



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

TÂNIA MIYOKO FUJIMOTO

Oxidação de tolueno em reator de borbulhamento com
UV/H₂O₂ associado à pré-oxidação com ozônio para o
controle de poluição atmosférica

Toluene oxidation in a UV/H₂O₂ bubbling reactor
associated with ozone pre-oxidation for air pollution
control

**CAMPINAS
2019**

TÂNIA MIYOKO FUJIMOTO

Oxidação de tolueno em reator de borbulhamento com UV/H₂O₂
associado à pré-oxidação com ozônio para o controle de poluição
atmosférica

Toluene oxidation in a UV/H₂O₂ bubbling reactor associated with ozone
pre-oxidation for air pollution control

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutora em ENGENHARIA QUÍMICA.

Thesis presented to the School of Chemical
Engineering of the University of Campinas as part of
the requisites required to obtain the PhD degree in
CHEMICAL ENGINEERING.

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA TANIA MIYOKO FUJIMOTO, E
ORIENTADA PELO PROFESSOR DOUTOR EDSON TOMAZ.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F955o Fujimoto, Tânia Miyoko, 1985-
Oxidação de tolueno em reator de borbulhamento com UV/H₂O₂ associado à pré-oxidação com ozônio para o controle de poluição atmosférica / Tânia Miyoko Fujimoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Edson Tomaz.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processos oxidativos avançados. 2. Tolueno. 3. Ozônio. 4. Reatores. 5. Poluição atmosférica. I. Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Toluene oxidation in UV/H₂O₂ bubbling reactor associated with ozone pre-oxidation for air pollution control

Palavras-chave em inglês:

Advanced oxidation process

Toluene

Ozone

Reactors

Atmospheric pollution

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]

Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

José Luis de Paiva

Gustavo Doubek

Gustavo Paim Valença

Data de defesa: 11-10-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-5771-5344>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2274065354298067>

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por Tânia Miyoko Fujimoto aprovada em 11 de outubro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz - (Orientador)
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo Doubek
FEQ / UNICAMP

Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira
Escola Politécnica da USP

Dr. José Luís de Paiva
Escola Politécnica da USP

A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha filha Lavínia Fujimoto Morais.

“O conhecimento e habilidades adquiridos ao longo do tempo nas escolas, nas empresas e no próprio convívio na comunidade não pode ser apenas exclusividade pessoal, mas, compromisso e responsabilidade contribuindo para a prosperidade de toda a sociedade” Sueji Fujimoto, 1969

AGRADECIMENTOS

À Deus por esta oportunidade.

À Faculdade de Engenharia Química (FEQ), aos professores e funcionários e à CAPES, pela concessão da bolsa de estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil - (CAPES) - código de financiamento 001.

Gostaria de registrar o meu agradecimento e respeito ao meu professor orientador Edson Tomaz, que além de sua experiência técnica e profissional, sempre me mostrou o caminho a ser seguido neste trabalho.

Aos pesquisadores do Laboratório LPDTA, em especial às amigas queridas Bárbara e Luana, que permaneceram presentes durante todo esse período e à querida Milena, amizade progresso deste doutorado. Amizades que começaram na pesquisa, mas vai durar a vida toda.

Ao meu marido Fábio, que com muito amor sempre acreditou nos meus sonhos e ideais.

À minha filha Lavínia, que ao nascer durante o período do meu doutorado, trouxe mais brilho e alegria.

Aos meus pais, Pai Fuji e Mãe Lúcia, meus eternos orientadores: minha infinita reverência e gratidão. E aos meus irmãos, em especial, meu irmão Beto (*in memoriam*) a quem penso todos os dias e admiro profundamente.

RESUMO

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são poluentes significativos que incluem uma variedade de produtos químicos, alguns deles têm efeitos adversos à saúde a curto ou longo prazo. Os COVs provenientes das atividades industriais constituem um sério problema ambiental, pois participam de uma série de reações fotoquímicas para a formação do ozônio troposférico e de aerossóis orgânicos secundários, bem como para a destruição do ozônio estratosférico e contribuem para a intensificação do efeito estufa. O tolueno é um exemplo de composto aromático volátil (CAV) extremamente tóxico e teratogênico. Dentre as alternativas de tratamento estão os processos oxidativos avançados (POAs) baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como oxidante. Estes radicais reagem rapidamente com as moléculas orgânicas, baixa seletividade, e os mineralizam para CO_2 e H_2O através da formação e decomposição de compostos intermediários. Neste trabalho é proposta a degradação do tolueno gasoso comparando duas técnicas sem o uso de catalisadores: um reator em fase líquida contendo uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) irradiado com luz UV (UV/ H_2O_2); e a associação de um reator em fase gasosa contendo UV/ O_3 e um reator em fase líquida contendo uma solução de H_2O_2 irradiado com luz UV (UV/ O_3 + UV/ H_2O_2), ambos com fluxo contínuo de COV. Nos resultados do processo experimental UV/ H_2O_2 a mineralização do tolueno foi acima de 70% para vazões menores que 300 ml/min. Foi possível alcançar a eficiência da degradação usando concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 23%, mantendo esta concentração constante. O volume de trabalho no reator UV/ H_2O_2 de 16,7% a 70% da solução no reator apresentou resultados semelhantes de degradação. Esses resultados indicam que a proporção líquido/gás (L/G) não teve variação significativa no processo avaliado. Nos resultados do processo experimental UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 a mineralização do tolueno foi acima de 90% para vazões menores que 300 ml/min. A concentração acima de 20% de H_2O_2 é suficiente para a degradação do tolueno, desde que a concentração de H_2O_2 seja constante. A proporção líquido/gás também não é um parâmetro significativo no processo de associação. Os compostos intermediários formados no reator em fase gasosa do processo UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 foram: benzaldeído, ácido benzóico, acetato de fenila e decanol. Os dados obtidos para a oxidação do tolueno foram bem ajustados para uma reação de pseudoprimera ordem com reação rápida no filme líquido, considerando alta concentração de peróxido de hidrogênio. O processo desenvolvido baseado na oxidação do tolueno no reator de borbulhamento com UV/ H_2O_2 associado à pré-oxidação com ozônio para o controle de poluição atmosférica mostrou-se muito eficaz para a degradação do tolueno gasoso.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) are major pollutants that include a variety of chemicals, some of them have short- or long-term adverse health effects. VOCs emissions from industrial activities are a serious environmental problem, because they are responsible for increasing concentrations of tropospheric ozone, formation of secondary organic aerosols and, indirectly, for the greenhouse effect. Toluene is a volatile aromatic compound (VAC) considered potentially toxic and teratogenic to human health. Among the treatment alternative is advanced oxidation process characterized by the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). They are considered advantageous methods for VOCs reduction mainly for completely mineralize the pollutants (in H_2O and CO_2), through the formation and decomposition of intermediates. In this study gaseous toluene degradation is proposed in two techniques without catalyst: a liquid reactor with a solution of hydrogen peroxide (H_2O_2) irradiated with UV light; and an association of a gas phase photoreactor containing ozone (O_3) irradiated with UV light and a liquid reactor with a solution of hydrogen peroxide (H_2O_2) irradiated with UV light, both with continuous VOC flow. The effect of H_2O_2 presence and concentration, the influence of reactor working volume and the analysis of the absorption of toluene in the liquid and reaction in the liquid, based on the two-film theory also discussed. The mineralization of toluene using UV/ H_2O_2 process was above to 70% with 300 ml/min of flow gas. The influence of H_2O_2 concentration in toluene photodegradation was studied; 23 % of H_2O_2 is sufficient to carry on the photoreactions as long as a solution concentration is maintained. It was found that the proportion of liquid phase in the reactor is not a significant parameter in this case; similar results were found for working volume reactor filled with 16.7 to 70 % of liquid phase. The mineralization of toluene using the association UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 process was up to 90% with 300 ml/min of flow gas. It was confirmed that 20 % of H_2O_2 is sufficient to carry on the photoreactions as long as a solution concentration is maintained. The proportion of liquid phase in the liquid reactor is also not a significant parameter in association process. Intermediate compounds formed in the gas phase reactor of the UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 process were: benzaldehyde, benzoic acid, phenyl acetate and decanol. The data obtained for toluene oxidation were well fitted for a pseudofirst order with fast reaction in liquid film, considering high concentration of hydrogen peroxide. The process based on oxidation of toluene in bubbling reactor with UV/ H_2O_2 associated to ozone pre-oxidation for the control of atmospheric pollution showed to be very effective for the degradation of toluene gas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Emissões Totais de GEE Indiretos no Estado de São Paulo em Giga-grama por ano	27
Figura 2: Ranking das concentrações dos 24 compostos orgânicos voláteis mais abundantes de 2003 na cidade de São Paulo.....	29
Figura 3: Resultados de várias pesquisas de COV na Região Metropolitana de São Paulo.....	30
Figura 4: Fotodegradação do tolueno pela catálise heterogênea; Eficiência de remoção de tolueno (a) e de CO ₂ (b) em fase gasosa	32
Figura 5: Fotodegradação do tolueno por UV/H ₂ O ₂ ($\lambda < 300$ nm); Eficiência de remoção de tolueno (a) e concentração de CO ₂ (b) em fase gasosa.....	33
Figura 6: Faixas de radiação ultravioleta no espectro eletromagnético.....	37
Figura 7: Processo Experimental pela Fotocatálise Heterogênea.....	40
Figura 8: Degradação do tolueno pela reação de foto-fenton (Q=5l/min; C _i =0,23 g/m ³ ; C _{H₂O₂} =400 mg/l; C _{FeO} =5 mg/l)	43
Figura 9: Caminhos de reação nos sistemas UV/O ₃ e UV/O ₃ /H ₂ O ₂	47
Figura 10: Degradação do tolueno para vários processos de oxidação	48
Figura 11: Padrões de fluxo de líquido esquemático em uma coluna de bolha	50
Figura 12: Perfil de concentração na interface gás-líquido	53
Figura 13: Esquema do processo principal que ocorre nas fases líquida e gasosa..	54
Figura 14: Esquema da sequência de eventos físicos e químicos do gás para o líquido.....	54
Figura 15: Possíveis mecanismos de oxidação do tolueno por: (a) •OH e (b) •O.	65
Figura 16: Possíveis mecanismos de oxidação do tolueno (UV/H ₂ O ₂).....	67
Figura 17: Interação das fases do procedimento metodológico.	69

Figura 18: Sistema Experimental do Processo UV/H ₂ O ₂	72
Figura 19: Analisador contínuo de HC totais (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com ionização de chama (FID).	73
Figura 20: Reator em fase líquida	74
Figura 21: Distribuição das bolhas no interior do reator	75
Figura 22: Detalhe da lâmpada UV (utilizado no reator em fase líquida)	75
Figura 23: Bombas para dosagem de H ₂ O ₂	76
Figura 24: Condensador.....	77
Figura 25: Esquema dos experimentos UV/H ₂ O ₂	78
Figura 26: Etapas do processo da determinação do H ₂ O ₂	80
Figura 27: Representação esquemática dos volumes de trabalho no reator	84
Figura 28: Sistema Experimental do Processo UV/O ₃ + UV/H ₂ O ₂	86
Figura 29: Gerador de Ozônio.....	88
Figura 30: a) Estrutura do reator em fase gasosa; (b) Parte superior do sistema do reator em fase gasosa com fechamento e vedações.	88
Figura 31: Tubo de quartzo em vista frontal (1 utilizado no reator em fase gasosa e 1 em fase líquida).	88
Figura 32: Representação esquemática do degradador de ozônio	89
Figura 33: Sensor de Umidade.....	90
Figura 34: Esquema dos experimentos UV/O ₃ + UV/H ₂ O ₂	91
Figura 35: Cromatógrafo gasoso com detector de massa acoplado (GC-MS), utilizado na identificação de compostos intermediários (Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP).....	93
Figura 36: Degradação do tolueno (C ₀ = 300 ppmv; 100-700 mL/min) em função da vazão mantendo a mesma concentração de H ₂ O ₂ (35%; 1000 mL).	97

Figura 37: Degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 300 mL / min) e concentração de H_2O_2 (35%; 1000 mL) em função do tempo corrido.	99
Figura 38: Influência da concentração de H_2O_2 na degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 100-400 mL/min) no sistema UV/ H_2O_2	101
Figura 39: Degradação do tolueno pelo processo de UV/ H_2O_2 usando diferentes volumes de trabalho do reator ($C_0 = 300$ ppmv; 100-800 mL/min; $CH_2O_2 = 23\%$)	103
Figura 40: Influência da concentração de entrada do tolueno ($Q=300$ ml/min) e concentração de H_2O_2 (35%; 1000 mL)	105
Figura 41: Influência da concentração de ozônio ($C_0 = 200$ ppmv; $Q=300$ ml/min) pelo processo combinado	109
Figura 42: Degradação do tolueno ($C_0 = 200$ ppmv; 200-800 mL/min) em função da vazão no reator em fase gasosa; UV/ O_3 (1% de ozônio).	110
Figura 43: Degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 100-800 mL/min) em função da vazão mantendo a mesma concentração de H_2O_2 (35%; 1000 mL).	112
Figura 44: Influência da concentração de H_2O_2 na degradação do tolueno pelo processo de UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 ($C_0 = 300$ ppmv; 200-700 mL/min; $CH_2O_2 = 15\%$ -35%).....	114
Figura 45: Degradação do tolueno pelo processo de UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 usando diferentes volumes de trabalho do reator ($C_0 = 300$ ppmv; 400-800 mL/min; $CH_2O_2 = 35\%$).....	116
Figura 46: Comparação da degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv) em função da vazão (100-700 mL/min) para os sistemas UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 +UV/ H_2O_2	120
Figura 47: Influência da umidade e do ozônio na remoção do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 100-800 mL/min) em função da vazão em fluxo de concentração de H_2O_2 constante (35%; 1000 mL) para os sistemas UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 +UV/ H_2O_2	122
Figura 48: Comparação da influência da concentração de H_2O_2 na degradação do tolueno pelos processos UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 ($C_0 = 300$ ppmv; 100-700 mL/min; $CH_2O_2 = 15\%$ -35%).....	125

Figura 49: Comparação da influência do volume de H_2O_2 na degradação do tolueno pelos processos UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 ($C_0 = 300$ ppmv; 400 mL/min).....	127
Figura 50: Curva da reação instantânea, com alta concentração de B.....	129
Figura 51: Curva da proporcionalidade do Coeficiente Angular da reta para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio com o inverso da raiz quadrada da concentração de peróxido de hidrogênio	130
Figura 52: Localização da reação no filme líquido para uma reação rápida de alta concentração de B, conseqüentemente, taxa de pseudoprimeira ordem em relação ao componente A.	131
Figura 53: Cromatograma obtidos para oxidação do tolueno, antes da reação; $C_{\text{tolueno}}=100$ ppm.....	132
Figura 54: Cromatograma obtidos para oxidação do tolueno, após a reação; $C_{\text{tolueno}}=300$ ppm; $C_{\text{ozônio}}=1,5\%$	133
Figura 55: Etapa do borbulhamento do ozônio na solução de KI 2%.....	150
Figura 56: Início da titulação da solução da coluna de ozonização com $Na_2S_2O_3$..	150
Figura 57: Colorações apresentadas durante o processo da titulação.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	36
Tabela 2: Comparativos das principais variáveis e parâmetros experimentais de referências bibliográficas.....	39
Tabela 3: Condições Experimentais pelo Processo Foto-Fenton.....	42
Tabela 4: Principais intermediários para degradação do tolueno pelos POAs e técnicas analíticas para identificação dos compostos intermediários.....	63
Tabela 5: Especificações dos Compostos e Reagentes	70
Tabela 6: Método de análise por cromatografia gasosa.....	94
Tabela 7: Valores da umidade relativa percentual na corrente de entrada do reator UV/O ₃	118
Tabela 8: Prováveis compostos intermediários formados no processo UV/O ₃	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviações e Siglas

CAV - Composto Aromático Volátil

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CG-MS – Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

COV - Composto Orgânico Volátil

CSTR – do inglês Continuous stirred tank reactor

EPA - do inglês Environmental Protection Agency

HC - Hidrocarbonetos

FEQ - faculdade de engenharia química

FID - do inglês Flame Ionization Detector

GEE – Gases de Efeito Estufa

LPDTA - laboratório de pesquisas e desenvolvimento de tecnologias ambientais

L/G – líquido/gás

NIST – do inglês National Institute of Standards and Technology

OMS – Organização Mundial da Saúde

POA - processos oxidativos avançados

ppmv – partes por milhão em volume

ppbv – partes por bilhão em volume

PFR – do inglês Plug Flow Reactor

SNC – Sistema nervoso central

TiO₂ - Dióxido de Titânio

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

UV – ultravioleta

UV/H₂O₂ - solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) irradiado com luz UV

UV/O₃ + UV/H₂O₂ - associação de um reator em fase gasosa contendo UV/O₃ e um reator em fase líquida contendo uma solução de H₂O₂ irradiado com luz UV

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas, Superescritos e Subscritos

A – componente A, presente no gás, mas solúvel no líquido

B – componente B, presente no líquido

C - concentração

C_i - Concentração de entrada do composto (ppmv)

C_{out} - Concentração de saída do composto (ppmv)

C_A – concentração do componente A (mol/m³)

C_B – concentração do componente B (mol/m³)

C_{Ao} – concentração molar de entrada do componente A (mol/m³)

c_{a,i} – concentração parcial na interface

C_{H2O2} – concentração de peróxido de hidrogênio (%)

D_a – coeficiente de difusão molecular

F_A – vazão molar do componente A (mol/min)

F_{Ao} – vazão molar de alimentação do componente A (mol/min)

F_B – vazão molar do componente B (mol/min)

F_{Bo} – vazão molar de alimentação do componente B (mol/min)

F_R – vazão molar de alimentação do produto R (mol/min)

K - constante cinética da taxa de reação (mol/l.min)

k_G – coeficiente de transferência de massa na fase gasosa [mol de A transferida (mol) / t.Ainterf.pressão (s.m²)];

K_L – coeficiente de transferência de massa na fase líquida [mol de A transferida (mol) / t.Ainterf. concentração (s.m²)].

MM_{H2O2} – massa molar da água (g/mol)

N_{a,z} – fluxo de massa

p_{a,i} – pressão parcial na interface

P_A – pressão parcial do componente A

H_A – constante da lei de Henry

V_{KMnO4} – volume de permanganato de potássio (mL)

V_{H2O2} – volume de peróxido de hidrogênio (mL)

Q – Vazão Volumétrica

Q_{ar} – vazão volumétrica de ar

Q_o – vazão volumétrica de alimentação (m^3/min)

R – produto da reação $A + B$

$-r_A$ – taxa da reação (mol de A que reage/fluido)

R^2 - coeficiente de determinação (adimensional)

V – Volume

X - Conversão da reação (%)

y_A – fração molar do componente A

$\%[H_2O_2]$ – concentração de peróxido de hidrogênio (%)

Letras Gregas

λ - comprimento de onda [nm]

ρ - massa específica do fluido (kg/m^3)

τ - tempo espacial (s)

SUMÁRIO

CAPA	1
DEDICATÓRIA.....	5
AGRADECIMENTOS.....	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
SUMÁRIO	17
1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Objetivos.....	23
1.2. Estrutura da Tese	24
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 Problemas ambientais e à saúde	25
2.2 Tolueno	31
2.3 Processos Oxidativos Avançados	34
2.3.1 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio e radiação ultravioleta (TiO ₂ /UV)	38
2.3.2 Processo foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	41
2.3.3 Processo UV/H ₂ O ₂	44
2.3.4 Processos utilizando ozônio: O ₃ /UV, O ₃ /TiO ₂ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	45
2.4 Contribuição: combinar as técnicas em fase gasosa e líquida.....	49
2.5 Reator de Borbulhamento	50
2.6 Transferência de Massa.....	53
2.6.1 Balanço de massa de um reator CSTR	57
2.6.2 Equação da taxa para a reação	59
2.6.3 Reação Instantânea com alta C _B	60
2.6.4 Reação Rápida com alta C _B	61
2.7 Compostos Intermediários	62

3.	MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1	Seleção dos COV e Reagentes	69
3.2	Degradação do tolueno em um reator em fase líquida contendo a solução de H ₂ O ₂ e iluminação UV.....	71
3.2.1	Descrição do sistema experimental	71
3.2.2	Coleta de Dados da Oxidação dos COV (UV/H ₂ O ₂)	78
3.2.2.1	Determinação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	79
3.2.2.2	Degradação do tolueno considerando concentração de H ₂ O ₂ constante e não constante	82
3.2.2.3	Degradação do tolueno considerando diferentes concentrações de H ₂ O ₂	82
3.2.2.4	Degradação do tolueno considerando diferentes volumes líquido de trabalho	83
3.2.2.5	Determinação do tipo de reação.....	84
3.3	Degradação do tolueno com a combinação dos reatores em fase gasosa contendo ozônio e iluminação UV; e em fase líquida contendo a solução de H ₂ O ₂ e iluminação UV.....	85
3.3.1	Descrição do sistema experimental	85
3.3.2	Análise de umidade no processo O ₃ /UV	90
3.3.3	Coleta de Dados da Oxidação dos COV (UV/O ₃ + UV/H ₂ O ₂)	91
3.3.3.1	Degradação do Tolueno para diferentes concentrações de O ₃	92
3.3.3.2	Identificação de compostos intermediários oxigenados por CG-MS.....	93
4.	RESULTADOS.....	95
4.1	Resultados da Degradação do tolueno em um reator em fase líquida contendo a solução de H ₂ O ₂ e iluminação UV.....	96
4.1.1	Análise da degradação do tolueno (concentração de H ₂ O ₂ constante)	97
4.1.2	Análise da degradação do tolueno (concentração de H ₂ O ₂ não constante)	99
4.1.3	Influência da concentração do H ₂ O ₂	101
4.1.4	Influência do volume de trabalho do reator	103
4.1.5	Influência da concentração de entrada do tolueno	105

4.2	Resultados da Degradação do tolueno com a combinação dos reatores em fase gasosa contendo ozônio e iluminação UV; e em fase líquida contendo a solução de H ₂ O ₂ e iluminação UV.	107
4.2.1	Análise da degradação do Tolueno para diferentes concentrações de O ₃	108
4.2.2	Análise da degradação do Tolueno no reator em fase gasosa.....	110
4.2.3	Análise da degradação do Tolueno (concentração de H ₂ O ₂ constante) .	112
4.2.4	Influência da concentração de H ₂ O ₂	114
4.2.5	Influência dos volumes de trabalho do reator	116
4.2.6	Influência da Umidade no reator UV/O ₃	118
4.3	Comparação dos resultados da Degradação do tolueno dos sistemas: UV/H ₂ O ₂ e UV/O ₃ + UV/H ₂ O ₂	119
4.3.1	Análise da degradação do tolueno para ambos processos considerando concentração de H ₂ O ₂ constante.....	120
4.3.2	Análise da influência da Umidade e do ozônio no reator UV/H ₂ O ₂	122
4.3.3	Análise das concentrações do peróxido de hidrogênio para ambos processos	125
4.3.4	Análise do volume líquido de peróxido de hidrogênio no reator em fase líquida para ambos processos	127
4.4	Determinação do tipo de reação	128
4.5	Identificação dos compostos intermediários.....	132
5.	CONCLUSÕES	136
6.	SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	138
	Referências	139
	Apêndice A.....	149

1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é caracterizada pela presença indesejável de materiais no ar que produzem efeitos nocivos seja para a saúde humana ou para a vegetação, além de serem responsáveis pelos impactos estéticos e/ou odores (CETESB, 2014).

