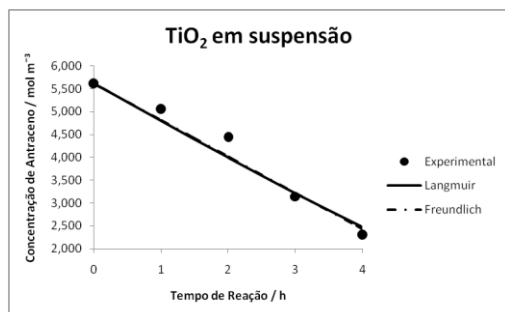


Figura 9: Concentração de antraceno por tempo de reação com TiO₂ em suspensão

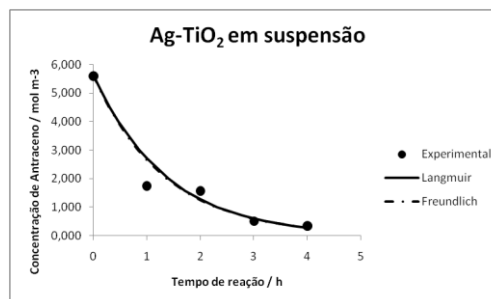


Figura 10: Concentração de antraceno por tempo de reação com Ag-TiO₂ em suspensão

Os modelos de Langmuir e Freundlich estão praticamente sobrepostos e descrevem o comportamento experimental com boa representatividade. O comportamento da reação com o TiO_2 em suspensão se assemelhou com uma equação de taxa de reação de ordem zero, fato que corrobora com a idéia de que a superfície de cobertura se encontra em estado de saturação. O comportamento da reação com o Ag-TiO_2 em suspensão tem perfil exponencial se assemelhando com uma equação de taxa de reação de primeira ordem. As Figuras 11 e 12 ilustram essa comparação.

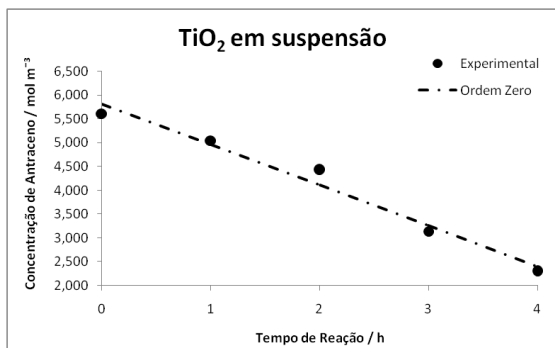


Figura 1: Pseudo-Ordem Zero para reação com TiO_2 em suspensão

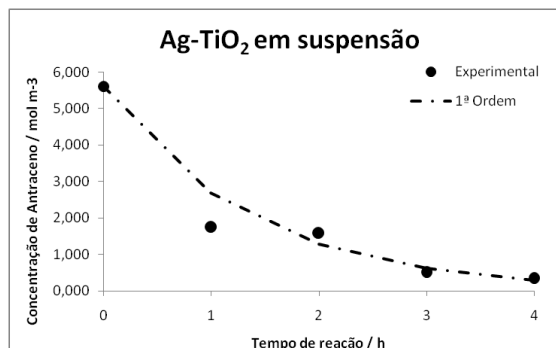


Figura 2: Pseudo-1ª Ordem para a reação de Ag-TiO_2 em suspensão

✓ Ajuste linear das curvas de Langmuir e Freundlich

- Degradação de antraceno com Ag-TiO_2 suportado em fibras de coco

A reação de degradação de antraceno utilizando o fotocatalisador Ag-TiO_2 suportado em fibras de coco teve como resultados:

A Figura 13 e 14 mostram a linearização da isoterma de Langmuir e Freundlich a partir dos dados experimentais da reação de degradação de antraceno utilizando o fotocatalisador Ag-TiO_2 suportado em fibras de coco.