As emissões de poluentes atmosféricos estão intimamente associadas ao padrão de vida do homem e ao cenário mundial onde o petróleo continua a ser o líder de combustível, respondendo por cerca de um terço do consumo global de energia segundo a Edição de 2017 do *BP Statistical Review of World Energy*. O controle das emissões de poluentes, principalmente nas grandes cidades ou centros industriais, torna-se necessário para garantir uma qualidade satisfatória ao ar.

No grupo dos poluentes atmosféricos, os compostos orgânicos voláteis (COVs) participam de uma série de reações fotoquímicas para a formação do ozônio troposférico e de aerossóis orgânicos secundários, além de contribuir para a intensificação do efeito estufa (Derwent, 1995; Einaga *et al*, 2001; Theloke e Friedrich, 2007; Williams e Koppmann, 2007; Liang *et al*, 2012). Além disso, são vários os efeitos à saúde do homem, como problemas crônicos respiratórios e, também, segundo Assunção (2000), danos aos cromossomos. Dentre os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera urbana estão os compostos aromáticos monocíclicos, em particular: benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos. Os aromáticos monocíclicos são precursores do ozônio e alguns destes compostos podem causar efeitos adversos à saúde (CETESB, 2014).

O tolueno é um exemplo de composto aromático volátil (CAV) extremamente tóxico e teratogênico. De acordo com Abbate *et al*. (1993), a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (2005) e a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (2009), os sintomas causados pela inalação de tolueno incluem fadiga, dores de cabeça, náuseas, tonturas, euforia, eletroencefalograma anormal e déficits no desempenho psicomotor. O tolueno é comumente utilizado

como solvente industrial. Também pode ser emitido como resultado da queima incompleta de combustíveis fósseis.

Os gases industriais contaminados com compostos orgânicos voláteis podem ser removidos com base nas técnicas de pós tratamento (*end-of-pipe*) apresentada por Passant (1995), os quais subdividem-se em processos recuperativos, cuja finalidade é transferir os compostos poluentes gasosos para outra fase como, por exemplo, a absorção, adsorção, condensação e separação de membrana; e os processos não recuperativos que visam promover a degradação completa dos compostos, como os métodos biológicos, oxidação térmica e catalítica e os processos oxidativos avançados (Khan e Ghoshal, 2000), sendo estes últimos de grande interesse para o controle da poluição do ar, sendo baseados na geração de radical hidroxila como oxidante.

Vários processos oxidativos avançados (POAs) foram amplamente estudados nas últimas décadas. Eles são considerados métodos vantajosos para a redução de COV pois têm a capacidade de gerar concentrações elevadas de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), um oxidante forte capaz de completar a oxidação da maioria dos compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ácidos ou sais minerais. A atribuição de oxidação avançada ao radical hidroxila foi explicitamente mencionada anteriormente por Glaze *et al.* (1987).

A degradação do tolueno tem sido estudada por muitos pesquisadores, os quais utilizam diferentes sistemas de POA, como a fotocatalise heterogênea (Colón *et al.*, 2010; Liang *et al.*, 2012; Takeuchi *et al.*, 2012; Sekiguchi *et al.*, 2010), a ozonização com H_2O_2 e/ou UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$), (Huang *et al.*, 2011, Liu *et al.*, 2017), Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) (Handa *et al.*, 2012; Tokumura *et al.*, 2013; Biard *et al.* 2009; Tokumura *et al.* 2008; Tokumura *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2017).

São vários os benefícios dos POAs, como por exemplo, o fato de que os reatores podem ser operados a temperatura e pressão ambiente, custos relativamente mais baixos quando comparados com outras tecnologias e a possibilidade de degradar uma ampla gama de COVs (Fujimoto *et al.*, 2017;

Rochetto e Tomaz, 2015). No entanto, a aplicação industrial das técnicas ainda requer alguns avanços para melhorar seu desempenho.

A desvantagem de estudos fotocatalíticos é que compostos intermediários formados na oxidação de compostos aromáticos voláteis (CAVs) podem adsorver na superfície do catalisador causando a desativação do mesmo.

Alguns estudos baseados no processo em fase líquida foram testados para degradação de CAVs (Tokumura *et al.* 2008; Sekiguchi *et al.*, 2010; Tokumura *et al.*, 2012; Huang *et al.*; 2011, Liu *et al.*, 2017). Os radicais hidroxila são gerados a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) irradiado com luz UV fornecendo as espécies ativas que são capazes de remover eficientemente os contaminantes em fase aquosa. Quando os CAVs são inseridos como bolhas no reator em fase líquida há um maior contato do composto com as espécies ativas na superfície líquida e, por esta razão, maior eficiência de degradação dos poluentes.

Neste trabalho, foi testado a eficiência do processo de degradação do tolueno num reator em fase líquida contendo uma solução de H_2O_2 irradiado com luz UV. Ao mesmo tempo que os CAVs são absorvidos na fase líquida, os radicais hidroxila são gerados na fase líquida a partir de H_2O_2 e luz UV (UV/ H_2O_2). Estes radicais reagem rapidamente com as moléculas orgânicas, baixa seletividade, e os mineralizam para CO_2 e H_2O através da formação e decomposição de compostos intermediários.

Após essa etapa, foi testada a eficiência do processo de degradação do tolueno pela associação de um reator em fase gasosa contendo ozônio irradiado com luz (UV/ O_3) e o reator em fase líquida contendo uma solução de H_2O_2 irradiado com luz UV (UV/ H_2O_2). O processo é dividido em duas etapas. Na primeira, o composto aromático transforma-se, através de um reator em fase gasosa contendo UV/ O_3 , responsáveis pela oxidação parcial do composto aromático volátil (CAV) em compostos intermediários oxigenados. Em seguida, considerado como segunda etapa, esses compostos são enviados para um reator contendo uma solução de H_2O_2 e irradiado com luz UV, onde os gases contendo os compostos intermediários oxigenados são borbulhados para a complementação da oxidação.

Portanto, este projeto explorou uma combinação de duas técnicas sem o uso de catalisadores para mineralização do tolueno possibilitando uma alta eficiência nas reações de oxidação. A oxidação do tolueno no reator de borbulhamento com peróxido de hidrogênio associado à pré-oxidação com ozônio irradiados com luz UV (UV/O₃ + UV/H₂O₂) permitiu um aumento nos resultados quando comparado com o reator de borbulhamento sem a pré-oxidação (UV/H₂O₂) e trata-se de um invento, ainda não encontrado em pesquisas, patentes ou trabalhos anteriores.

Neste contexto, a urgência de um progresso global sustentável vem estimulando as indústrias e o comércio a proporem soluções para evitarem a emissão de poluentes atmosféricos impactantes ao meio ambiente e à saúde. Contudo, o progresso das indústrias e comércio são movidos pela sua produtividade e estes são provenientes do uso de combustíveis fósseis. A solução para esses problemas é inovar processos criativos de pesquisa e desenvolver tecnologias dinâmicas e factíveis para eliminar os poluentes atmosféricos.

1.1. Objetivos

Esta pesquisa acadêmica tem como objetivo geral estudar a degradação do tolueno comparando duas técnicas sem o uso de catalisadores: um reator em fase líquida contendo uma solução de H₂O₂ irradiado com luz UV; e a associação de um reator em fase gasosa contendo UV/O₃ e um reator em fase líquida contendo uma solução de H₂O₂ irradiado com luz UV, ambos processos com fluxo contínuo de COV, com os seguintes objetivos específicos:

- projetar e desenvolver os dois sistemas experimentais;
- estudar e avaliar as variáveis e os parâmetros do processo (umidade, concentração, parâmetros de transferência de massa e vazão de alimentação);
- testar a eficiência do processo de degradação pelas técnicas alternativas e aplicáveis de POA no experimento: O_3/UV , H_2O_2/UV , e associação de $O_3/UV + H_2O_2/UV$;
- fazer um comparativo das técnicas separadas e combinadas, de acordo com as montagens experimentais;
- avaliar a formação de compostos intermediários por meio das análises do espectrômetro de massa;
- determinar o tipo de reação que ocorre na fase líquida, baseando-se na teoria de duplo filme.

1.2. Estrutura da Tese

O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura da tese. O capítulo 3 apresenta os materiais e métodos da degradação do tolueno pelos estudos dos reatores em fase líquida contendo a solução de H_2O_2 e iluminação UV, assim como da associação dos reatores em fase gasosa contendo UV/ O_3 e em fase líquida contendo a solução de H_2O_2 e iluminação UV. O capítulo 4 apresenta os resultados e comparações para a efetivação desta pesquisa. O capítulo 5 incorpora as conclusões obtidas mediante os resultados dos estudos referidos. Por fim, o capítulo 6 apresenta sugestões para trabalhos futuros e o capítulo 7, as referências.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Problemas ambientais e à saúde

A poluição do ar é um dos problemas mais antigos da civilização e tem sido palco de inúmeras doenças graves e altos índices de mortalidade populacional verificadas nas grandes cidades e regiões metropolitanas do mundo.

Atualmente, a preservação do planeta tornou-se um movimento que visa diminuir os efeitos causados pela atividade humana no meio ambiente. Pois, juntamente com o desenvolvimento humano e, conseqüentemente à atividade industrial, surgiu a questão da poluição ambiental, um novo problema para o ser humano. E se por um lado progressos na diminuição da poluição urbana vêm ocorrendo nos últimos anos, principalmente no mundo desenvolvido, por outro, a rápida industrialização e urbanização dos países em desenvolvimento vem trazendo um aumento severo da poluição (GRIMONI *et al*, 2004).

De acordo com os autores Grimoni *et al* (2004) a principal fonte de poluição em áreas urbanas é a queima de combustíveis fósseis para geração de energia e em processos industriais. Dentre os problemas relacionados com a poluição do ar destaca-se a ocupacional que é decorrente da exposição de partículas em suspensão que podem ser inaláveis ou em contato com a pele, contaminando o ser humano; a título exemplificativo, operadores de indústrias que atuam em condições ambientais inadequadas e/ou insalubres e, a contemporânea, resultante da emissão de particulados, microorganismos e de compostos orgânicos voláteis provenientes dos materiais e dos processos industriais (como tintas, revestimentos poliméricos, espumas isolantes e outros), comprometendo a saúde de habitantes que residem próximos e/ou aqueles que permanecem por tempo prolongado neste ambiente.

Com o advento industrial, a urbanização e a agricultura, constata-se um aumento na emissão de grandes quantidades de gases e partículas para a atmosfera, proveniente dos processos químicos, emissões veiculares e industriais, provocando mudanças substanciais na composição química da atmosfera.

Isto posto, as substâncias poluentes podem ser classificadas de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) como: monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), ozônio troposférico (O₃), os compostos de enxofre (SO_x), de nitrogênio (NO_x), orgânicos (COV) e halogenados.

Também é de bom alvitre destacar que as fontes de emissão antropogênica podem ser classificadas de acordo com algumas características, sendo usual dividi-las em fixas (pontuais) e não fixas (móveis).

De acordo com Pinto (2009) as fontes móveis (não fixas) são, em especial, os veículos automotores que apresentam pequena contribuição individual, porém possuem grande importância no conjunto, sendo atualmente a mais importante fonte de deterioração da qualidade do ar na zona urbana. Segundo Galbieri (2013), as emissões de COV são provenientes da combustão incompleta dos combustíveis e das perdas de combustível antes da combustão.

As fontes pontuais (fixas) geram cargas de poluentes estacionárias ou pontuais, como alude sua própria denominação. As indústrias são os maiores poluidores desta classificação pois além de provocarem emissões resultantes no processo de fabricação (uso de solventes em seus processos), também contribuem em emissões fugitivas em equipamentos e acessórios industriais (válvulas, flanges e bombas), em operações de inertização, carga e descarga de compostos voláteis e uso de combustíveis fósseis (ALLEN e BLANEY, 1985; HODGSON, DAISEY e GROT, 1991).

De acordo com o 1º Inventário de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa (GEE) diretos e indiretos do Estado de São Paulo (CETESB, 2011), os GEE indiretos, em sua maior parte resultantes das atividades humanas, geram influência nas reações químicas que ocorrem na troposfera e exercem papel indireto no aumento do efeito radiativo. As emissões desses GEE indiretos, CO, NO_x e COV, podem resultar da queima incompleta de combustíveis, bem como de processos

industriais, no subsetor de alimentos e bebidas, vidro e papel e celulose. A Figura 1 apresenta as estimativas das emissões do COV e outros gases de 1990 a 2008, no Estado de São Paulo.

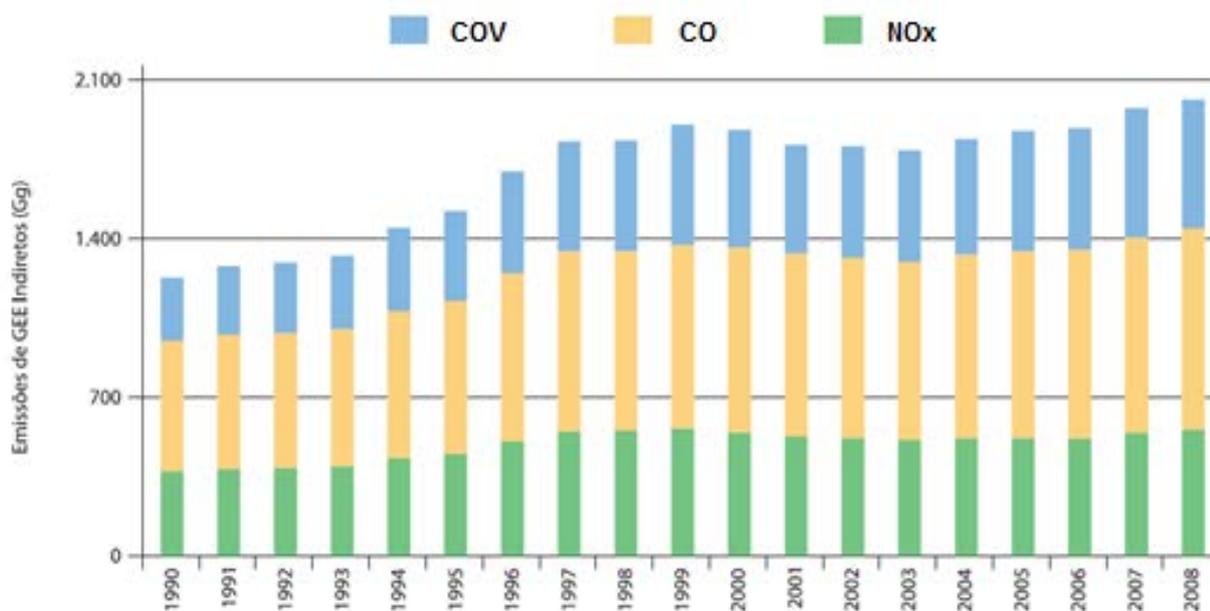


Figura 1: Emissões Totais de GEE Indiretos no Estado de São Paulo em Giga-grama por ano

Fonte: CETESB, 2011.

Pela Figura 1 no ano de 1990, foram registradas emissões de COV da ordem de 278 Gg/ano e em 2008 houve um aumento discreto atingindo as emissões de 567 Gg/ano.

O crescimento da população que vive nas cidades tem gerado também uma série de desafios. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU, 2018) a população urbana do mundo cresceu rapidamente de 751 milhões em 1950 para 4,2 bilhões em 2018. Em consequência dessa situação, mais uma vez, a poluição ocupa papel de destaque no cenário mundial. Isso porque, nas cidades há comércios, indústrias, estabelecimentos e transporte.

Dentro desse contexto socioambiental, o consumo de energia e de petróleo têm aumentado progressivamente nas últimas décadas, fazendo com que as emissões de poluentes atmosféricos cresçam demasiadamente. Segundo dados do censo de 2017 do *BP Statistical Review of World Energy* (2018), dentre os

combustíveis energéticos disponíveis, o petróleo continua a ser o líder de combustível mundial, representando cerca de um terço de toda a energia consumida.

Assim, mesmo sendo um recurso energético limitado, o petróleo ainda é representativo mundialmente, dispondo-se em todos os países e explorado por todos os setores industriais. Neste contexto, a urgência de um progresso global sustentável vem estimulando as indústrias e comércio a proporem soluções para garantir a remoção dos poluentes atmosféricos, cujo foco neste estudo é enaltecido pelos compostos orgânicos voláteis (COVs).

Os efeitos dos compostos orgânicos voláteis possuem uma representatividade crônica no tocante à saúde e ao meio ambiente. Além da sua influência nas reações químicas que ocorrem na troposfera como a formação do ozônio troposférico e *smog* fotoquímico, a destruição do ozônio estratosférico (ou camada de ozônio) e a contribuição para a intensificação do efeito estufa (CETESB, 2011), alguns componentes têm caráter carcinogênico, teratogênico ou mutagênico (THELOCKE, 2007) atuando diretamente na saúde humana.

Alguns hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos voláteis causam preocupação em relação a efeitos diretos à saúde. O benzeno é um exemplo. Ele provém principalmente da emissão de carros a gasolina, do armazenamento de gasolina, de refinarias de petróleo, de algumas indústrias químicas e do processo de produção de coque (coquearias). Seus efeitos à saúde estão relacionados com o sistema formador do sangue. Exposição prolongada pode resultar em redução substancial no número de células vermelhas do sangue. A exposição pode resultar também em leucemia. Danos aos cromossomos também têm sido citados na literatura (Assunção, 2000).

A formação do ozônio em baixas altitudes está relacionada com as concentrações de COV e de NO_x. De acordo com Wuebbles *et al.* (2003) houve um aumento gradual e significativo, num fator de duas vezes ou mais, nas

concentrações globais de ozônio troposférico nos últimos cem anos (Wuebbles *et al.*, 2003).

Emissão de COVs agrava doenças respiratórias, cardiovasculares e neurológicas, como também as infecções respiratórias agudas e doenças pulmonares crônicas. De acordo com a publicação da Organização Mundial da Saúde (OMS), 4,2 milhões de mortes em 2016 foram causadas pela poluição ambiental, sendo que na população mundial, nove em cada dez pessoas respiram ar poluído e contaminado.

A poluição do ar é um fator de risco crítico para doenças não transmissíveis, causando aproximadamente 24% de mortes por doenças cardíacas, 25% por acidente vascular cerebral, 43% de doença pulmonar obstrutiva crônica e 29% relacionada ao câncer de pulmão (OMS, 2018).