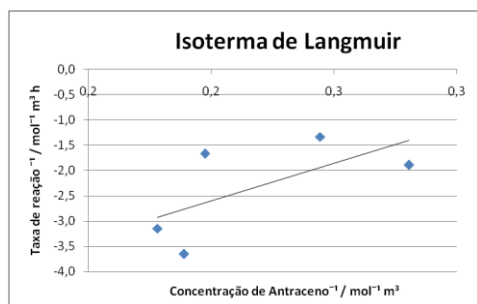


Figura 13- Ajuste linear da equação de Langmuir para o catalisador suportado em fibra de coco

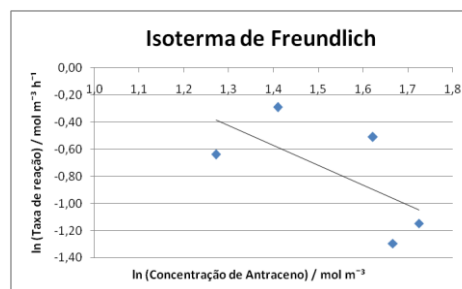


Figura 14- Ajuste linear da equação de Freundlich para o catalisador suportado em fibra de coco

✓ Degradação de antraceno com Ag-TiO_2 suportados em fibra de sisal

A Figura 15 e 16 mostra a linearização da isoterma de Langmuir e Freundlich a partir dos dados experimentais da reação de degradação de antraceno utilizando o fotocatalisador Ag-TiO_2 suportado em fibras de sisal.

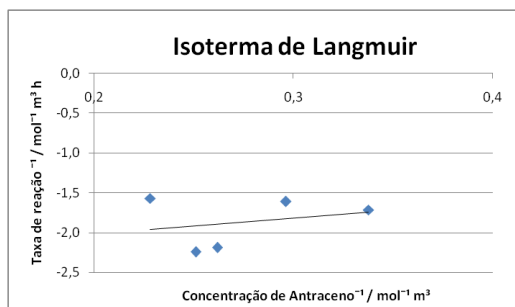


Figura 3: Ajuste linear da equação de Langmuir para o catalisador suportado em fibra de sisal

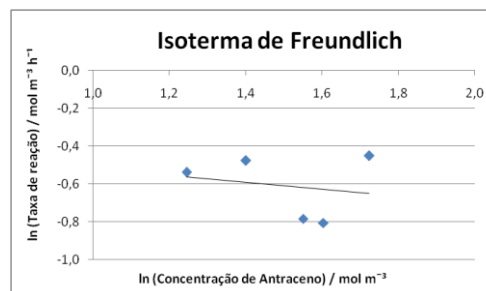


Figura 16: Ajuste linear da equação de Freundlich para o catalisador suportado em fibra de sisal

A partir da linearização foi obtida a equação 7:

$$\frac{1}{r} = \frac{1,965}{[A]} - 2,037 \quad [7]$$

A partir da linearização foi obtida a equação 8:

$$\ln(r) = -0,181 \ln[A] + -0,338 \quad [8]$$

✓ Ajuste não linear das curvas Langmuir e Freundlich

As constantes da isoterma de Langmuir encontradas pela solução do método estão na Tabela 14 e as constantes da isoterma de Freundlich estão na Tabela 15.

Os modelos da isoterma de Langmuir e Freundlich apresentaram um ajuste semelhante, com os valores para SQR muito próximos, o ajuste da isoterma de Freundlich foi obtido com um pouco menos de resíduos do que para a isoterma de Langmuir, tanto para a reação com o Ag-TiO₂ suportado em fibras de coco quanto para a reação com o Ag-TiO₂ suportado em fibras de sisal.

catalisadores suportados em fibra de coco e para as reações com os catalisadores suportados em fibras de sisal.

A constante da taxa de reação k teve seu valor drasticamente reduzido em comparação com o valor encontrado para a reação com Ag-TiO₂, tal fato pode ser explicado por uma redução na eficiência do processo fotocatalítico quando se usa o catalisador impregnado nas fibras, como já havia sido comentado no cálculo da eficiência fotônica, pois os catalisadores em suspensão estão sujeitos a receber mais radiação do que os catalisadores suportados em fibras.

A redução na velocidade de reação pode ter acarretado no acúmulo de moléculas de antraceno na superfície do catalisador, e então esta superfície se encontra em estado de saturação, o parâmetro $1/n$ é um indicador de tal fato e revela que os catalisadores suportados em fibras de coco e sisal possuem energias superficiais heterogêneas, pois $1/n \rightarrow 0$, isso se deve por conta da cobertura do catalisador estar saturada, fazendo com que as moléculas de antraceno se repilam.

As Figuras 17 e 18 respectivamente apresentam a concentração de antraceno por tempo de reação com o catalisador Ag-TiO₂ suportado em fibra de coco predito pelos modelos cinéticos e a concentração de antraceno por tempo de reação experimental.

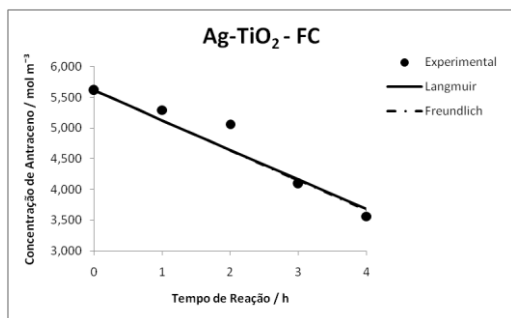


Figura 17: Concentração de antraceno por tempo de reação com catalisador suportado em fibra de coco

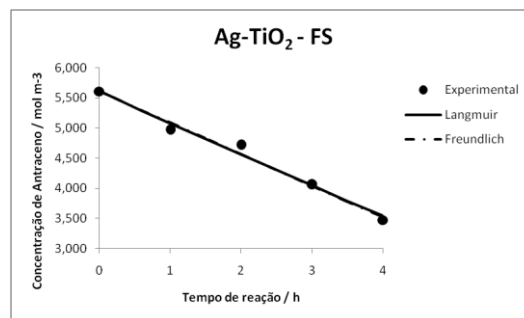


Figura 18: Concentração de antraceno por tempo de reação com catalisador suportado em fibra de sisal

Os modelos de Langmuir e Freundlich estão praticamente sobrepostos e descrevem o comportamento experimental com boa representatividade. A cinética das reações com o fotocatalisador suportado em fibras de coco e sisal se assemelhou com uma equação de taxa de reação de ordem zero, fato que corrobora com a idéia de que a superfície de cobertura se encontra em estado de saturação. As Figuras 19 e 20 ilustram essa comparação.

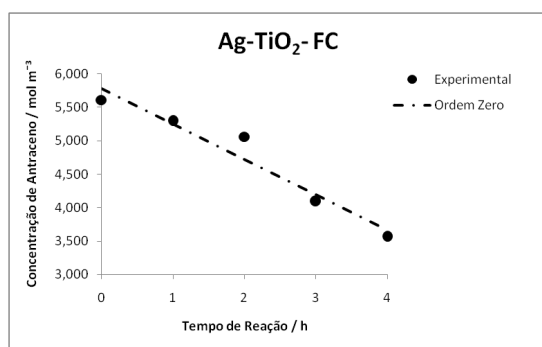


Figura 4: Pseudo-Ordem Zero para reação com catalisador suportado em fibras de coco a 26°C

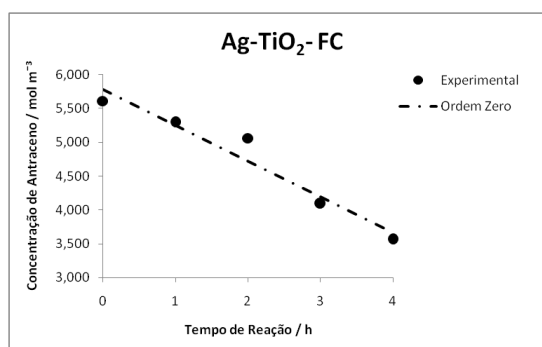


Figura 5: Pseudo-Ordem Zero para reação com catalisador suportado em fibras de sisal a 26°C

As tabelas 19 e 20 apresentam os desvios relativos (DR) entre os pontos preditos pelas equações modeladas e o pontos experimentais.

A comparação entre os modelos propostos com base nos desvios relativos de cada ponto mostram que não há diferença significativa entre eles. Podendo ser simplificados como

Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que tanto o modelo da isoterma de adsorção Langmuir quanto o modelo da isoterma de adsorção de Freundlich são capazes de se ajustar aos dados experimentais das reações de degradação fotocatalítica do antraceno, realizado por **Rodrigues (2014)** em sua dissertação de mestrado, com os catalisadores em suspensão e com os catalisadores suportados em fibras de coco e sisal.

Com base no cálculo de eficiência fotônica, pode-se afirmar que o fotocatalisador dióxido de titânio modificado com prata ($\epsilon_{Ag-TiO_2} = 20,63\%$) é mais eficiente do que o fotocatalisador dióxido de titânio comercial ($\epsilon_{TiO_2} = 2,99\%$), pois quando o catalisador está modificado com prata ele é capaz de minimizar os efeitos da recombinação de cargas, e também é capaz de absorver radiação com comprimento de onda na faixa de luz visível e na faixa de ultravioleta, enquanto que o catalisador comercial apenas absorve radiação com o comprimento de onda na faixa de ultravioleta. A eficiência

fotônica do catalisador diminui quando este está suportado em fibras de coco e sisal ($\varepsilon_{FC-H_2O} = 2,08\%$ e $\varepsilon_{FS-H_2O} = 4,16\%$), pois sua área superficial diminui e a radiação incidida sobre a sua superfície também diminui, ocasionando redução na taxa de reação.