A pesquisa desenvolvida por Pretto (2005) consistiu na identificação e quantificação dos principais compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera da cidade de São Paulo e os compostos mais abundantes na atmosfera urbana encontrados foram: tolueno, benzeno, o,m,p-xilenos, etil benzeno, n-butano, n-pentano, 1,2,4 trimetil benzeno, 1,2,4 trimetilbenzeno, isobutano e buteno.

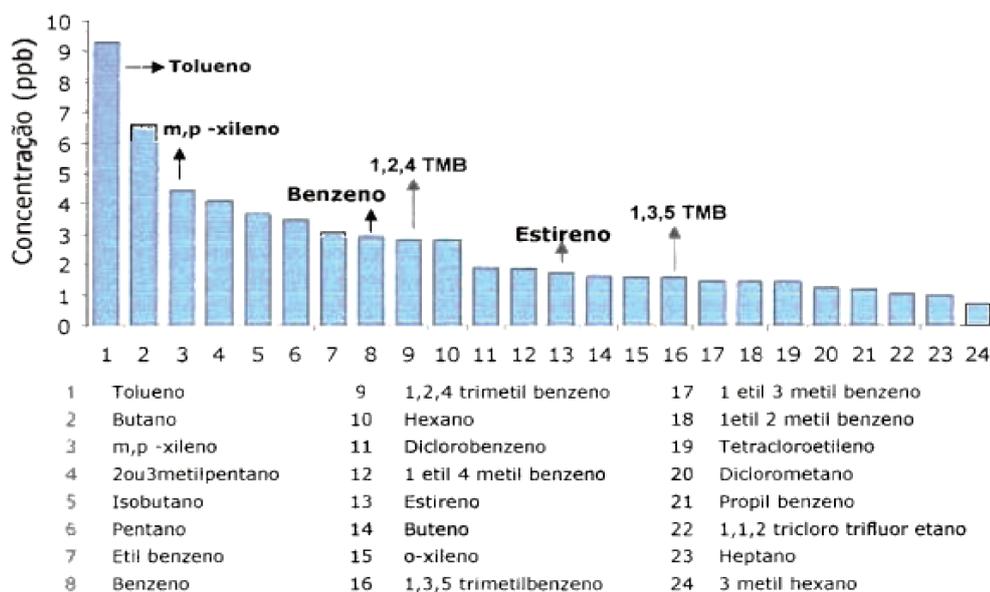


Figura 2: Ranking das concentrações dos 24 compostos orgânicos voláteis mais abundantes de 2003 na cidade de São Paulo.

Fonte: Pretto (2005).

Segundo Pretto (2005), as maiores concentrações de COVs foram no início e no final do dia, onde o trânsito era intenso com pouca radiação solar. No período de maior radiação (meio do dia), existe o consumo dos compostos que se dá pelas reações fotoquímicas, contribuindo para a formação de ozônio.

Albuquerque (2007) comparou os resultados das concentrações de COVs obtidas em sua pesquisa com outros trabalhos efetuados na Região Metropolitana de São Paulo, onde era esperada uma influência significativa de emissões veiculares, conforme ilustrado na Figura 3. Em todas as pesquisas foram registradas as maiores concentrações para o tolueno.

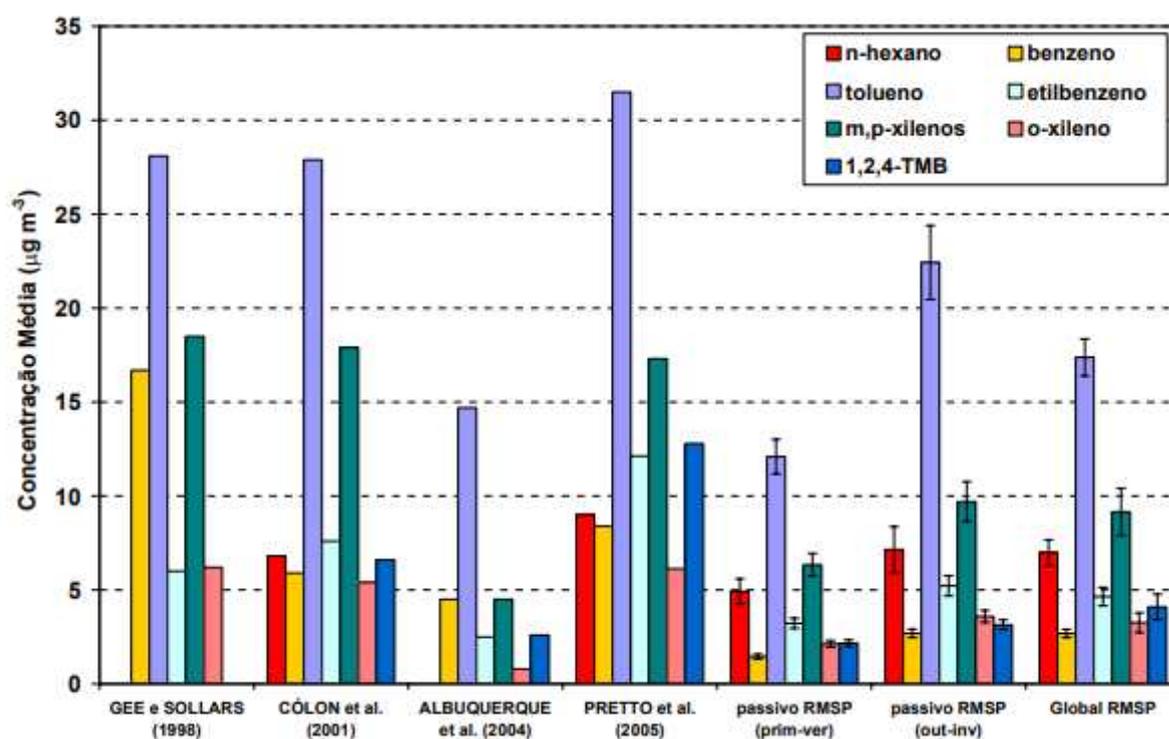


Figura 3: Resultados de várias pesquisas de COV na Região Metropolitana de São Paulo.

Fonte: Albuquerque (2007).

Entre estes compostos orgânicos voláteis, o tolueno é um representante importante dos hidrocarbonetos aromáticos e possui, em função de seus efeitos adversos, prioridade no controle e redução de suas emissões.

2.2 Tolueno

O tolueno é um líquido incolor, também conhecido como toluol, fenilmetano, metilbenzol, metilbenzeno, monometilbenzeno e metacida, com fórmula estrutural C_7H_8 e massa molar 92,1384 g/mol (U.S. EPA, 2005). Possui odor característico, é tóxico, mas não é classificável como carcinogênico humano (Abbate *et al.*, 1993; VON BURG, 1993; ACGIH, 2009; U. S. EPA, 1980; Verschueren *et al.*, 1983). O tolueno é um exemplo de COV aromático extremamente tóxico e teratogênico.

De acordo com Abbate *et al.* (1993), a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (2005) e a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (2009) diversos estudos ocupacionais examinaram os efeitos da exposição do tolueno via inalação. Os efeitos mais sensíveis observados em humanos foram os efeitos neurológicos que incluem fadiga, dores de cabeça, náuseas, visão de cores alterada, tonturas, euforia, eletroencefalograma anormal e déficits no desempenho psicomotor.

O sistema nervoso central (SNC) é o principal alvo para a toxicidade do tolueno em seres humanos e animais para exposições agudas (de curto prazo) e crônicas (longo prazo). Estudos humanos relataram efeitos de desenvolvimento, como disfunção do SNC, déficit de atenção e anomalias craniofaciais e de membros menores, nas crianças de mulheres grávidas expostas a níveis elevados de tolueno ou solventes mistos por inalação (ABBATE *et al.*, 1993; U.S. EPA, 2005).

O tolueno é utilizado como componente da gasolina para melhorar as classificações de octanagem do combustível dos veículos automotivos. Também é usado para produzir benzeno e atua como solvente em tintas, revestimentos, fragrâncias sintéticas, adesivos, tintas e agentes de limpeza. Ademais, é aplicado na produção de polímeros utilizados para fabricar nylon, garrafas de plástico e poliuretanos, bem como solventes nos processos farmacêuticos, corantes, produtos cosméticos para as unhas e síntese de orgânicos (U.S. EPA, 2005).

A emissão desse composto aromático volátil é resultante dos processos de fabricação, das emissões fugitivas em equipamentos e acessórios industriais, nas operações de carga e descarga e no uso de combustíveis fósseis.

No estudo de degradação do tolueno utilizando o processo da fotocatalise heterogênea por Belver *et al.* (2003) o uso do metal paládio com dióxido de titânio aumenta as taxas de oxidação do tolueno e retarda a desativação do catalisador. Entretanto, não a impede. Esse é um dos problemas confirmados também por Young *et al* (2008) ao estudarem o uso de quantidades distintas do metal platina impregnados ao dióxido de titânio para aumentar a eficiência de degradação do tolueno e seus intermediários, porém não evita a desativação do catalisador, conforme apresentado na Figura 4.

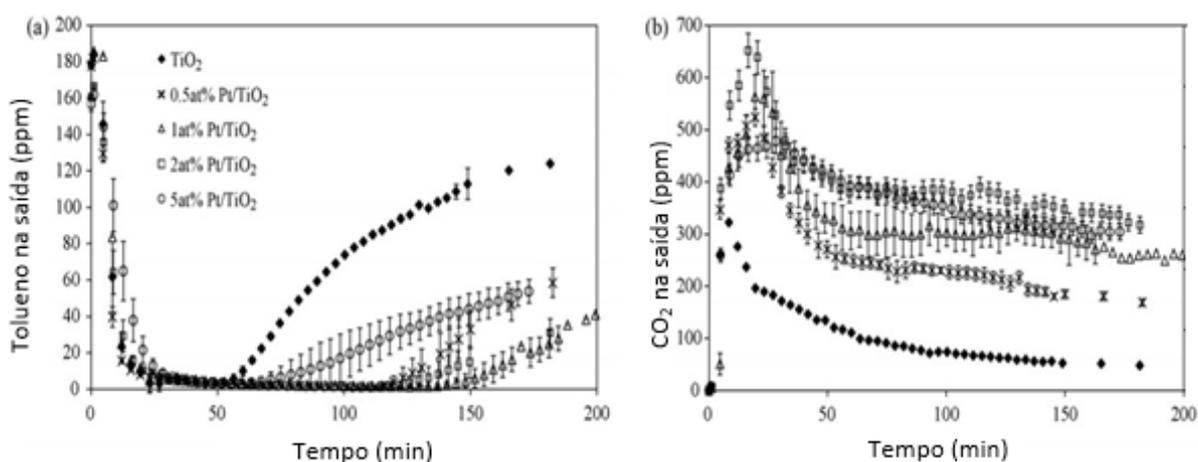


Figura 4: Fotodegradação do tolueno pela catálise heterogênea; Eficiência de remoção de tolueno (a) e de CO₂ (b) em fase gasosa

Fonte: Young *et al* (2007) adaptado.

Pela Figura 4 (a) avalia-se a conversão do tolueno para diferentes quantidades de metal impregnado ao dióxido de titânio. Os perfis das curvas de degradação do tolueno são divididos em três etapas, sendo a primeira um rápido declínio inicial na concentração de tolueno até o zero; a segunda, a remoção completa de tolueno por um período de tempo; e a terceira, a subsequente quebra de tolueno. Durante os primeiros estágios da fotodegradação, o tolueno sofre oxidação parcial dos intermediários, como o benzaldeído, o álcool benzílico, o ácido

benzólico, o benzeno e o fenol. Os anéis aromáticos podem ser rompidos para dar moléculas alifáticas que podem ser completamente mineralizadas para CO_2 . Segundo os autores, os intermediários formados durante a fotodegradação do tolueno resultaram na desativação do fotocatalisador.

Uma alternativa inovadora de estudo de degradação do tolueno foi baseada no processo com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (UV/ H_2O_2) por Liu *et al.* (2017) sem uso de catalisador, portanto, sem a ocorrência de desativação que é um desafio nos métodos tradicionais dos processos da catálise heterogênea. O processo utilizando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (UV/ H_2O_2) produziu uma eficiência de remoção superior a 80% e seu alto desempenho foi atribuído à formação contínua de radicais hidroxila, conforme apresentado na Figura 5.

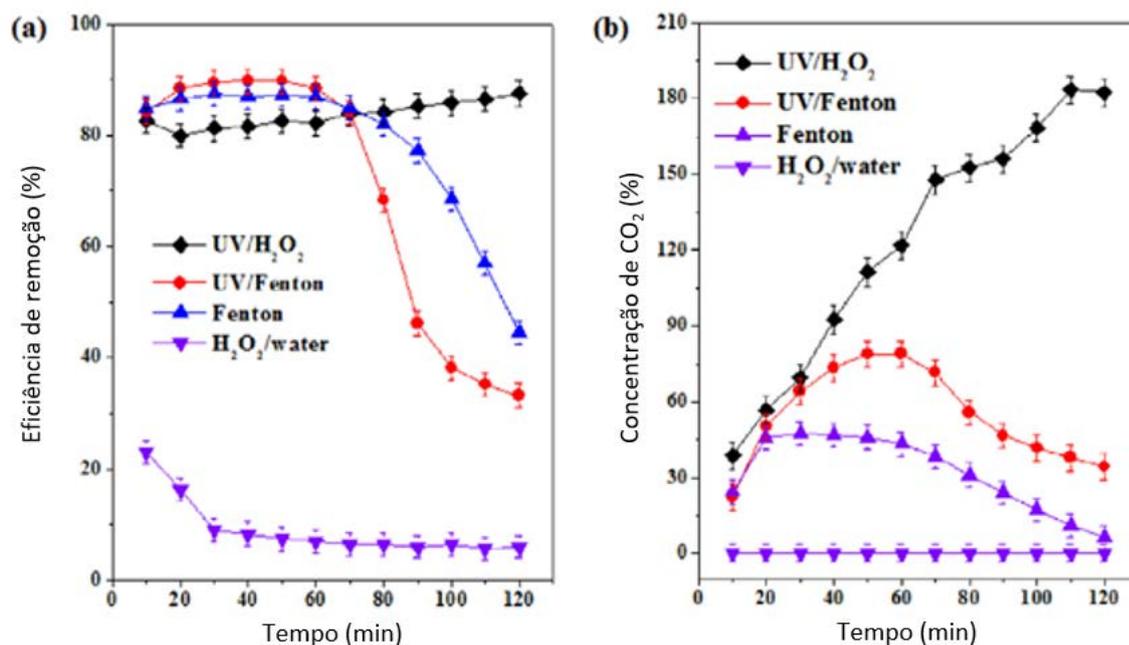


Figura 5: Fotodegradação do tolueno por UV/ H_2O_2 ($\lambda < 300$ nm); Eficiência de remoção de tolueno (a) e concentração de CO_2 (b) em fase gasosa

Fonte: Liu *et al.* (2017) adaptado.

Na Figura 5 a eficiência da remoção do tolueno gasoso é comparada pelos processos utilizando H_2O_2 /água, Fenton, UV/Fenton e UV/ H_2O_2 . No caso do

processo H₂O₂/água a eficiência da remoção do tolueno diminuiu gradualmente de 23% para cerca de 5% em 60 minutos, sem a formação de CO₂ neste processo. Quando o Fe²⁺ foi adicionado à solução sob os processos H₂O₂/água (Fenton) e UV/H₂O₂ (UV/Fenton), a eficiência inicial de remoção aumentou para 85-90% em cerca de 50 minutos, devido à grande quantidade de radicais hidroxila formados rapidamente pela reação. A diminuição gradual da eficiência da remoção do tolueno para 32%-45% após os 50 minutos pode ser explicado pela ausência de H₂O₂ que foi rapidamente consumido na reação. Para o processo de UV/H₂O₂ a eficiência foi estável dentro dos 120 minutos, entre 80-90%. Segundo os autores, isso pode estar relacionado à formação contínua de radicais hidroxila que pode ser evidenciada por uma relação linear entre a concentração residual e a taxa de decomposição de peróxido de hidrogênio.

Este estudo demonstra que o processo UV/H₂O₂ pode ser aplicado como uma tecnologia eficiente e favorável ao meio ambiente para a oxidação de COVs, de modo especial aos aromáticos voláteis, como o tolueno.

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Existem várias técnicas de reduções de emissões de COVs em fontes estacionárias, conforme Passant (1995). De acordo com o autor, há quatro abordagens distintas, individualmente ou em combinação: pela *gestão de recursos*, que são técnicas de gerenciamento e controle de processos a fim de controlar e reduzir as emissões por meio de práticas de manutenções periódicas e sistemas de controle operacionais; pela *reformulação do produto*, que atua na redução, substituição ou eliminação de produtos que são responsáveis pelas emissões de COV; pela *modificação do processo*, quando são propostas alterações do controle do fluxo e vazões do processo e modificações inerentes ao processo para reduzir a geração das emissões; e, finalmente, pelas técnicas de pós-tratamento, também denominadas *end-of-pipe*, que são tecnologias utilizadas para capturar ou degradar as emissões (PASSANT, 1995).

De acordo com o autor, técnicas *end-of-pipe* classificam-se em recuperativas, ou seja, processos que visam transferir os compostos poluentes gasosos para outra fase como a absorção, adsorção, condensação e separação por membranas; e não recuperativas, cujos processos promovem a mineralização completa dos COVs como os métodos biológicos, processos de oxidação térmica e catalítica e oxidativos avançados, sendo este último de grande interesse para remoção de COVs.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na geração de radicais hidroxila como oxidantes que possuem forte capacidade de oxidação, podem mineralizar os compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. Uma das grandes vantagens dos POAs é a mineralização do contaminante e não visam transferir para outra fase, e, se usado oxidante suficiente, não há formação de subprodutos. Sendo assim, os radicais hidroxila são gerados através de reações que envolvem oxidantes fortes, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o ozônio (O₃) e semicondutores como o dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) (ZIOILLI e JARDIM, 1998; FUJIMOTO *et al.*, 2017).

A produção de radicais hidroxila em algumas técnicas, como na fotocatalise (UV/TiO₂), depende da superfície dos catalisadores e também da umidade do meio reativo (Fujimoto *et al.*, 2017, Rochetto e Tomaz, 2015). A umidade no sistema também é uma fonte importante de radicais, por isso que alguns processos são conduzidos em fase líquida (soluções aquosas). A adição de H₂O₂ em solução pode proporcionar espécies mais ativas à reação, a fim de aumentar a degradação dos poluentes em fase aquosa (Liu *et al.*, 2012). A presença de radicais hidroxila é essencial para o processo de oxidação, bem como os efeitos da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na remoção de COV (TOKUMURA *et al.*, 2012).

Os POAs podem ser classificados de acordo com os tipos de oxidante, sendo homogêneo quando utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e oxidantes combinados em fase gasosa ou heterogêneo quando utilizam metais em fase diferente, conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados

Tipo de fornecimento de energia				
	Processos	Sem luz	Irradiação Solar	Lâmpada UV
Tipo de Oxidante Homogêneo	Sem adição de Oxidante Homogêneo			Irradiação UV-V
	Ozônio	Ozonização		O ₃ /UV
	Peróxido de Hidrogênio			H ₂ O ₂ /UV
	Oxidantes combinados	Fenton H ₂ O ₂ /O ₃	Foto-Fenton	H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton H ₂ O ₂ /O ₃ /UV
Tipo de Oxidante Heterogêneo	Sem adição de oxidante heterogêneo	Fe zero-valente	TiO ₂ /solar	TiO ₂ /UV
	Ozônio	O ₃ /carbono ativado	O ₃ /TiO ₂ /solar	
	Peróxido de Hidrogênio	Fenton heterogêneo H ₂ O ₂ /carb. ativado H ₂ O ₂ /metal transiente	Foto-Fenton heterogêneo	Foto-Fenton heterogêneo

Fonte: Sievers (2011) adaptado.

No trabalho anterior (Fujimoto, 2014) foi destacado que os POAs podem ser classificados em fotoquímicos e não fotoquímicos, sendo os fotoquímicos os que se baseiam na utilização de uma fonte luminosa para principiar a reação. A incidência de radiação ultravioleta (UV) em COV é capaz de causar uma degradação parcial ou total das moléculas, fenômeno este conhecido como fotólise. A radiação ultravioleta, que proporcionará a energia do fóton, é dividida em UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 400 nm), como representado na Figura 6.