De modo geral, o ajuste linear das isotermas de Langmuir e Freundlich não foi satisfatório, pois não se observou uma tendência linear nos gráficos obtidos após o tratamento dos dados experimentais. Uma das desvantagens observadas para o ajuste linear está no método adotado para o cálculo da taxa de reação, pois a escolha do método pode influenciar significativamente na qualidade dos ajustes lineares. Outro aspecto desvantajoso é a impossibilidade de submeter os ajustes lineares a restrições como, por exemplo, $k > 0$, $K_{ads}[A] > 0$ e $0 < 1/n < 1$. Para tal, os coeficientes angular e linear da linearização da isoterma de Langmuir deveriam assumir sempre valores positivos, enquanto que o coeficiente angular da linearização da isoterma de Freundlich deveria assumir valores entre zero e um.

Os resultados obtidos a partir do ajuste não linear das isotermas de Langmuir e Freundlich foram satisfatórios. Foi possível obter bons ajustes com base na soma dos quadrados dos resíduos tanto para a isoterma de Langmuir quanto para a isoterma de Freundlich, e com os gráficos de concentração por tempo de reação foi possível observar que as curvas obtidas a partir dos dois modelos ficaram praticamente sobrepostas. Os gráficos de concentração de antraceno por tempo de reação apontaram uma tendência exponencial para a reação realizada com o catalisador Ag-TiO₂ em suspensão, podendo a taxa de reação ser aproximada para uma taxa de pseudo-primeira ordem. Para as reações realizadas com o catalisador TiO₂ e com o catalisador Ag-TiO₂ suportado em fibras de coco e sisal, os gráficos de concentração de antraceno por tempo de reação apontaram uma tendência linear, podendo as taxas de reação serem aproximadas para taxas de reação de pseudo-ordem zero.

Quando a taxa de reação se aproxima de uma taxa de reação de pseudo-ordem zero é um indício de que a superfície de adsorção está saturada. Portanto, seria interessante que a concentração inicial de antraceno nos ensaios com os catalisadores suportados fosse reduzida a fim de verificar a influência da concentração inicial de antraceno no comportamento cinético da reação.

As equações cinéticas encontradas neste trabalho se reduzem às condições operacionais estudadas, pois se sabe que há diversos fatores que influenciam na taxa de reação como a concentração inicial de antraceno, a intensidade de radiação, a temperatura etc. Para obter equações cinéticas mais globais seria necessário fazer ensaios variando a concentração inicial de antraceno e a intensidade de radiação, por exemplo.

Ao final deste trabalho, foi possível constatar que os dados cinéticos podem ser aproximados de taxa de reação de pseudo-ordem zero e pseudo-primeira ordem e que as curvas de Langmuir e Freundlich se ajustam para ambas as situações. Tal fato é importante, pois futuros trabalhos podem ser realizados sem algumas simplificações feitas neste trabalho e seria muito proveitoso realizar um trabalho variando as concentrações iniciais de antraceno para conhecer qual seria a concentração inicial de antraceno que correspondesse à velocidade mais rápida de reação.

Agradecimentos

Ao professor orientador, Prof.Dr. Carlos Augusto Moraes Pires, pela disponibilidade e toda a atenção em minha orientação. A Flávia Souto e a Hadma, por todo o suporte, paciência tomados para a realização de experimentos e análises.

Referências Bibliográficas

BOURCEREAU, L. Accumulation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sédiments de la rivière Doubs. Rapport Final. France, 2011.