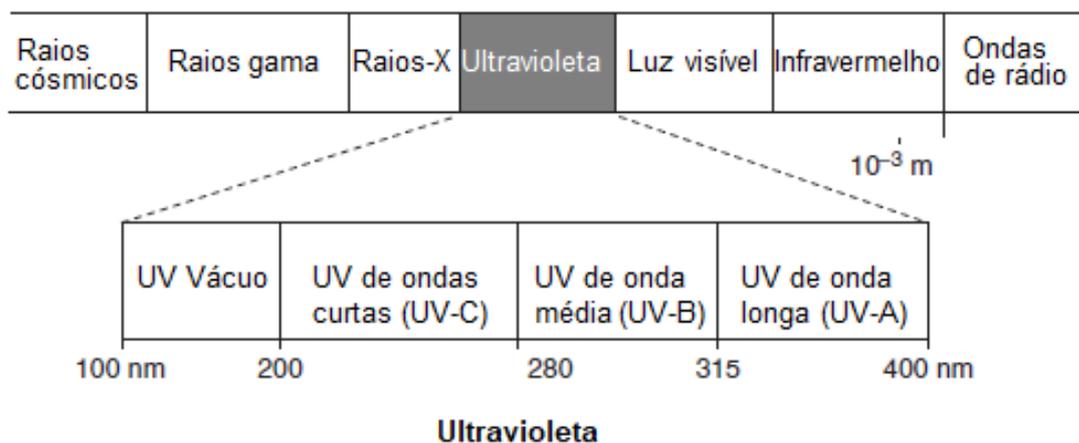


Figura 6: Faixas de radiação ultravioleta no espectro eletromagnético

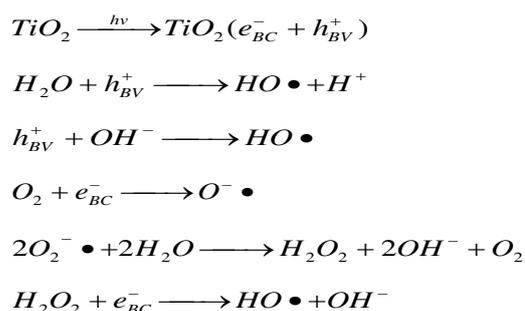
Fonte: Sievers (2011) adaptado.

A lâmpada germicida (UVC, 254 nm) e a lâmpada fluorescente de luz negra (300–400 nm) são as fontes de luz mais utilizadas para degradação dos poluentes. Entretanto, a lâmpada UV de 254 nm tem apresentado melhor desempenho na produção de espécies ativas (Huang e Ye, 2009; Sekiguchi *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2017; Mamaghani *et al.*, 2017).

As técnicas dos processos oxidativos avançados tem sido estudadas por vários pesquisadores que serão detalhados nos próximos tópicos, com foco especial na degradação do tolueno gasoso, tais como: a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO₂/UV) e adicionalmente com peróxido de hidrogênio (TiO₂/H₂O₂/UV) (Ardizzone *et al.*, 2008; Colón *et al.*, 2010; Takeuchi *et al.*, 2012; Sekiguchi *et al.*, 2010); ozônio e radiação ultravioleta (O₃/UV) e ozônio com dióxido de titânio e radiação ultravioleta (O₃/TiO₂/UV) (Pengyi *et al.*, 2003); peróxido de hidrogênio com ozônio e peróxido de hidrogênio com ozônio e luz ultravioleta (H₂O₂/O₃ e H₂O₂/O₃/UV) (Huang *et al.*, 2011); Reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), Foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) e fotólise com H₂O₂ (H₂O₂/UV) (Handa *et al.*, 2012; Tokumura *et al.*, 2013; Biard *et al.*, 2009; Tokumura *et al.*, 2008; Tokumura *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2017).

2.3.1 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio e radiação ultravioleta (TiO₂/UV)

Neste processo há irradiação do fóton num catalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, o dióxido de titânio (TiO₂), cuja energia deve ser maior ou igual à energia de *bandgap* do semicondutor (3,2 eV) para provocar uma transição eletrônica, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO₂ e H₂O (ZIOILLI e JARDIM, 1998). A formação do radical hidroxila segue conforme as etapas de reação, segundo Huang e Li (2011):



Um dos grandes problemas nas técnicas que envolvem reações fotocatalíticas é que os compostos intermediários formados na oxidação dos poluentes podem adsorver na superfície do catalisador causando a desativação do mesmo.

Na Tabela 2 são apresentadas as principais variáveis e parâmetros experimentais da literatura para processos que utilizam a fotocatalise heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd.

Tabela 2: Comparativos das principais variáveis e parâmetros experimentais de referências bibliográficas

	Belver, et al (2003)	Belver, et al (2003)	Zhong, et al (2009)	Zhong, et al (2009)	Alberici (1996)	Boulamanti e Philippopoulos (2009)	Fujimoto (2014)
Catalisador	TiO ₂	TiO ₂ /Pd (0,1 a 1%)	TiO ₂	TiO ₂ /Pd (0,25%)	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂ /Pd (1%)
Composto selecionado	Tolueno	Tolueno	Benzeno	Benzeno	Iso-octano	N-hexano	Iso-octano e n-hexano
Fonte de luz	Luz negra ($\lambda=365\text{nm}$)	Luz negra ($\lambda=365\text{nm}$)	3 lâmpadas luz negra ($\lambda=365\text{nm}$)	3 lâmpadas luz negra ($\lambda=365\text{nm}$)	Lâmpada germicida ($\lambda=254\text{nm}$)	Lâmpada germicida ($\lambda=254\text{nm}$)	Lâmpada germicida ($\lambda=254\text{nm}$)
Tempo de Residência	200 minutos	200 minutos	180 minutos	360 minutos	120 segundos	85,7 segundos	44 segundos
Vazão	100 mL/min	100 mL/min	-	-	200 mL/min	-	-
Volume	-	-	105 L	105 L	405 mL	20 mL	1160 mL
Conversão	0%	15%	28,2%	65,3%	95%	97,2%	97%

Fonte: Fujimoto (2014).

Sekiguchi *et al* (2010) afirmam que há alta eficiência nas reações fotocatalíticas, porém, compostos intermediários formados na oxidação dos compostos aromáticos voláteis podem adsorver fortemente na superfície do catalisador causando a desativação do mesmo. Na pesquisa de Belver *et al* (2003) o tolueno foi testado com o uso do metal paládio e dióxido de titânio alcançando uma conversão máxima de 15% do composto.

Uma alternativa para alcançar uma eficiência da degradação fotocatalítica de COV é utilizando-se a fotocatalise heterogênea em fase líquida onde os poluentes são degradados na superfície das bolhas e os intermediários podem ser dissolvidos na água. Os autores Sekiguchi *et al* (2010) estudaram a degradação do tolueno pela fotocatalise heterogênea em fase líquida, conforme esquematizado a seguir.

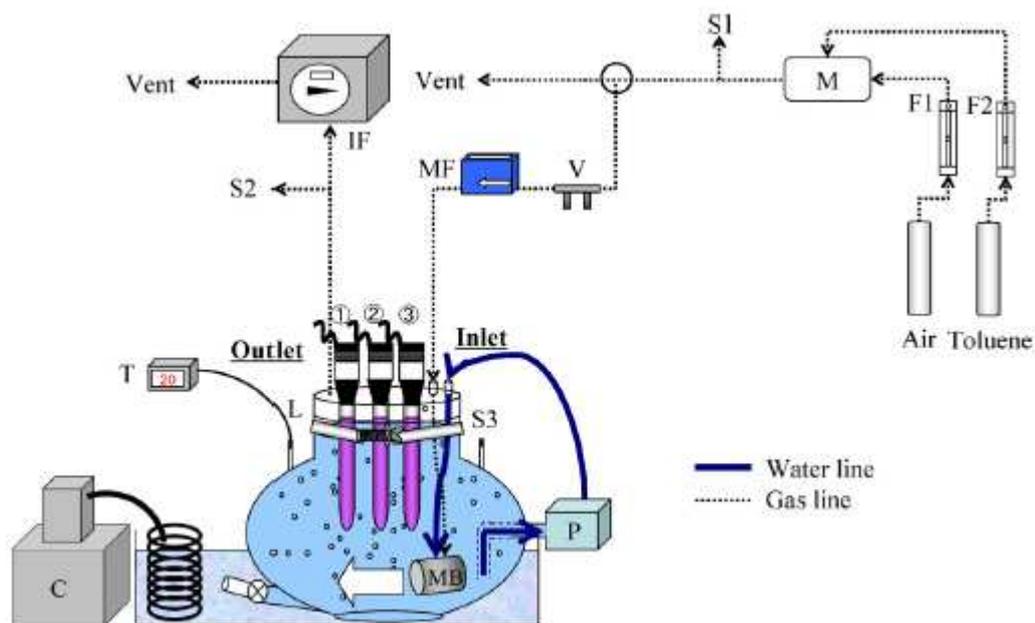


Figura 7: Processo Experimental pela Fotocatálise Heterogênea

Fonte: M.Sekiguchi *et al.*/Applied Catalysis B: Environmental 98 (2010) 190-197.

Sekiguchi *et al* (2010) compararam a influência da umidade da reação em fase gasosa e fase líquida. Em fase gasosa, a degradação do tolueno foi 7% quando a umidade relativa percentual estava entre 1-2%, enquanto a degradação foi entre 53-75% para 70-80% de umidade relativa. Isso comprovou que a umidade é um parâmetro importante pois contribui com a produção de radicais hidroxila necessários à degradação do COV em fase gasosa. Nos testes realizados no reator em fase líquida há disponibilidade da água e os radicais hidroxila formados são suficientes para degradação do COV, obtendo-se a mesma conversão quando comparado com os testes em fase gasosa de 70-80% de umidade relativa. O tempo de irradiação para obtenção desses resultados foi em torno de 4 horas.

Também foi avaliada a conversão do COV por fotocatalise heterogênea em fase líquida em função de duas faixas de concentração de entrada do tolueno: 5 ppm e 0,25 ppm para diferentes tipos de lâmpadas, com comprimentos de onda de 365 nm (UV₃₆₅), 254 nm (UV₂₅₄) e 254 nm com 3% da potência de 185nm (UV₂₅₄₊₁₈₅). Os resultados apresentados confirmam que não há diferença para as concentrações de 5 ppm (74 e 75% de degradação para UV₂₅₄ e UV₂₅₄₊₁₈₅,

respectivamente) e 0,25 ppm (78 e 77% de degradação para UV₂₅₄ e UV₂₅₄₊₁₈₅, respectivamente), e que a reação em fase líquida depende do contato do COV com espécies ativas, sendo necessário aumentar essa aproximação das espécies ativas com o poluente na fase líquida. Para isso, os autores concluem que o uso de microbolhas de COV (diâmetro de 15 µm) contribuem com a alta eficiência fotocatalítica.

Vale lembrar que os sistemas de tratamento dos COV diferem quanto à configuração de cada tipo de reator, volume do reator, a fonte de luz, quantidade e tipo de catalisador, ao mecanismo das reações de oxidação envolvidas e as técnicas analíticas existentes.

2.3.2 Processo foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV)

O processo foto-Fenton é uma técnica bem conhecida para degradação fotocatalítica de efluentes líquidos e é uma tecnologia promissora para degradação de COV em fase gasosa. De acordo com Tokumura *et al* (2012) a degradação de COV em fase gasosa pela reação de foto-Fenton na fase líquida ou na oxidação fotocatalítica heterogênea gás-líquido envolve a transferência de massa de acordo com as seguintes reações químicas:



A primeira etapa é a reação de Fe²⁺ com H₂O₂ gerando radicais hidroxilas e oxidando o Fe²⁺ para Fe³⁺. A formação de radicais hidroxila também é promovida na segunda etapa, reagente foto-Fenton, que é a reação de Fe³⁺ com água e irradiação de luz. Essas duas reações de oxi-redução promovem a mineralização dos COV. Tokumura *et al* (2012) também confirmam que o processo de oxidação fotocatalítica gás-líquido considera a absorção de COV da fase gasosa para a fase

líquida e há a reação química. Os autores estudam a degradação do tolueno com os seguintes reagentes e condições experimentais:

Tabela 3: Condições Experimentais pelo Processo Foto-Fenton

Processo Foto-Fenton (Tokumura <i>et al.</i> 2008)	
Reagentes do Processo	H ₂ O ₂ (solução 30%); FeSO ₄ .7H ₂ O H ₂ SO ₄
Composto selecionado	Tolueno
Fonte de luz	3 lâmpadas 40W ($\lambda=352\text{nm}$)
Vazão	5 l/min
Volume do Reator	$V_{\text{reator}} = 10,55\text{l}$; $V_{\text{trabalho}}=7\text{l}$.

Fonte: M.Tokumura *et al.*/Chemosphere 73 (2008) 768-775.

No estudo desenvolvido por Tokumura *et al* (2008), quando o gás poluente é inserido no fotoreator, a degradação com o processo foto-fenton é iniciada imediatamente. Os resultados apresentam que 87% do tolueno ($C_i=0,23 \text{ g/m}^3$) são dissolvidos na fase líquida em 95 minutos de reação e é removido pela reação foto-fenton (Figura 8a).

Entretanto, após esse período não houve remoção do tolueno, 75% da dose de H₂O₂ foi consumida em 100 minutos e a reação ficou lenta até ser encerrada (Figura 8b). Os resultados indicam a importância do H₂O₂ neste processo de degradação. A concentração de CO₂ somente aumentou durante os primeiros 95 minutos (Figura 8b), quando ocorreu efetivamente a mineralização (conversão de 78%). Em outras palavras, conforme os autores, a mineralização do tolueno foi incompleta e compostos intermediários podem ter sido formados.

A faixa de concentração de entrada do tolueno foi de 0,097 a 8,69 g/m³ e confirmou-se que houve uma diminuição da taxa de degradação do tolueno com o aumento da concentração de entrada do poluente. Os autores reforçam ainda que a eficiência de remoção pode ser maior com o aumento das doses dos reagentes de fenton, Fe e H₂O₂.

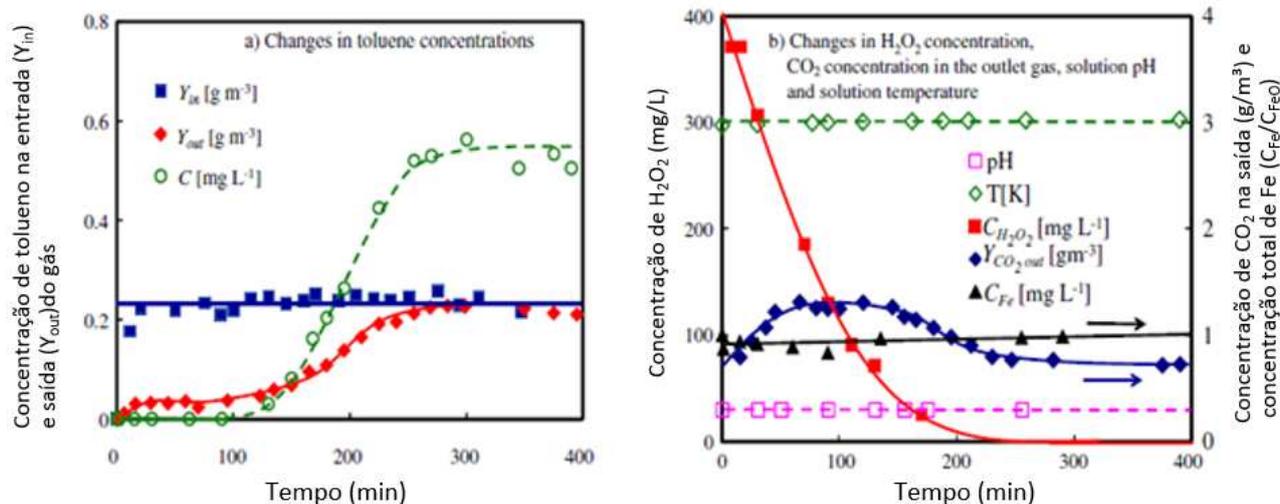


Figura 8: Degradação do tolueno pela reação de foto-fenton ($Q=5l/min$; $C_i=0,23\ g/m^3$; $C_{H_2O_2}=400\ mg/l$; $C_{FeO}=5\ mg/l$)

Fonte: Tokumura *et al* (2008) adaptado.

Outra consideração importante da taxa de degradação do tolueno é que pode ter sido influenciada pela dose dos reagentes de Fenton, a intensidade da luz UV, pH, temperatura e vazão de gás. Neste estudo não foram detalhados esses parâmetros na remoção do gás tolueno.

Em outro trabalho desenvolvido por Tokumura *et al* (2012), sendo o mesmo esquema experimental, com redução do volume de trabalho para 0,2 L, concentração de entrada do tolueno de 930 ppbv, concentração do ion ferro de 20 mg/L e concentração de peróxido de hidrogênio de 630 mg/L, a eficiência de remoção do tolueno foi de 61% nos primeiros 17 segundos, mas com a diminuição da concentração de H_2O_2 a reação foto-Fenton começa a diminuir e a concentração de saída do tolueno aumenta gradualmente, principalmente, após 150 minutos de reação. Neste estudo, os autores confirmam que compostos intermediários da reação foto-Fenton não foram acumulados na fase líquida.

2.3.3 Processo UV/H₂O₂

No processo UV/H₂O₂ há a irradiação dos fótons de uma fonte de luz para uma solução contendo H₂O₂, contaminada com o poluente. Nesse processo, onde há a interação da irradiação UV com H₂O₂, é baseada em duas etapas: a primeira, a formação de radicais hidroxila pela fotólise direta; e a segunda, as reações de oxidação dos compostos orgânicos pelos radicais hidroxilas.

A irradiação UV contribui com a formação de radicais hidroxila a partir da decomposição de H₂O₂ (Ghaly *et al.*, 2001) causada pela clivagem homolítica (Andreozzi *et al.*, 1999):



A presença de radicais hidroxila é essencial para o processo de oxidação (Tokumura *et al.*, 2012). A adição de H₂O₂ em solução pode proporcionar espécies mais ativas à reação, a fim de remover os poluentes gasosos em fase aquosa (Liu *et al.*, 2017).

No estudo proposto por Liu *et al.* (2017) o processo utilizando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (UV/H₂O₂) produziu uma eficiência de remoção superior a 80% e seu alto desempenho foi atribuído à formação contínua de radicais hidroxila.

A reação do radical hidroxila com o poluente pode ser classificada em três mecanismos de oxidação: a adição do radical hidroxila, a abstração de hidrogênio e a transferência de elétrons, de acordo com os autores Huang *et al.* (1993). Compostos aromáticos sofrem reação adicional com os radicais hidroxila, devido ao anel aromático (HUANG *et al.*, 1993). Os três mecanismos propostos pelos autores são apresentados a seguir:

Adição do radical hidroxila:



Abstração de Hidrogênio:



Transferência de elétrons:



Os radicais hidroxilas (RH) do processo UV/H₂O₂ podem recombinar-se ou reagir de acordo com as reações:



De acordo com Pereira (2011) o efeito *scavenging* (sequestrante) do radical $\bullet OH$ podem acontecer quando há altas concentrações de peróxido de hidrogênio, no qual os radicais livres reagem com o H₂O₂ diminuindo a sua contribuição para a reação, podendo reduzir a eficiência da degradação do poluente.

Por isso, é necessária uma quantidade ótima do reagente H₂O₂ para evitar a formação das reações competitivas que inibem a degradação.

2.3.4 Processos utilizando ozônio: O₃/UV, O₃/TiO₂/UV e O₃/H₂O₂/UV

Como é de conhecimento, ozônio (O₃) é um oxidante muito eficaz que reage com várias substâncias químicas orgânicas (MASTEN e DAVIES, 1994).

Quando combinado com irradiação UV e/ou H₂O gera radicais hidroxila, conforme proposto por Huang e Li (2011):



Segundo Huang e Li (2011) a oxidação fotocatalítica com ozônio tem atraído muita atenção de pesquisadores por sua forte capacidade de aumentar a degradação de COV. Em suas pesquisas, eles estudaram a degradação do tolueno em fase gasosa comparando testes de degradação utilizando TiO₂/UV e O₃/TiO₂/UV. Em 25 minutos de reação, aproximadamente, a conversão máxima de TiO₂/UV foi de 12% (e depois desativou), enquanto que, ao testarem O₃/TiO₂/UV, o alcance máximo foi de 96% de degradação em torno de 15 minutos.

Nos trabalhos de degradação de tolueno em fase gasosa de Yu e Lee (2007) a remoção do COV com O₃/TiO₂/UV foi muito mais eficiente que TiO₂/UV e revelam, ainda, que a eficiência do processo é maior quando se utiliza lâmpadas de menor comprimento de onda (254nm).

Num estudo comparativo de Pengyi *et al* (2003) com os processos O₃/UV, TiO₂/UV e O₃/TiO₂/UV mostraram nos resultados experimentais que a adição de ozônio ao processo de fotocatalise pode aumentar muito a conversão de tolueno. Em particular, a desativação do catalisador foi evitada na presença de ozônio. O processo O₃/TiO₂/UV foi mais eficiente que o O₃/UV na decomposição do tolueno na maioria dos casos.

De acordo com Andreozzi *et al* (1999) o processo utilizando O₃/UV é complexo, uma vez que os radicais •OH são produzidos através de diferentes caminhos de reação. Os autores apresentam que a decomposição de ozônio em solução aquosa desenvolve-se através da formação de radicais •OH. Segundo os autores, existe um acordo geral sobre as reações envolvidas, sendo que no mecanismo de reação o íon HO⁻ tem o papel de iniciador:



O mecanismo também elucidada o papel exercido pelo H_2O_2 , uma vez que é formado durante a decomposição de ozônio em solução aquosa.

O resumo do mecanismo de reações envolvidas para geração de radicais hidroxila pelo processo O_3/UV é apresentado na Figura 9 por Legrini *et al.* (1993). Nesse mecanismo proposto os autores sugerem que a iniciação pode ocorrer pela reação do ozônio com HO^- ou HO_2^- , ou por fotólise do peróxido de hidrogênio. O H_2O_2 é formado pela fotólise do ozônio, assim como a partir da reação do ozônio com compostos orgânicos insaturados. Os radicais $\bullet OH$ reagem com substratos para produzir radicais orgânicos.

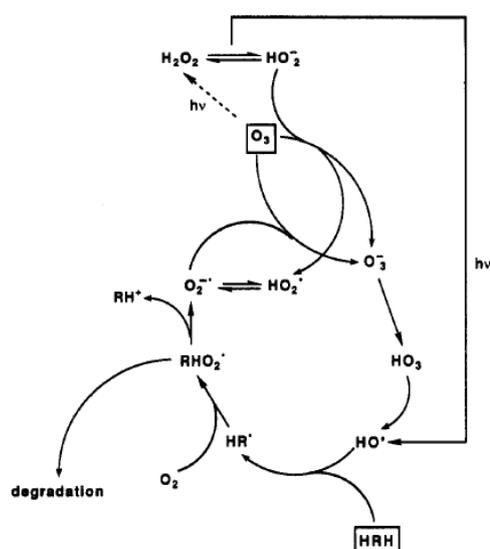


Figura 9: Caminhos de reação nos sistemas UV/O₃ e UV/O₃/H₂O₂.

No trabalho desenvolvido por Huang e Ye (2009), os autores comparam vários processos de oxidação do tolueno utilizando ozônio, sendo: O_3 , UV, TiO_2 , O_3/UV , O_3/TiO_2 , TiO_2/UV e $O_3/TiO_2/UV$ (Figura 10).

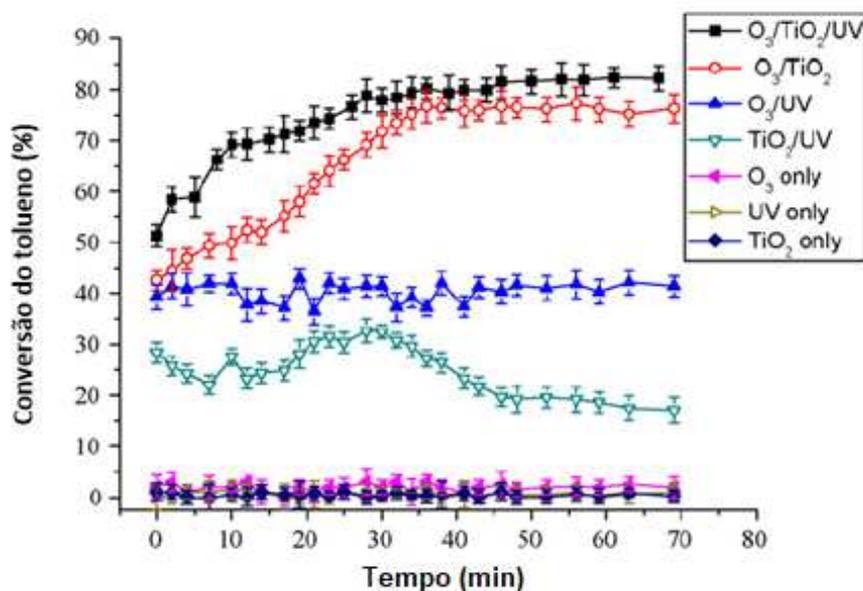


Figura 10: Degradação do tolueno para vários processos de oxidação

Fonte: Huang e Ye (2009) adaptado.

Apenas 25% de tolueno foram decompostos pelo processo TiO_2/UV e a atividade fotocatalítica diminuiu após 30 min. Isso indicou que o catalisador foi desativado. Quando o ozônio foi adicionado ao TiO_2/UV , a conversão de tolueno aumentou quase 60% em comparação com o processo TiO_2/UV . Nenhuma desativação significativa do catalisador foi comentada, ou seja, a adição de ozônio no processo de TiO_2/UV aumentou consideravelmente a durabilidade do catalisador em comparação com o processo de fotocatalise sozinho.

Cerca de 40% de tolueno foi decomposto pelo processo O_3/UV . No entanto, quando o TiO_2 foi adicionado ao processo O_3/UV , a destruição do tolueno aumentou em quase 40% em comparação com o processo O_3/UV .

2.4 Contribuição: combinar as técnicas em fase gasosa e líquida

Os estudos de degradação de compostos aromáticos voláteis (CAVs) são recentes e carecem de análises profundas quanto a aplicação de POA em escala industrial, uma etapa fundamental para futuro uso comercial/industrial.

Testes experimentais em fase gasosa são alternativas interessantes, mas que dependem da configuração de cada tipo de reator, volume do reator, fonte de luz, quantidade e tipo de catalisador, concentração de reagentes, do mecanismo das reações de oxidação envolvidas e tempo de reação.

A degradação de CAV utilizando o POA em fase líquida parece ser bem promissora, os poluentes são degradados na interface das bolhas e os intermediários podem ser dissolvidos na fase líquida (Liu *et al.*, 2017; Sekiguchi *et al.*, 2010; Tokumura *et al.*, 2008).

Diante das alternativas de POAs abordadas, técnicas de oxidação podem ser combinadas (degradação de CAV em fase gasosa e em fase líquida) a fim de se alcançar uma alta eficiência nas reações de oxidação e em menor tempo de reação, permitindo o avanço dos estudos com finalidades em usos industriais.

Numa combinação de duas etapas, o composto aromático passa por um reator em fase gasosa contendo UV/O₃, responsáveis pela oxidação parcial do CAV em compostos intermediários oxigenados. Em seguida, esses compostos são enviados para um segundo reator contendo uma solução de H₂O₂ e irradiado com luz UV, onde os gases contendo os compostos intermediários oxigenados são borbulhados para a complementação da oxidação. Essa combinação teve uma patente requerida, depositada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (UNICAMP, 2018).

2.5 Reator de Borbulhamento

As colunas de bolhas geralmente são cilindros verticais contendo líquidos com bolhas injetadas na parte inferior. As bolhas sobem à flutuabilidade, interagem e misturam os líquidos e os gases dissolvidos transferidos das bolhas para o líquido circundante, aumentando a taxa de reação. Projetos que envolvem colunas de bolhas encontram uma ampla aplicação em vários ramos das indústrias químicas e de processamento (ULBRECHT *et al.*, 2007; ABOULHASANZADEH e TRYGGVASON, 2014).

Ulbrechet *et al.* (2007) afirmam que apesar de sua construção simples, as colunas de bolhas são difíceis de projetar devido à complexidade do padrão de fluxo. Visualmente, três modos distintos podem ser observados num reator de coluna de bolhas: o modo viscoso, o modo de fluxo helicoidal e o modo de vórtice. Esses três modos dependem da vazão do gás, do diâmetro da coluna e da viscosidade do líquido. Esquemáticamente, esses três modos são esboçados na Figura 11.

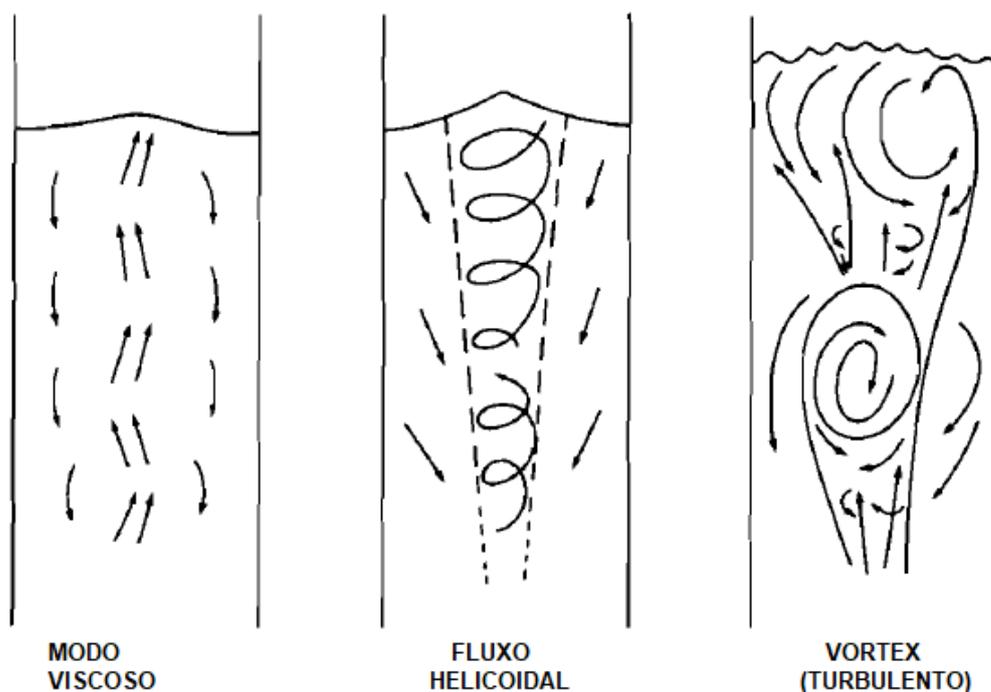


Figura 11: Padrões de fluxo de líquido esquemático em uma coluna de bolha

Fonte: Ulbrechet *et al.* (2007)

No modo viscoso, também chamado homogêneo, as bolhas têm tamanhos quase uniformes (diâmetro de 0,5 a 0,6 cm) e aumentam lentamente com pouca interação entre si. Imediatamente acima do aspersor, o movimento das bolhas é um pouco irregular, mas depois todas as bolhas se organizam ordenadamente em uma pluma relativamente estreita que se eleva com suave balanço para cima. A frequência desse movimento é bastante regular, a quebra e a coalescência da bolha são mínimas, em colunas muito altas, o movimento de balanço pode desaparecer. Este modo é típico para colunas estreitas, líquidos muito viscosos e baixa vazão de gás. Quando a vazão de gás aumenta, também aumenta a frequência de oscilação da pluma. Simultaneamente, a pluma começa a girar para que o movimento resultante seja helicoidal. Neste modo de fluxo helicoidal, a coalescência de bolhas é bastante frequente e a pluma se alarga. Ao aumentar ainda mais a vazão de gás, a coalescência da bolha torna-se muito intensiva. Grandes bolhas sobem muito mais rapidamente absorvendo as pequenas bolhas no caminho. Neste modo de vórtice, a estrutura regular da pluma se rompe e os vórtices se formam nos rastros atrás de grandes bolhas que prendem porções de líquido e as levam, essencialmente não misturadas, do fundo para o topo (Ulbrechet *et al.*, 2007).

O uso de reatores de borbulhamento tem sido uma alternativa inovadora nos processos de degradação de poluentes gasosos em fase líquida.

Os autores Sekiguchi *et al.* (2010) estudaram a decomposição de COVs (tolueno, p-xileno, estireno e formaldeído) na interface das bolhas em uma suspensão de dióxido de titânio utilizando a fotocatalise heterogênea na fase líquido-bolha. Portanto, as reações ocorriam na interface das bolhas e os intermediários eram dissolvidos em água. Neste estudo, o catalisador na água poderia ser auto-limpável, ou seja, em fase aquosa evitaria a adsorção de intermediários na superfície do catalisador. A concentração do gás tolueno foi ajustada para 5 ppm e o mesmo foi introduzido no reator como bolhas em escala milimétrica através de um gerador de microbolhas, na ordem de 50 μm . Ao introduzir o gás no interior do reator como microbolhas, alta eficiência pode ser alcançada pelo contato do gás com as espécies ativas na fase líquido-bolha. (SEKIGUCHI *et al.*, 2010).

Outros estudos envolvendo um reator de coluna de bolhas foi testado para degradação do tolueno pela reação foto-Fenton. O gás contendo tolueno foi alimentado pelo fundo do reator através de um aspersor de gás de filtro de vidro. A concentração do composto variou entre 0,0968 a 8,69 g/m³. Os reagentes de Fenton (íon Fe e H₂O₂) foram adicionados em 7 litros no interior do reator. Segundo os pesquisadores Handa *et al.* (2012) e Tokumura *et al.* (2008), a degradação do tolueno pela reação foto-Fenton no reator de coluna de bolhas ocorre na fase líquida, o gás é dissolvido e há a oxidação imediatamente adjacente à interface gás-líquido (HANDA *et al.*, 2012; TOKUMURA *et al.*, 2008). Tokumura *et al.* (2008) afirmam também que a reação é rápida. O modelo de tanques em série é aplicado para representar o desempenho do reator (TOKUMURA *et al.*, 2008).

O estudo de Liu *et al.* (2017) envolvendo UV/H₂O₂ num reator de borbulhamento foi empregado para degradar tolueno gasoso em fluxo contínuo em um sistema batelada, em comparação com o processo de UV/Fenton e Fenton (LIU *et al.*, 2017). O processo UV/H₂O₂ produziu eficiência de remoção superior a 80% em 120 minutos e os radicais hidroxila foram gerados de forma mais contínua quando comparado com outros processos. O tolueno gasoso foi alimentado pelo fundo do reator através de um pulverizador. A concentração de tolueno foi fixada em 30 ppm ou 113,0 mg/m³.

Isto posto, ainda é necessário desenvolver processos de oxidação em reatores de borbulhamento que apresentem características favoráveis às reações, tais como: elevadas conversões de CAV em maiores vazões de alimentação de gás, o contato entre o gás com espécies ativas na interface das bolhas, formação constante e moderada de radicais hidroxila e parâmetros de scale-up (Andreozzi *et al.*, 1999; Sekiguchi *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2017). Baseado nisso, técnicas de oxidação podem ser combinadas para contribuir com tais características apresentadas, como é o foco deste estudo a oxidação de tolueno em reator de borbulhamento com UV/H₂O₂ associado à pré-oxidação com ozônio.

2.6 Transferência de Massa

De acordo com o mecanismo de transferência de massa entre fases, o transporte de massa é dependente do gradiente de concentração na interface gás-líquido. O material é transferido de uma fase para outra através da interface que separa os dois, a resistência à transferência de massa em cada fase causa um gradiente de concentração em cada um, conforme mostrado na Figura 12.

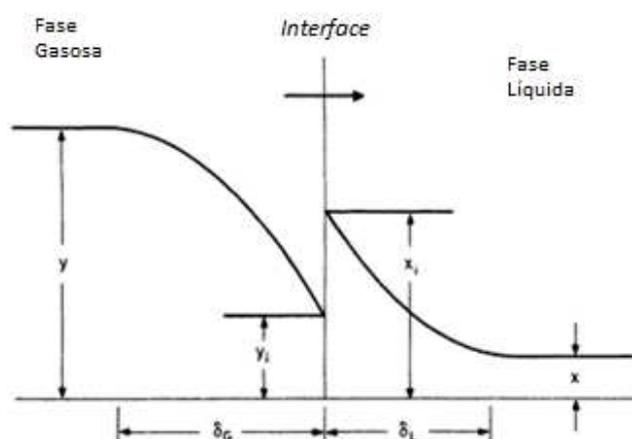


Figura 12: Perfil de concentração na interface gás-líquido

Fonte: Green e Perry (2008) adaptado.

De acordo com os autores Green e Perry (2008) as concentrações do soluto nas duas fases imediatamente adjacentes à interface geralmente são desiguais, mesmo que expressas nas mesmas unidades, mas geralmente são supostamente relacionadas entre si pelas leis do equilíbrio termodinâmico. Assim, assume-se que o equilíbrio termodinâmico é alcançado na interface gás-líquido quase que imediatamente quando um gás e um líquido são colocados em contato.

Considerando o sistema de duas fases: gás (ar contaminado) em contato com um líquido (solução de peróxido de hidrogênio), quando se inicia o contato, os compostos são absorvidos na solução de H_2O_2 , favorecendo a difusão interfacial desses compostos e sua consequente oxidação em fase líquida pela presença de radicais gerados a partir do UV/ H_2O_2 .

O esquema do processo de transferência de COV da fase gasosa para a fase líquida é representado a seguir na Figura 13, conforme proposto por Handa *et al.* (2012). O composto gasoso (tolueno) é absorvido na fase líquida para poder reagir; a reação ocorre na fase líquida.

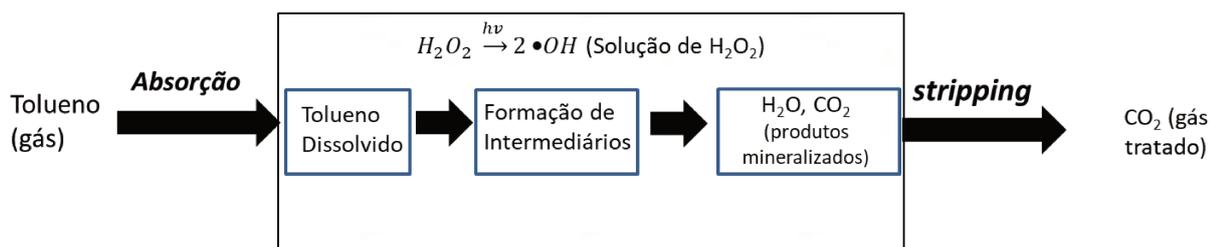


Figura 13: Esquema do processo principal que ocorre nas fases líquida e gasosa

Fonte: Handa *et al.* (2012), adaptado.

Uma forma de esquematizar a sequência de eventos físicos e químicos que ocorrem durante o processo em que o ar contaminado é borbulhado continuamente no reator em fase líquida é apresentado na Figura 14 a seguir.

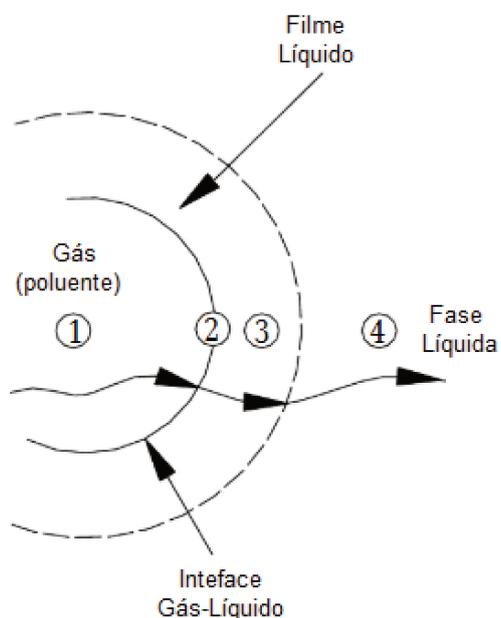


Figura 14: Esquema da sequência de eventos físicos e químicos do gás para o líquido

No primeiro evento há a difusão do gás poluente para a interface gás líquida (1-2). Em seguida há o transporte do gás através do filme líquido até a fase líquida (3-4).

A transferência do COV para a solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2/H_2O) é usualmente baseada em processos heterogêneos, que envolvem transferência de massa do composto em fase gasosa, por meio da dispersão do gás na fase líquida, em forma de bolhas. O composto, portanto, é incorporado à fase líquida através da interface gás/líquido.

Na difusão do composto gasoso a taxa total do processo depende da taxa de reação química e da taxa de transferência de massa. A resistência à transferência de massa na fase gasosa pode ser considerada praticamente desprezível. De acordo com Charpentier (1982) a resistência à transferência de massa só existirá, durante a absorção do gás no líquido, na membrana líquida, perto da interface gás-líquido.

Portanto, se a mistura gás-líquido está em condições isotérmica e isobáricas, o equilíbrio dinâmico entre as duas fases será estabelecido, uma vez que há uma entrada constante de ar com o COV no reator e parte da água evaporada dentro da fase gasosa é condensada para dentro da solução.

A expressão global de taxa para a reação deverá considerar a resistência à transferência de massa (para colocar os reagentes em contato) e a resistência das etapas das reações químicas (Levenspiel, 2000 p. 443).:



onde v_A , v_B e v_R são os coeficientes estequiométricos de A, B e R;

sendo A, presente no gás, solúvel no líquido com solubilidade dada pela Lei de Henry, $P_{Ai} = H_{Ai} C_{Ai}$;

sendo B, presente no líquido, mas incapaz de entrar na fase gasosa.