- BREALEY, G. J.; URI, N.** Photochemical Oxidation-Reduction and Photocatalysis. The photochemical activity of FeCl_4^- in alcohol as oxidizing agent and as catalyst. *Journal of Chemical Physics*, vol. 20, p. 257-262, 1952.
- CASSANO, A. E.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J., ALFANO, O. M.** Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, *Ind. Chem. Res.*, vol. 34, p. 2155-2201, 1995.
- DJIKSTRA, M. F. J.; WINKELMAN, J. G. M.; PANNEMAN, H. J.; BUWALDA, H.; MICHORIOUS, A.; BEENACKERS, A. A. C. M.** Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation, *Catalysis Today*, vol. 66, p. 487-494, 2001.
- DOS SANTOS, A. C. C.** Avaliação de Leitos Catalíticos para a Oxidação Fotocatalítica do Fenol. 2010. Dissertação de Mestrado – UFBA. Salvador.
- FOGLER, H. S.** *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Rio de Janeiro: 3ª Ed. Editora LTC, 2002.
- GAYA, U. I.** Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. Dordrecht: Springer, 2014.
- Herrmann, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J Photochem Photobiol A* 216: 85-93, 2010
- HERRMANN, J. M.** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, vol. 53, p. 115-129, 1999.
- HOFFMANN, M. R.; BAHNEMANN, D. W.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.** Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catalysis Today*, vol. 17, p. 219-228, 1995.
- Ikeda, S.; Sugiyama, N.; Pal, B. et al. Photocatalytic activity of transition-metal-loaded titanium (IV) oxide powders suspended in aqueous solution: Correlation with electron hole recombination kinetics. *Phys Chem Chem Phys* 3:267-273, 2001.
- KARAM, F. F.; HUSSEIN, F. H.; BAQIR, S. J.; HALBUS, A. F.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.** Photocatalytic Degradation of Anthracene in Closed System Reactor, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, Article ID 503825, 6 p., 2014, <<http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/503825/cta/>>. Acesso em: 15 jul. 2016.
- LI, Dong et al.** Comparative Study in Liquid-Phase Heterogeneous Photocatalysis: Model for Photoreactor Scale-Up. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol 49, p. 8397-8405, 2010.
- LIN, H.** Photocatalysis in a Novel Semiconducting Optical Fiber Monolithic Reactor for Wastewater Treatment. 2005. 157 p. Tese (PhD) – Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, Baton Rouge, 2005.
- LIU, Baoshun et al.** Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol 16, p. 8751-8761, 2014.
- McKay, G. Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewaters. Florida: CRC Press, 1996.
- Murzin, D. Y.; Salmi T. Catalytic Kinetics. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- NICOLLELA, C.; ROVATTI, M.** Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, *Chemical Engineering Journal*, vol. 69, p. 119-126, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM W. F. A.** A Fotocatálise Heterogênea e a sua Aplicação Ambiental. *Quim. Nova*, vol. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

- OLLIS, D. F.** Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: All illumination approach, *J. Phys. Chem. B.*, vol 109(6), p. 2439-2444, 2005.
- PICHAU, P.** Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications. Wiley-VCH, 2013.
- POULIOS, I.; AETOPOULO, I.** Photocatalytic degradation of textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. *Environmental Technology*, vol. 20, p. 479-487, 1999.
- RODRIGUES, F. C. S. M.** Degradação Fotocatalítica de Antraceno Empregando Ag-TiO₂ Suportado em Fibras de Coco e Sisal. 2014. Dissertação de Mestrado – UFBA. Salvador.
- Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis in Practice. McGraw-Hill, New York, 1980.
- Shaw, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4th Edition. London: Butterworth-Heinemann, 1994.
- STEPHANIE L.** Nanostructure Photocatalysis for Water Purification. 2013. 192 p. Dissertação de Mestrado – University of Toronto, Toronto.
- THEURICH, J.; BAHNEMANN, D. W.; VOGEL, R.; EHAMED, F. E.; ALHAKIMI, G.; RAJAB, I. Photocatalytic degradation of naphthalene and anthracene: GC-MS analysis of the degradation pathway, *Research of Chemical Intermediates*, vol. 23, no. 3, p. 247-274, 1997.
- TORRES, A. R.** Modelagem e Simulação de Reatores Fotocatalíticos. 2007. 296 p. Tese (Doutorado em ciências em Engenharia Química) - PEQ/ COPPE/ UFRJ. Rio de Janeiro.
- WOO, O. T.; CHUNG, W. K.; WONG, K. H.; CHOW, T.; WONG P. K. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: intermediates identification and toxicity testing, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2-3, p. 1192-1199, 2009.
- ZALAZAR, C. S.; LABAS, M. D.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. The Extended Use of Actinometry in the Interpretation of Photochemical Reaction Engineering Data, *Chem. Eng. J.*, vol 109, p. 67-81, 2005.