Conforme Green e Perry (2008) para os sistemas em que as concentrações de soluto nas fases de gás e líquido são diluídas, a taxa de transferência pode ser expressa por equações que preveem que a taxa de transferência de massa é proporcional à diferença entre a concentração em massa e a concentração na interface gás-líquido. Portanto:

$$N_{a,z} = k_g (p_{a,g} - p_{a,i}) \quad (21)$$

$$N_{a,z} = k_l (c_{a,i} - c_{a,l}) \quad (22)$$

Sendo que:

k_G é o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa [mol de A transferida (mol) / t.Ainterf.pressão (s.m²)];

k_L é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida [mol de A transferida (mol) / t.Ainterf. concentração (s.m²)].

Se não houver resistência à transferência de massa na superfície de interface, $p_{a,i}$ e $c_{a,i}$ são as concentrações de equilíbrio. No estado estacionário, o fluxo de massa de uma das fases deve ser igual ao fluxo da segunda fase, assim tem-se:

$$N_{a,z} = k_g (p_{a,g} - p_{a,i}) = -k_l (c_{a,l} - c_{a,i}) \quad (23)$$

Entretanto, como as medidas da pressão parcial e concentração na interface são difíceis de serem realizadas, utilizam-se coeficientes globais baseado na força motriz total das composições principais ($p_{a,g}$ e $c_{a,l}$).

$$N_{a,z} = k_g (p_{a,g} - p_a^*) \quad (24)$$

$$N_{a,z} = k_l (c_a^* - c_{a,l}) \quad (25)$$

De acordo com Levenspiel (2000) as equações de taxa para a absorção do gás no líquido dependem dos valores relativos das constantes de taxa, k , k_g e k_l , da razão de concentrações dos reagentes, p_A/C_B e da constante da lei de Henry, H_A .

A reação pode ocorrer no filme líquido e no corpo principal de líquido. Reações rápidas ocorrem em uma faixa estreita no interior do filme, já as reações lentas se espalham através do filme e do corpo principal do líquido (Levenspiel, 2000).

Os autores Tokumura *et al.* (2009) e Tokumura *et al.* (2013) descrevem o comportamento dinâmico do processo de degradação do tolueno e confirmam que nos modelos de transferência de massa, a reação ocorre perto da superfície gás-líquido e todo o tolueno dissolvido é consumido dentro da película líquida. Os mesmos concluem em seus experimentos que a reação é rápida.

2.6.1 Balanço de massa de um reator CSTR

No caso de reatores contínuos como o de mistura, CSTR (*continuous stirred tank reactor*) e o tubular, PFR (*Plug Flow Reactor*), as vazões molares são relacionadas com a conversão, conforme segue:

$$F_A = F_{Ao}(1 - X_A) \quad (26)$$

$$F_B = F_{Ao}(\Theta_B - \frac{v_B}{v_A} X_A) \quad (27)$$

$$F_R = F_{Ao}(\Theta_R + \frac{R}{v_A} X_A) \quad (28)$$

Sendo F_{i0} e F_i ($i = A, B, R$) são as vazões molares dos componentes na entrada e na saída do reator, respectivamente.

Em termos de concentração molar em que C_{i0} e C_i ($i = A, B, R$) representam as concentrações do componente "i" nas correntes de entrada e saída do reator, tem-se:

$$C_A = C_{Ao}(1 - X_A) \quad (29)$$

$$C = C_{Ao}(\Theta_B - \frac{v_B}{v_A} X_A) \quad (30)$$

$$C_R = C_{Ao}(\Theta_R + \frac{V_R}{V_A} X_A) \quad (31)$$

Como não existe acúmulo durante a reação, o termo acúmulo (entrada = saída + consumo + acúmulo) é igual a ZERO, e a equação geral de balanço de massa de um reator de mistura se resume a:

$$F_{Ao} = F_{Ao} - F_{Ao}X_A + (-r_A) V \quad (32)$$

$$F_{Ao}X_A = (-r_A) V \quad (33)$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_A}{(-r_A)} \quad (34)$$

O termo V/F_{Ao} (Equação 34) pode ser reescrito substituindo-se pelo tempo espacial (τ), sendo que este parâmetro é a medida mais apropriada para o desempenho de reatores que operam em sistemas contínuos (LEVENSPIEL, 2000). Sendo assim, tem-se:

$$\tau = \frac{V}{Q_o} = \frac{C_{Ao}V}{F_{Ao}} \quad (35)$$

$$\frac{\tau}{C_{Ao}} = \frac{V}{F_{Ao}} \quad (36)$$

Portanto, tem-se:

$$\frac{\tau}{C_{Ao}} = \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_A}{(-r_A)} \quad (37)$$

V = volume do reator (m^3)

Q_o = vazão volumétrica de alimentação (m^3/min)

C_{Ao} = concentração molar de entrada do componente A (mol/m^3)

F_{Ao} = vazão molar de alimentação do componente A (mol/min)

X_A e r_A são medidas nas condições da corrente de saída

Considerando densidade de fluido constante (reações com líquidos, ou reações gasosas isotérmicas e com número não variável de mols) utiliza-se:

$$X_A = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = 1 - \frac{C_A}{C_{Ao}} \quad (38)$$

Sendo, C_A é a concentração molar de saída do componente A (mol/m³)

A equação pode ser expressa como:

$$\tau = \frac{X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)} \quad (39)$$

2.6.2 Equação da taxa para a reação

De acordo com Levenspiel (2000) existem oito casos especiais, cada um com sua equação particular de taxa para serem considerados, da reação extremamente rápida, onde a transferência de massa é o fator controlador, à reação muito lenta: Reação instantânea, com baixa C_B (Caso A), Reação instantânea, com alta C_B (Caso B), Reação rápida no filme líquido, com baixa C_B (Caso C), Reação rápida no filme líquido, com alta C_B (Caso D), Reação intermediária, com reação no filme e no corpo principal do líquido (Casos E e F), Reação lenta no corpo principal, porém com resistência no filme (Caso G) e Reação lenta com nenhuma resistência à transferência de massa (Caso H).

A concentração do peróxido de hidrogênio (fase líquida) é alta, pois na reação entre H₂O₂ e tolueno é considerado um excesso estequiométrico de 166 vezes mais que o necessário para reagir com o tolueno. Sendo assim, as reações de casos A e C não são aplicadas neste caso. De acordo com a literatura anterior (Tokumura *et al.*, 2009; Tokumura *et al.* 2013) reações lentas não são aplicáveis

para o processo de degradação do tolueno em fase líquida. Desse modo, são necessários os estudos dos Casos B e D, Reações Instantâneas e Rápidas com alta C_B , respectivamente.

2.6.3 Reação Instantânea com alta C_B

Na hipótese de uma reação instantânea com concentração de B elevada, a zona de reação move-se em direção à interface, permanecendo nela e não no filme líquido. A resistência na fase gasosa controla o processo e a taxa não é afetada por qualquer aumento adicional na concentração de B. Para esse, temos a seguinte taxa de reação conforme Levenspiel (2000):

$$-r_A = k_{Ag} \times p_A \quad (40)$$

Como a equação para reatores de mistura é a Equação (39):

$$\tau = \frac{X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)}$$

Considerando que os termos em função de pressão:

$$(-r_A) = \frac{y_{Ao} - y_A}{\tau} = \frac{\frac{P_{Ao} - P_A}{P}}{\tau} = \frac{P_{Ao} - P_A}{P \times \tau} \quad (41)$$

Igualando os termos $-r_A$, tem-se:

$$k_{Ag} \times p_A = \frac{P_{Ao} - P_A}{P \times \tau} \quad (42)$$

Obtendo-se a seguinte função:

$$P \times k_{Ag} \times \tau = \frac{P_{Ao}}{P_A} - 1 \quad (43)$$

Assim, baseado na equação é possível testar se a reação é instantânea construindo-se uma curva de $\frac{P_{Ao}}{P_A} - 1$ versus τ , que deve ter um comportamento linear. O coeficiente angular indicará o valor do coeficiente de transferência de massa no filme gasoso (k_{Ag}).

2.6.4 Reação Rápida com alta C_B

Na hipótese de uma reação rápida com concentração de B elevada, a C_B não diminui de modo apreciável dentro do filme e C_B pode ser considerado constante em todo o filme; assim, a expressão da taxa de reação, conforme Levenspiel (2000) se simplifica para:

$$-r_A = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \times a} + \frac{H_a}{a \times \sqrt{D_a k C_B}}} \times p_A \quad (44)$$

Como a equação para reatores de mistura é a Equação (39):

$$\tau = \frac{X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)}$$

Considerando que os termos em função de pressão:

$$(-r_A) = \frac{y_{Ao} - y_A}{\tau} = \frac{\frac{P_{Ao} - P_A}{P_T}}{\tau} = \frac{P_{Ao} - P_A}{P \times \tau} \quad (45)$$

Igualando os termos $-r_A$, tem-se:

$$\frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \times a} + \frac{H_a}{a \times \sqrt{D_a k C_B}}} \times p_A = \frac{P_{Ao} - P_A}{P \times \tau} \quad (46)$$

Obtendo-se a seguinte função:

$$\tau = \frac{P_{Ao} - P_A}{P \times P_A} \left(\frac{1}{k_{Ag} \times a} + \frac{H_a}{a \times \sqrt{D_a k C_B}} \right) \quad (47)$$

Assim, baseado na equação é possível testar se a reação é rápida construindo-se uma curva de $\frac{P_{Ao} - P_A}{P \times P_A}$ versus τ , que deve ter um comportamento linear. O coeficiente angular englobará os valores do coeficiente de transferência de massa no filme gasoso (K_{Ag}) e coeficiente de difusão molecular (D_a).

2.7 Compostos Intermediários

Em POA a oxidação de um poluente pode não levar à sua total mineralização. O composto pode inicialmente ser transformado em produtos intermediários que são resistentes à oxidação, em função de suas diversas reações competitivas do radical hidroxila. A identificação de compostos intermediários é fundamental para estudar o mecanismo de degradação dos poluentes.

Os compostos intermediários da oxidação do tolueno são variáveis, de acordo com o processo de oxidação aplicado. A tabela a seguir resume os principais intermediários dos processos utilizados para degradação do tolueno, que serão detalhados em seguida.

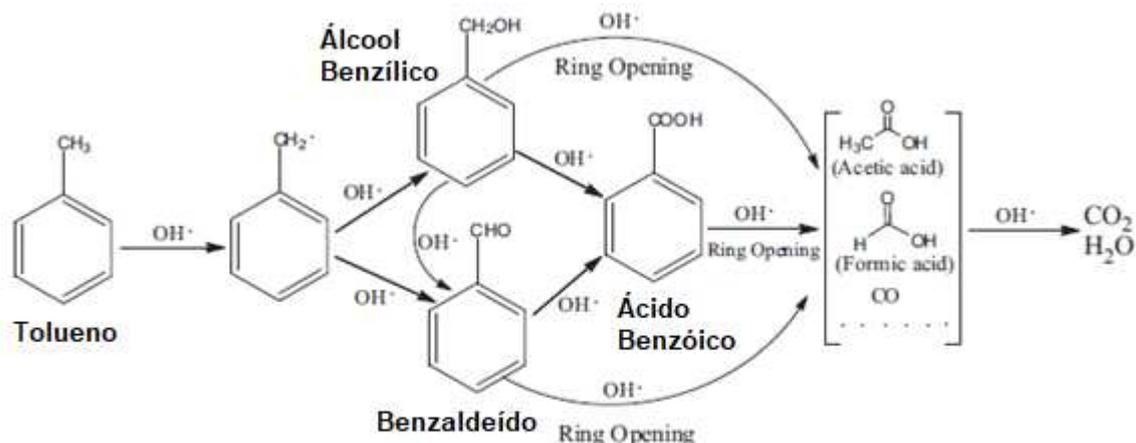
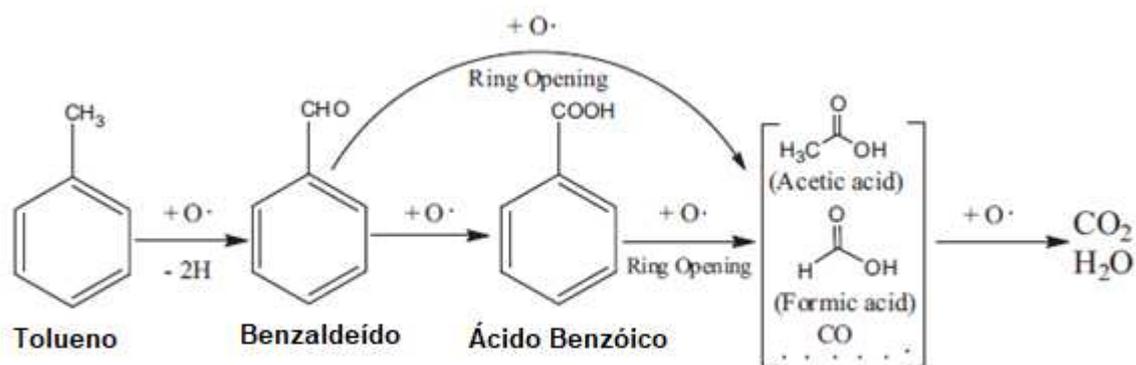
Tabela 4: Principais intermediários para degradação do tolueno pelos POAs e técnicas analíticas para identificação dos compostos intermediários

Processo	Intermediários	Técnica Analítica	Referência
UV/TiO₂	Acetona, ácido acético, butiraldeído, benzeno, pentanal, benzaldeído, ácido benzóico	GC/MS	Mo <i>et al.</i> (2009)
UV/TiO₂	Benzaldeído, Ácido Fórmico e Ácido Acético.	GC/MS, HPLC	Huang e Li (2011)
UV/O₃/TiO₂	Benzaldeído, Ácido Benzóico	GC/MS, HPLC	Huang e Li (2011)
UV/O₃	Benzaldeído, Ácido Benzóico, Ácido Fórmico, Ácido Acético e Álcool Benzílico	GC/MS, HPLC	Huang e Li (2011)
UV/O₃	Cresol, aldeídos, ácidos carboxílicos	GC-FID	Yu e Lee (2007)
UV/H₂O₂	benzaldeído, álcool benzílico, cresol, substâncias ácidas e compostos de menores massas moleculares	GC-MS	Liu <i>et al.</i> (2017)

Nas pesquisas utilizando a oxidação fotocatalítica compostos intermediários formados são adsorvidos no catalisador e, segundo os autores Mamaghani *et al.* (2017), o catalisador desativado possui o aspecto de uma cor amarelada. Sleiman *et al.* (2009) *apud* Mamaghani *et al.* (2017) afirmaram que o teor de umidade influencia no modo de adsorção do tolueno na superfície do dióxido de titânio e, portanto, produz duas vias de reação competitivas: (i) em baixa umidade relativa, as reações levam à formação de um cátion radical aromático e um radical benzila, seguido por mais reações de oxidação e abertura do anel aromático; (ii) e em alta umidade, o primeiro passo é a adição do radical hidroxila no anel aromático ou abstração de hidroxila do grupo metila. Além disso, os autores relatam que benzaldeído e benzeno foram os principais intermediários gasosos sob condições secas e úmidas (MAMAGHANI *et al.* 2017).

Huang e Li (2011) identificaram os compostos intermediários pelos processos UV/TiO₂, UV/O₃/TiO₂, UV/O₃ e O₃/TiO₂. No caso do processo fotocatalítico (UV/TiO₂), o benzaldeído, ácido fórmico e ácido acético foram os principais intermediários, sendo que o ácido benzóico não foi detectado pois foi adsorvido na superfície dos catalisadores, desativando o mesmo. Já no processo fotocatalítico utilizando O₃ (UV/O₃/TiO₂) apenas foram identificados benzaldeído e ácido benzóico, com a justificativa de que a adição de ozônio no processo facilita a mineralização, levando à formação de poucos intermediários.

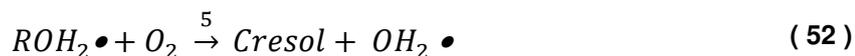
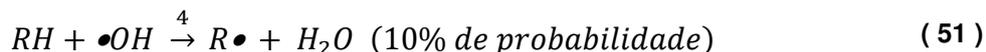
Existem dois oxidantes fortes (•OH e •O), resultando em dois possíveis mecanismos de oxidação do tolueno: (1) a hipótese utilizando •OH como principal oxidante considera que a via primária de oxidação do tolueno foi a abstração de H do grupo metila, resultando na formação de um radical benzila e depois na formação de álcool benzílico e/ou benzaldeído. O álcool benzílico e benzaldeído são atacados pelo radical hidroxila levando à formação do ácido benzóico. Os compostos gerados (benzaldeído, ácido benzóico e álcool benzílico) são atacados por •OH resultando na abertura do anel, formando substância com menor massa molecular, como ácido fórmico, ácido acético e outros (Figura 15 a); (2) a hipótese utilizando •O como oxidante aponta como principal via de oxidação do tolueno a abstração de dois átomos de hidrogênio do grupo metila, resultando diretamente na produção de benzaldeído. O benzaldeído é atacado por um •O levando à formação de ácido benzóico ou à abertura direta do anel aromático, formando também substância de menores massas moleculares (Figura 15 b).

(a) $\text{OH}\cdot$ como oxidante(b) $\text{O}\cdot$ como oxidante**Figura 15: Possíveis mecanismos de oxidação do tolueno por: (a) $\cdot\text{OH}$ e (b) $\cdot\text{O}$.**

Fonte: Huang e Li (2011), adaptado.

Benzaldeído, ácido benzóico, ácido fórmico, ácido acético e álcool benzílico foram detectados pelo processo UV/ O_3 . Segundo os autores, essa variedade de intermediários pode ser atribuída pelo fato de a oxidação do tolueno ocorrer na fase gasosa e os intermediários foram rapidamente formados, sem ocorrer uma adsorção dos compostos formados (HUANG e LI, 2011).

Vale acrescentar também que nos estudos de degradação do tolueno por UV/ O_3 de Yu e Lee (2007), relatam a formação de cresóis e radicais livres durante as etapas do processo, conforme os seguintes mecanismos de oxidação propostos, considerando RH o tolueno gasoso:



Compostos intermediários foram identificados pelo processo UV/H₂O₂ por Liu *et al.* (2017). Os autores identificaram os intermediários na fase gasosa e na fase líquida. Não houve formação de compostos intermediários na fase gasosa. Os intermediários formados na solução aquosa (H₂O₂) foram principalmente: benzaldeído, álcool benzílico, cresol, substâncias ácidas e compostos de menores massas moleculares.

O mecanismo de oxidação do tolueno pelo processo UV/H₂O₂ foi resultante do radical hidroxila, sendo: (1) abstração do hidrogênio do grupo metila, levando à formação do radical benzila. O radical benzila reage com o O₂ do ar formando o radical peróxido de benzila e tetraóxidos que são intermediários instáveis que se decompõem em benzaldeído e álcool benzílico; (2) a adição de •OH ao anel aromático forma ligações na estrutura do tolueno que em seguida reagem com O₂ geram os cresóis (orto, meta e para); (3) a isomerização do anel aromático sob irradiação UV que serão posteriormente oxidados pelo radical •OH (LIU *et al.*, 2017). Os possíveis mecanismos de oxidação do tolueno são apresentados na Figura 16.

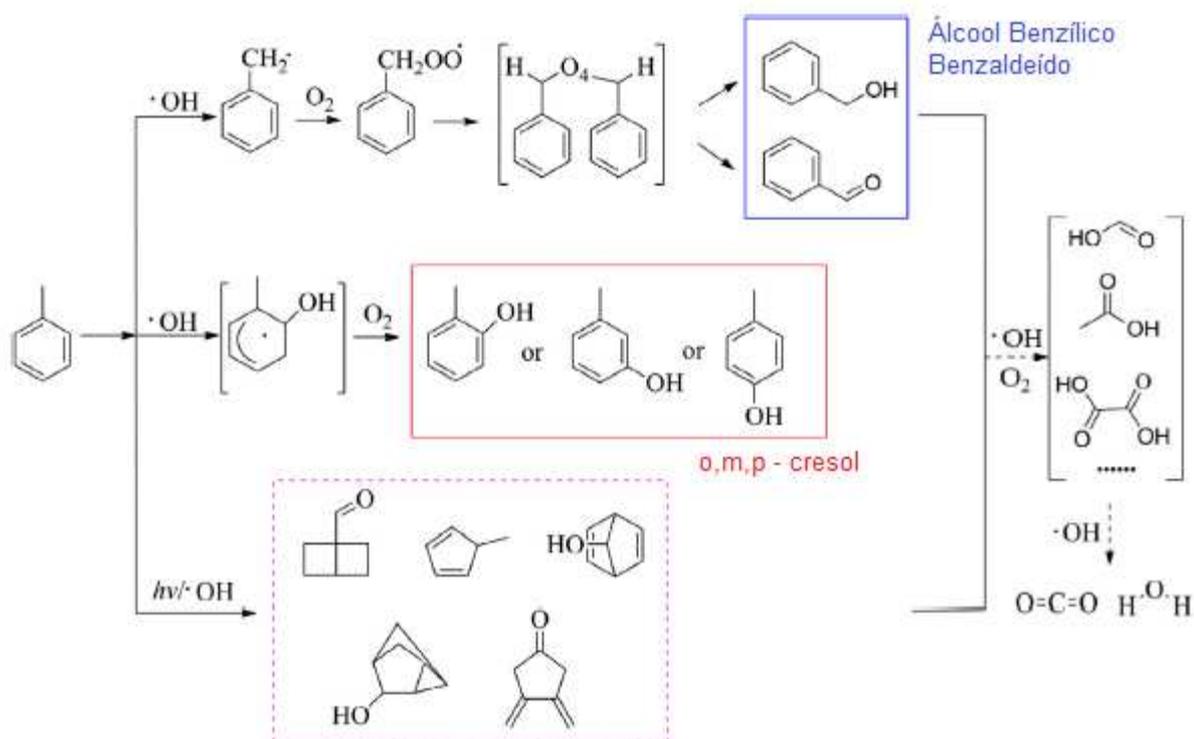


Figura 16: Possíveis mecanismos de oxidação do tolueno (UV/H₂O₂)

Fonte: Liu *et al* (2017), adaptado.

Entretanto, trabalhos que almejam alcançar uma eficiência dos processos de degradação de compostos aromáticos voláteis, bem como a identificação dos intermediários, são incipientes. Por isso, a contribuição deste trabalho é oxidar o tolueno (composto aromático volátil) associando duas técnicas de oxidação para o controle de poluição atmosférica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada no presente trabalho tem características gerais das abordagens quantitativas e qualitativas, requisitando a utilização de um sistema experimental para a avaliação do problema, além da coleta de dados e análise dos resultados obtidos.

O desenvolvimento da tese foi dividido em fases.

A primeira fase envolve o estudo e seleção do composto orgânico volátil (COV) e reagentes que são trabalhados. O poluente escolhido deve ser representativo dos problemas ambientais apresentados e de uso em larga escala nos processos industriais.

A segunda fase avalia dois arranjos de processos que são utilizados no processo de degradação dos COV, dando ênfase ao tipo de reator, ao conteúdo do mesmo e à escolha da fonte de luz:

- a. Degradação do poluente em um reator em fase líquida contendo a solução de H_2O_2 e radiação ultravioleta;
- b. Degradação do poluente com a combinação dos reatores em fase gasosa contendo ozônio e radiação ultravioleta; e, em fase líquida contendo a solução de H_2O_2 e radiação ultravioleta.

Será apresentado o sistema experimental desenvolvido para a oxidação do COV. Nesta etapa é fundamental definir quais parâmetros são quantificados na coleta de dados, tais como vazão, volume de trabalho, concentração de entrada, tempo de reação, distribuição das microbolhas do poluente, concentração do peróxido de hidrogênio e umidade.

Na terceira fase é realizada a coleta de dados e os resultados obtidos serão analisados e comparados com a literatura, incluindo também a avaliação da formação de compostos intermediários por meio das análises em espectrômetro de massas.

Os passos adotados nesta pesquisa são apresentados resumidamente na Figura 17.



Figura 17: Interação das fases do procedimento metodológico.

3.1 Seleção dos COV e Reagentes

O trabalho concerne à oxidação de compostos orgânicos voláteis, com foco principal em compostos aromáticos. O tolueno é selecionado como composto principal neste trabalho por ser um composto aromático volátil (CAV) extremamente tóxico e teratogênico, além do seu uso em larga escala nos processos industriais como solventes e automobilísticos como combustíveis.

O uso do tolueno nas técnicas propostas sem catalisador neste trabalho é uma alternativa interessante e vantajosa para oxidação de CAV, quando comparado com os estudos fotocatalíticos em que compostos intermediários formados na oxidação dos CAVs podem adsorver na superfície do catalisador causando a desativação do mesmo (Belver *et al.*, 2003; Young *et al.*, 2007).

Os reagentes utilizados, assim como suas especificações são detalhados na tabela 5.

Tabela 5: Especificações dos Compostos e Reagentes

Uso	Composto/Reagente	Fabricante	Lote
COV	Tolueno 99,5% [C ₇ H ₈]	Êxodo Científica	#T09725RA
Solução	Peróxido de Hidrogênio 30% [H ₂ O ₂]	Sinergia	7722-84-1
Compostos para determinação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio	Permanganato de potássio 0,1 N	SpecSol	F15H002
	Ácido Sulfúrico 10%	Sinergia	-
Gases	Hidrogênio Comprimido [H ₂]	White Martins	04405/14
	Propano [C ₃ H ₈]	White Martins	891045
	Ar sintético Comprimido [O ₂ : 20 ± 0,5% e N ₂ : 80 ± 0,5%]	White Martins	06316/17
Secante	Cloreto de Cálcio [CaCl ₂]	Êxodo Científica	CC13115RA
Purificadores	Esferas de sílica gel [SiO ₂]	Dinâmica	68666
	Carvão ativado granulado	Acticarbone	71046
Compostos para degradação de O ₃	Óxido de Manganês [MnO]	Arte Brasil Materiais	-
	Microesferas de vidro	Potters Industrial Ltda	131109CI08
	Polímero de silicone com base aquosa	Tekbond	6A15

3.2 Degradação do tolueno em um reator em fase líquida contendo a solução de H₂O₂ e iluminação UV.

3.2.1 Descrição do sistema experimental

Desenvolveu-se um sistema experimental para a oxidação do tolueno no reator em fase líquida, conforme apresentado na Figura 18.

Com a construção desse sistema experimental, definiu-se quais parâmetros que seriam quantificados na coleta de dados, tais como vazão, volume de trabalho, concentração de entrada, tempo de reação, controle da dosagem de peróxido de hidrogênio, temperatura e umidade.

O ar ambiente proveniente de um compressor é utilizado para alimentar as correntes de diluição, de saturação dos CAV e para o funcionamento do detector de ionização de chama (FID). O ar atmosférico possui umidade e possíveis traços de poluentes que devem ser removidos ao percorrer dois leitos consecutivos, sendo um de sílica e um de carvão ativo.

Após essa etapa, o fluxo é distribuído para duas válvulas reguladoras de pressão, sendo uma para ser utilizada com ar de diluição e a outra que será contaminada por meio do borbulhamento do CAV. Os fluxos dessas correntes são medidos e controlados em rotâmetros de alta precisão.

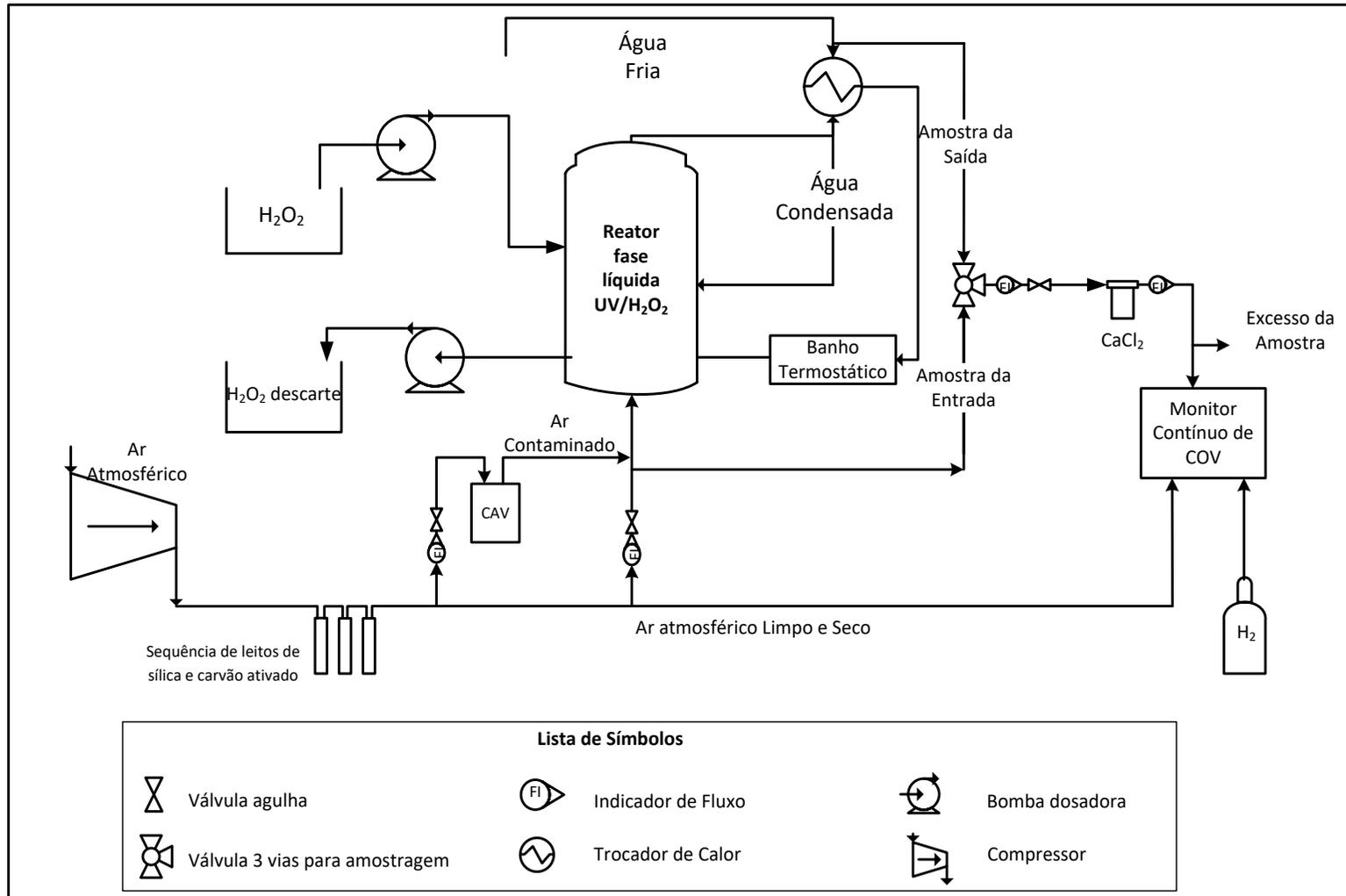


Figura 18: Sistema Experimental do Processo UV/H₂O₂

Quando a corrente de CAV e ar diluído se unem, formam uma única corrente. A partir daí, tem-se a corrente de entrada (contaminado com CAV) do reator em fase líquida. Uma amostra dessa corrente é analisada em um monitor contínuo de hidrocarbonetos (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com detector de ionização de chama (FID), conforme ilustrado na Figura 19, para monitorar as concentrações de CAV na entrada do reator. Antes da análise, a amostra passa num leito de cloreto de cálcio para remover toda a umidade a fim de evitar danos ao equipamento. O monitor fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais (mineralização do composto em CO_2 e água), não englobando a especificação química de subprodutos gerados (limite máximo de detecção: 10.000 ppmc).



Figura 19: Analisador contínuo de HC totais (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com ionização de chama (FID).

As linhas de CAV e ar diluído são misturadas a fim de se ajustar a concentração requerida e a vazão total de entrada. A corrente de diluição foi mantida numa faixa de 100 mL/min à 800 mL/min antes de alimentar o reator.

O reator foi feito de vidro Pyrex com um volume total de 3000 mL (170 mm de diâmetro). Em seu centro, uma lâmpada de UV foi colocada e protegida por um tubo de quartzo cilíndrico (22 mm de diâmetro) em torno dela. Todas as reações foram realizadas em condições ambientais de temperatura e pressão (27 ° C e 0,98 atm). Uma inspeção visual do reator de fase líquida é mostrada na Figura 20.

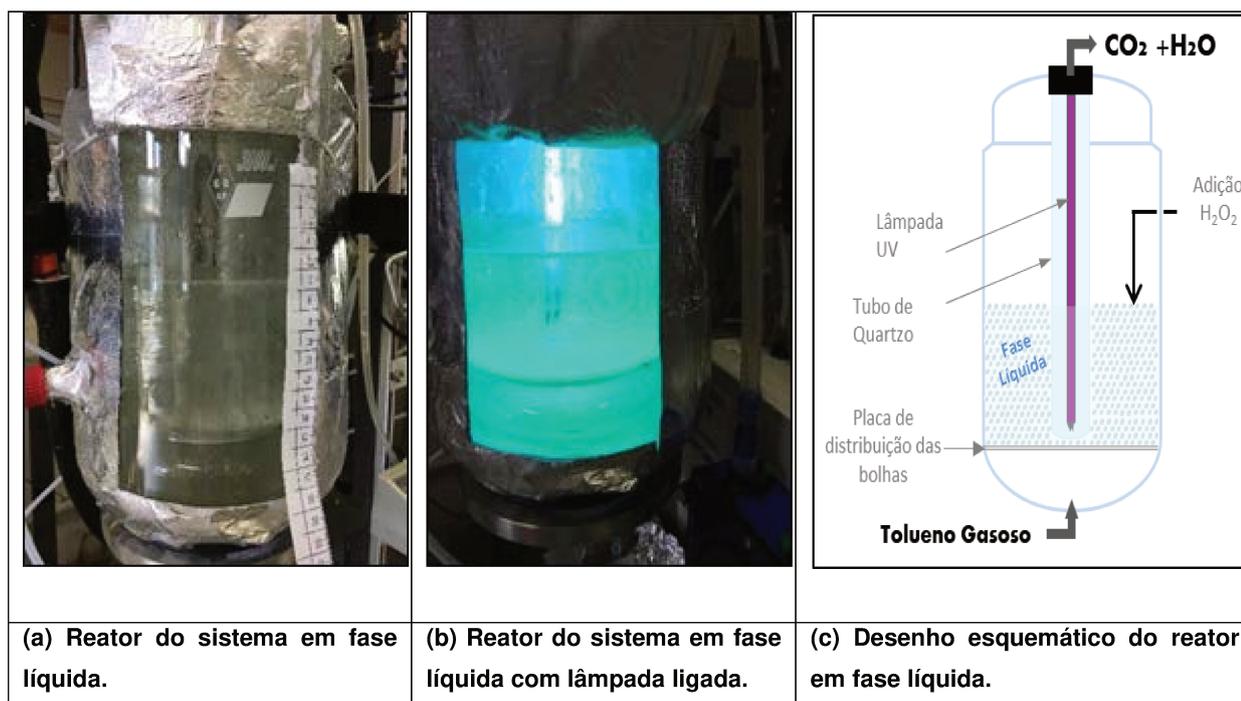


Figura 20: Reator em fase líquida

O gás contendo tolueno foi alimentado pelo fundo do reator e as bolhas foram distribuídas por uma placa de vidro sinterizado instalada no interior do mesmo, conforme apresentado na Figura 21.



Figura 21: Distribuição das bolhas no interior do reator

A fonte de luz trabalhada foi uma lâmpada UV do tipo germicida de 100 W de potência, com emissão típica na banda UV-C, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (Trojan Technologies Company, nº 602654-004, modelo 602807). A radiação ultravioleta contribui com a formação de radicais hidroxila no reator em fase líquida.



Figura 22: Detalhe da lâmpada UV (utilizado no reator em fase líquida)

A lâmpada germicida (UVC, 254 nm) e a lâmpada fluorescente de luz negra (300–400 nm) são as fontes de luz mais utilizadas para degradação dos

poluentes, de uma forma geral. Entretanto, pela técnica utilizando H_2O_2 , a lâmpada UV de 254 nm tem apresentado melhor desempenho na produção de espécies ativas, ao aplicar energia na fase líquida formando mais radicais hidroxilas provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio (Huang e Ye, 2009; Sekiguchi *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2017; Mamaghani *et al.*, 2017)

Para manter a concentração de peróxido de hidrogênio, utilizou-se um fluxo contínuo deste composto com um sistema de bombas de alta precisão (Figura 23).



Figura 23: Bombas para dosagem de H_2O_2 .

Esse sistema forneceu um volume constante da dosagem de peróxido de hidrogênio no reator removendo continuamente uma fração da solução aquosa. Isto manteve o volume da fase líquida constante durante os experimentos. O fluxo de saída foi resfriado em um condensador (Figura 24) e a água resultante foi convertida de volta ao reator, completando o circuito. A remoção desta água condensada do fluxo de saída é importante para evitar o arraste da umidade para posterior análise.



Figura 24: Condensador

A corrente de saída do reator em fase líquida passa por medida de fluxo em rotâmetro, e da mesma forma tem sua umidade novamente removida no leito de cloreto de cálcio antes de ir para a análise no monitor contínuo de hidrocarbonetos.

A presença de radicais hidroxila é essencial para o processo de oxidação dos COVs (Tokumura *et al.*, 2012). Em estudos anteriores, a produção de radicais hidroxilas como na fotocatalise heterogênea (UV/TiO₂), depende da superfície dos catalisadores e também da umidade da reação (Fujimoto *et al.* 2017; Rochetto e Tomaz, 2015). Neste processo, a radiação ultravioleta contribui com a formação de radicais hidroxila a partir da decomposição de H₂O₂.

Além disso, neste trabalho não são utilizados catalisadores sólidos como o dióxido de titânio (TiO₂) superando o problema de desativação comum em reatores fotocatalíticos em fase gasosa e com superfície revestida de TiO₂.

3.2.2 Coleta de Dados da Oxidação dos COV (UV/H₂O₂)

A coleta dos dados experimentais da oxidação do tolueno foi organizada em 5 etapas, conforme apresentado na Figura 25.

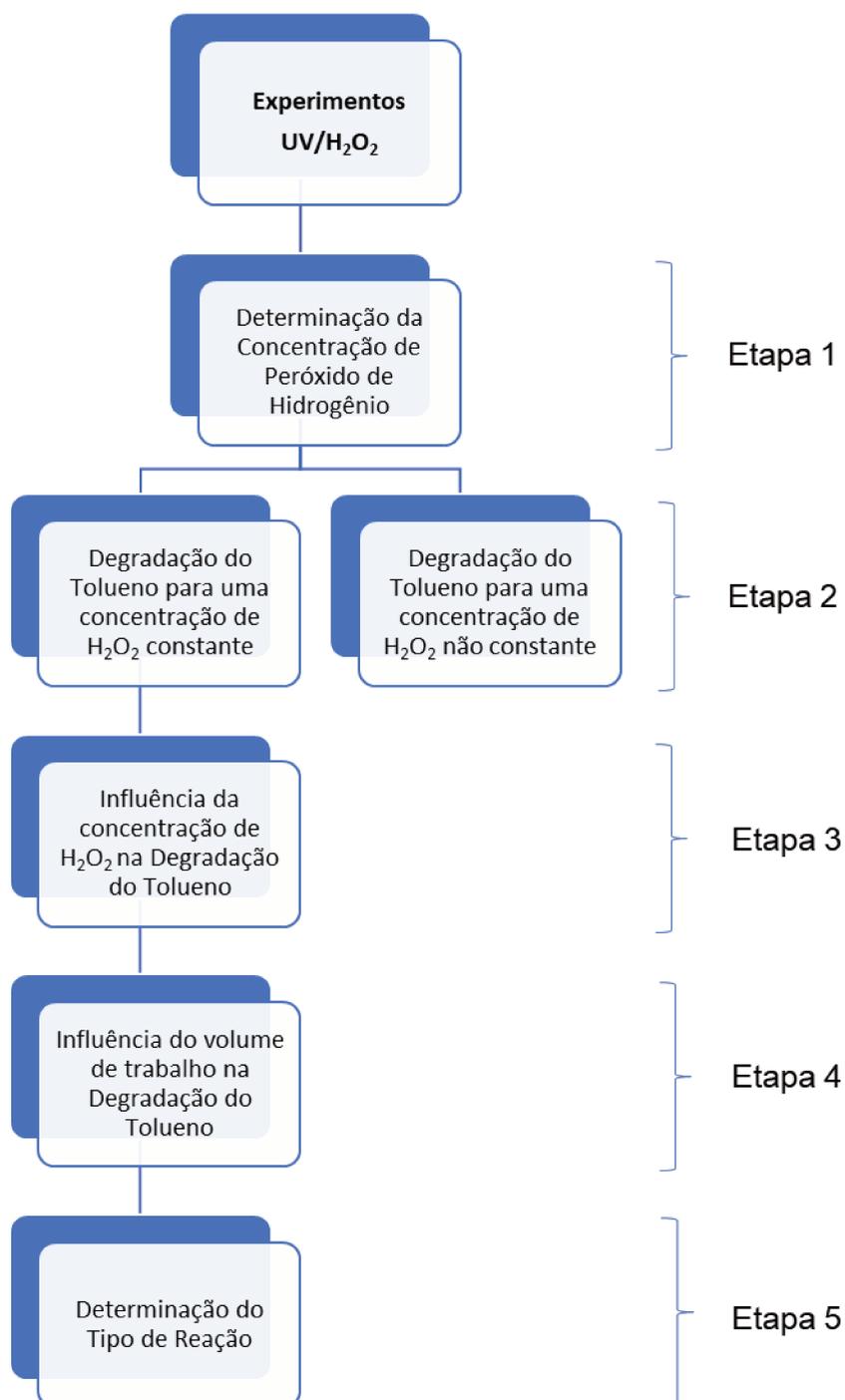


Figura 25: Esquema dos experimentos UV/H₂O₂

Os valores de conversão total do poluente, X (dado em %) podem ser calculados a partir dos dados de concentração de entrada (C_i em ppmv) e de saída do reator (C_{out} em ppmv). Para tanto, fixou-se a concentração de entrada e variou-se a vazão total de alimentação no reator.

O cálculo da conversão pode ser realizado como apresentado a seguir.

$$\%[X] = \frac{C_i - C_{out}}{C_i} \times 100 \quad (55)$$

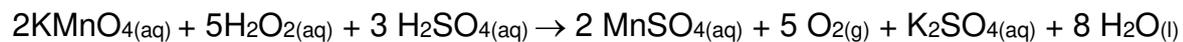
3.2.2.1 Determinação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio é usualmente encontrado na forma de uma solução aquosa denominada "água oxigenada" contendo cerca de 6%, 12% ou 30% de peróxido de hidrogênio (VOGEL, 2002).

Dentre suas aplicações é utilizado em concentrações mais baixas (6-12%) pela indústria farmacêutica para a produção de antisséptico para tratamento de ferimentos e pela indústria de cosmético para fabricação de produtos de beleza. Em concentrações médias (30%), é utilizado principalmente para ambientes hospitalares, laboratoriais e industriais. Peróxido de hidrogênio e radiação UV têm sido utilizados para decomposição de vários poluentes orgânicos, devido à formação de radicais hidroxila (Freire *et al*, 2000).

Para o procedimento de determinação de peróxido de hidrogênio utiliza-se a permanganometria, baseada no uso de permanganato de potássio ($KMnO_4$) como reagente titulante. O permanganato é um poderoso agente oxidante.

Utiliza-se como solução padrão uma solução de permanganato de potássio 0,1 N (0,02 M, SpecSol, Lote F15H002). Quando a solução de $KMnO_4$ é adicionada à solução de peróxido de hidrogênio, acidificada com ácido sulfúrico 10%, ocorre a seguinte reação química, segundo Vogel (2002):



(56)

As etapas do processo de determinação são ilustradas na Figura 26.

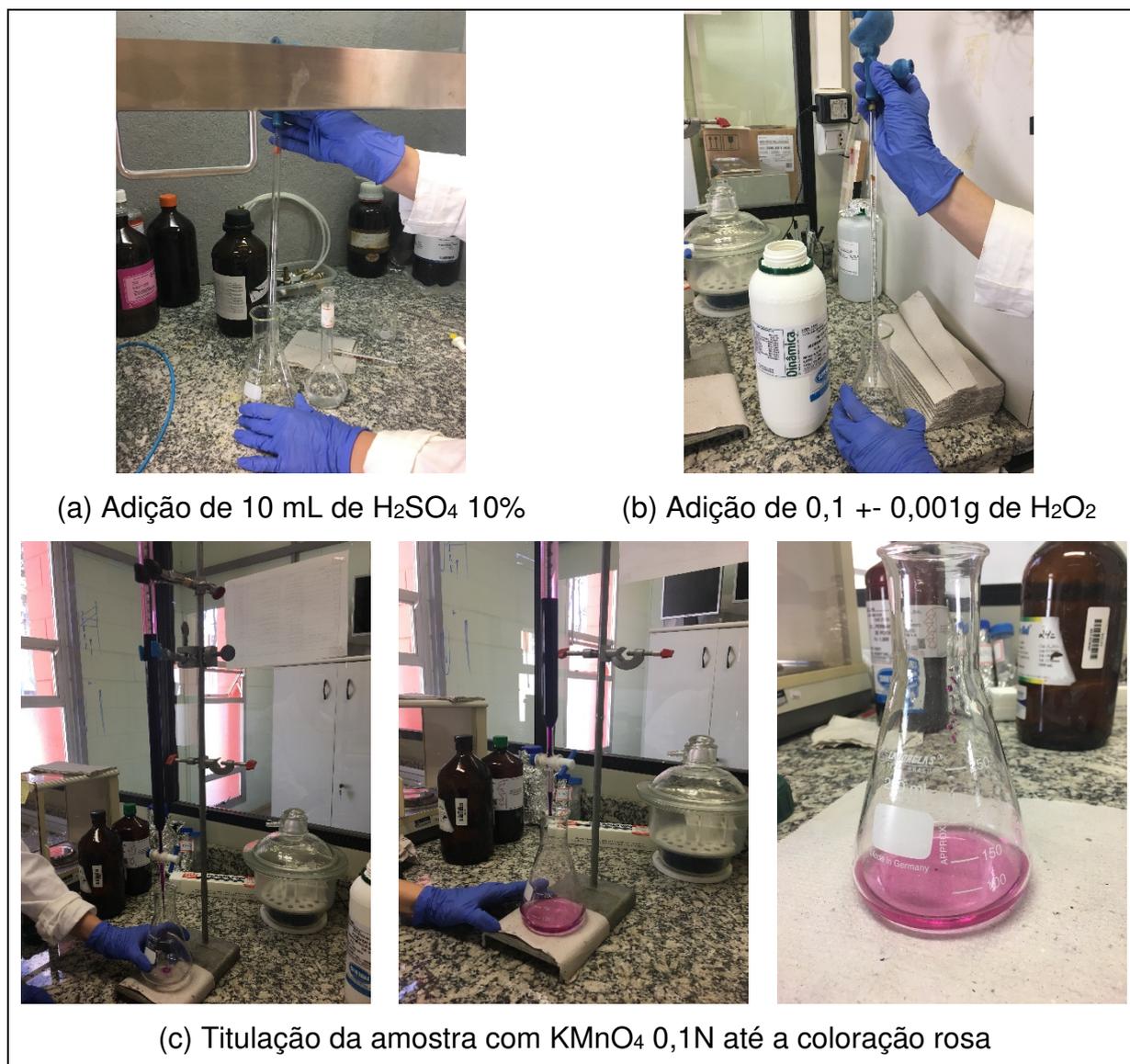


Figura 26: Etapas do processo da determinação do H₂O₂

O teor de peróxido de hidrogênio na solução é calculado obtendo-se o volume de solução padrão de KMnO₄ escoado da bureta e considerando-se dados estequiométricos da reação do permanganato com o peróxido de hidrogênio em meio ácido, conforme a expressão:

$$\%[H_2O_2] = \frac{MM_{H_2O_2} \left(\frac{mg}{mmol} \right) \times C_{H_2O_2} \left(\frac{mol}{L} \right) \times 5(mol) \times V_{KMnO_4}(mL)}{V_{H_2O_2}(mL) \times 1000 \times 2(mol)} \quad (57)$$

Sendo:

$$MM_{H_2O_2} = 34,01 \frac{mg}{mmol}$$

$$C_{H_2O_2} = 0,02 \frac{mol}{L}$$

$$V_{H_2O_2} = 0,1 mL$$

De acordo com Bacchan *et al.* (1979) geralmente não é necessário o uso de indicadores em titulações permanganométricas, pois o excesso de titulante (MnO_4) confere à solução uma coloração violeta clara, indicando o ponto final da titulação.

Equipamentos de proteção, como óculos, máscaras e roupas apropriadas devem ser sempre empregadas quando do uso de soluções de peróxido de hidrogênio. De acordo com Mattos *et al* (2003) a inalação de vapores causa irritação e inflamação das vias respiratórias.

3.2.2.2 Degradação do tolueno considerando concentração de H_2O_2 constante e não constante

Em vários estudos de POA envolvendo H_2O_2 como reagente no processo tem-se demonstrado a sua decomposição de forma espontânea ao longo do tempo experimental, devido ao consumo do reagente para geração de radical hidroxila (Ghaly *et al.*, 2001; Tokumura *et al.* 2008; Liu *et al.*, 2017). Esse é um dos problemas de viabilidade comercial/industrial, uma vez que na prática há necessidade de um reagente que cumpra sua função de decomposição para geração de radicais hidroxilas, entretanto, não cesse a reação devido ao seu consumo.

Para tanto, o primeiro experimento foi realizado introduzindo H_2O_2 35% no reator com volume de solução de 1000 mL e essa quantidade não foi reposta ao longo do tempo, ou seja, consumiu-se todo o peróxido de hidrogênio. O tolueno foi mantido por um fluxo contínuo (300 ml/min) com concentração de 100-300 ppmv.

No segundo experimento, a concentração do peróxido do hidrogênio foi mantida (1000 mL de solução de H_2O_2 a 35%) por um sistema de bombas de alta precisão, conforme apresentado na Figura 23, mantendo o volume da fase líquida durante os experimentos e quantificando a concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do processo, conforme explicado no item 3.2.2.1.

Antes de testar a degradação do tolueno pelo processo UV/ H_2O_2 foi realizado o processo envolvendo somente a interação da solução de peróxido de hidrogênio com o tolueno para avaliar se houve a degradação parcial do composto.

3.2.2.3 Degradação do tolueno considerando diferentes concentrações de H_2O_2

A concentração de H_2O_2 utilizado para os processos de degradação por UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 e H_2O_2/Fe^{2+} possui uma concentração média de 30% na solução (Handa *et al.*, 2012; Tokumura *et al.*, 2013; Biard *et al.* 2009; Tokumura *et al.* 2008;

Tokumura *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2017). Nessas condições, há um excesso estequiométrico de 166 vezes mais que o necessário para reagir com o tolueno. Sendo assim, há oportunidade de se trabalhar com uma menor concentração de H_2O_2 .

O experimento de degradação do tolueno é testado para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio: 35%, 30%, 25%, 20% e 15%, com o objetivo de avaliar a degradação do tolueno ao longo do tempo.

3.2.2.4 Degradação do tolueno considerando diferentes volumes líquido de trabalho

A hipótese de uma maior proporção Líquido/Gás (L/G) no reator, ou seja, envolvendo uma maior proporção de líquido, pode favorecer um aumento da altura de ocupação das bolhas no sistema e, portanto, maior interação do composto gasoso com a fase líquida.

As condições experimentais foram realizadas com 16,7%; 33,3%; 50% e 70% do volume total do reator preenchido com solução aquosa de H_2O_2 (35%). Diferentes vazões de alimentação do gás foram avaliadas mantendo a concentração inicial de tolueno a 300 ppmv.

O esquema dos volumes de trabalho no reator proposto é apresentado na Figura 27.

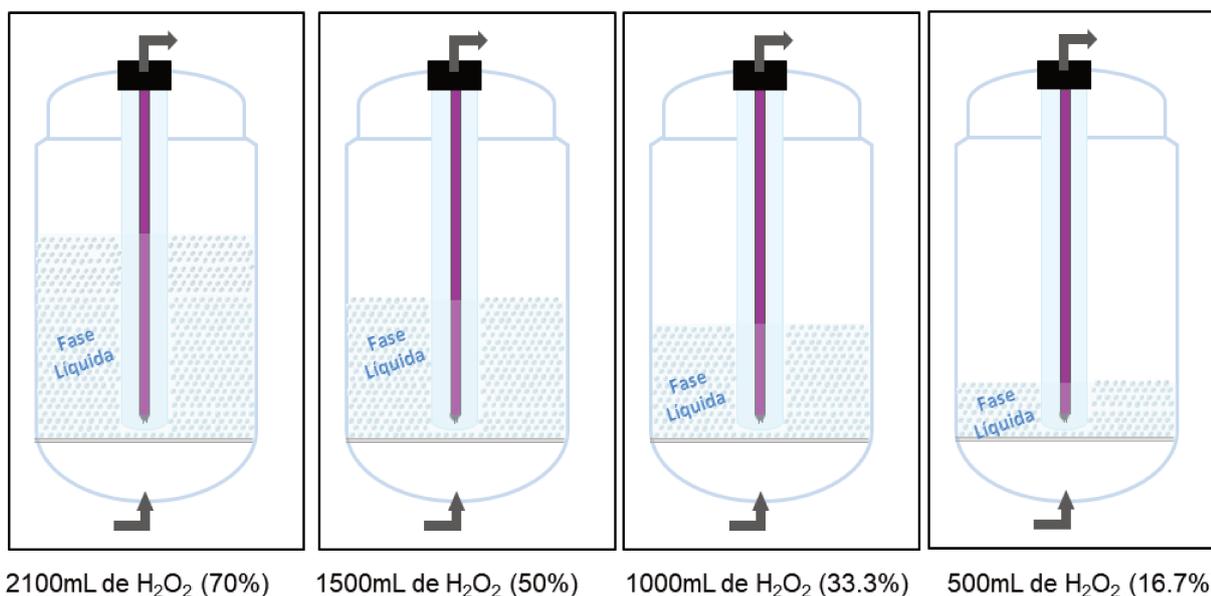


Figura 27: Representação esquemática dos volumes de trabalho no reator

Conforme ilustrado na Figura 27, o gás é alimentado pelo fundo do reator e o gás tratado é coletado no topo do reator. Os quatro reatores ilustrados na figura acima apresentam volumes de solução aquosa de peróxido de hidrogênio distintas: 2100 mL, 1500 mL, 1000 mL e 500 mL.

3.2.2.5 Determinação do tipo de reação

Para determinar o tipo de reação foram utilizados os dados obtidos da oxidação do tolueno no processo UV/H₂O₂ e ajustado às reações instantâneas e rápidas propostas por Levenspiel (2000), conforme detalhado no item 2.5.2, equações 43 e 47, respectivamente.

3.3 Degradação do tolueno com a combinação dos reatores em fase gasosa contendo ozônio e iluminação UV; e em fase líquida contendo a solução de H₂O₂ e iluminação UV.

A técnica de degradação do poluente utiliza uma combinação de reatores em fases gasosa e líquida pelo método dos processos oxidativos avançados. O processo é dividido em duas etapas. Na primeira, o composto aromático passa através de um reator em fase gasosa e radiação ultravioleta (UV/O₃), responsáveis pela oxidação parcial do composto aromático volátil (CAV) em compostos intermediários oxigenados. Em seguida, esses compostos são enviados para o reator previamente descrito no item 3.2.1 contendo uma solução de H₂O₂ e irradiado com luz UV, onde os gases contendo os compostos intermediários oxigenados são borbulhados para a complementação da oxidação. O propósito do uso do primeiro reator em fase gasosa com UV/O₃ é permitir a formação de compostos intermediários parcialmente oxidados que apresentam maior solubilidade em solução aquosa para favorecer as reações que acontecem no reator de borbulhamento contendo peróxido.

3.3.1 Descrição do sistema experimental

Desenvolveu-se um sistema experimental para a oxidação do tolueno na combinação dos reatores em fase gasosa e líquida, respectivamente, conforme apresentado na Figura 28.

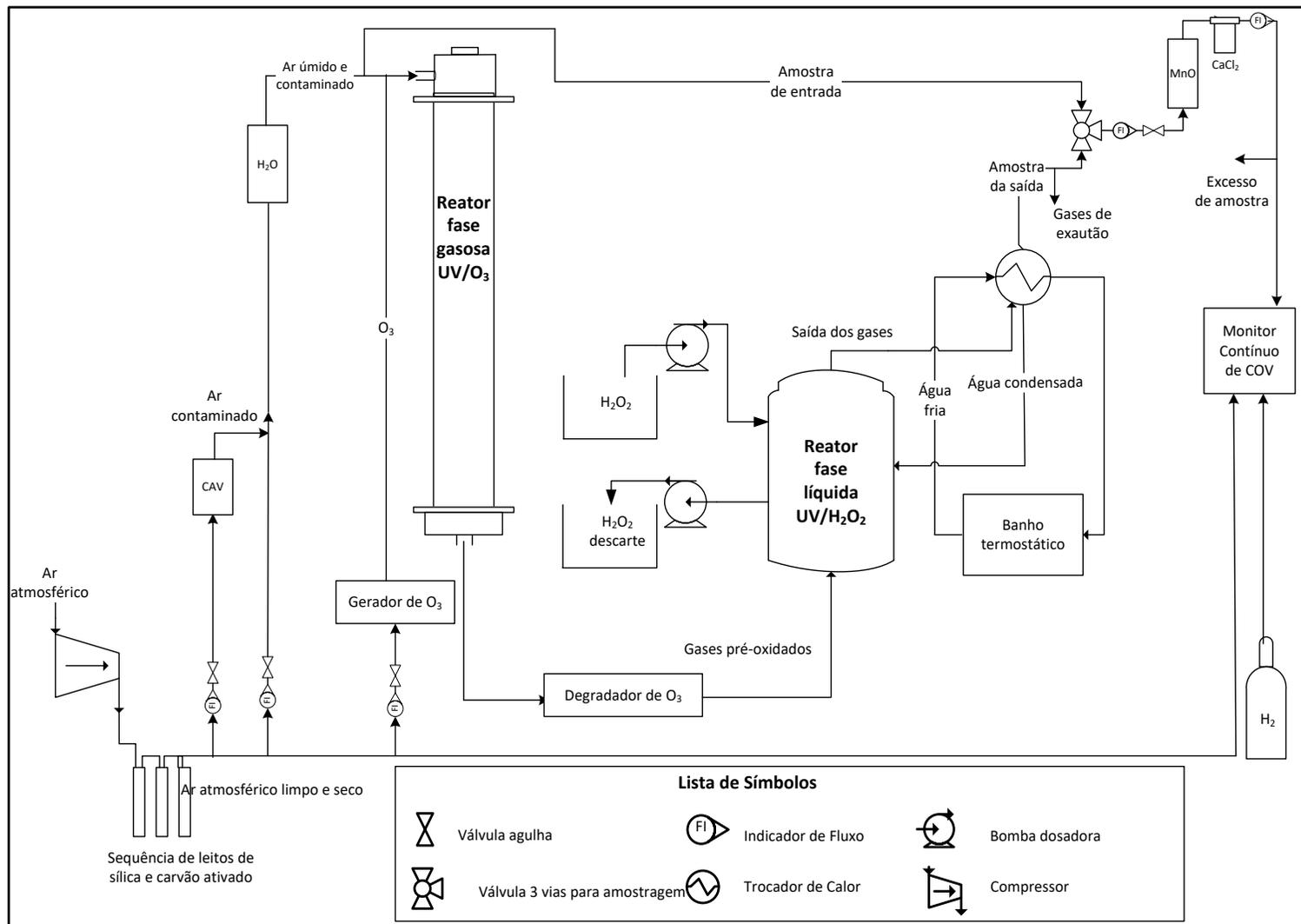
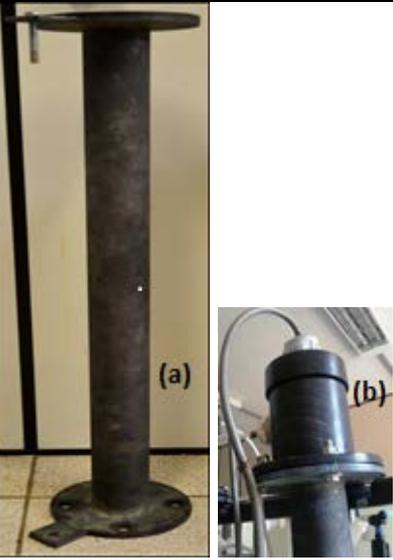


Figura 28: Sistema Experimental do Processo UV/O₃ + UV/H₂O₂

O ar ambiente é comprimido por meio de um compressor e utilizado para alimentar as correntes de diluição e de saturação dos COV, o borbulhador de água para obter umidade no sistema do reator em fase gasosa e para o funcionamento do detector de ionização de chama (FID). O ar atmosférico possui umidade e possíveis traços de poluentes que devem ser removidos ao percorrer dois leitos consecutivos, sendo um de sílica gel e um de carvão ativo. Após essa etapa, o fluxo é distribuído para duas válvulas reguladoras de pressão, sendo uma para ser utilizada com ar de diluição e a outra que será contaminada por meio do borbulhamento do CAV. Os fluxos dessas correntes são medidos e controlados em rotômetros de alta precisão. Quando a corrente de CAV e ar diluído se juntam formam uma única corrente que será umidificada por meio de um borbulhador com água. A partir daí, tem-se a corrente de entrada (ar umidificado e contaminado com CAV) do reator em fase gasosa. Uma amostra dessa corrente é analisada num monitor contínuo de hidrocarbonetos (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com detector de ionização de chama (FID), conforme ilustrado na Figura 28, para monitorar as concentrações de CAV na entrada do reator. Antes da análise, a amostra passa num leito de cloreto de cálcio para remover toda a umidade a fim de evitar danos ao equipamento. O monitor fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais, não englobando a especificação química de subprodutos gerados.

Na entrada do reator em fase gasosa há duas correntes: uma é a corrente de ar umidificado e contaminado com CAV a ser tratado, conforme descrito anteriormente, e a outra é a corrente de ozônio gerado a partir de um gerador de ozônio (Figura 29) com fluxo controlado. Ambas correntes entram no topo do reator em fase gasosa e iniciam os processos de oxidação parcial UV/O₃. O reator em fase gasosa (Figura 30) é um reator tubular de titânio com 6,9 cm de diâmetro e 85 cm de comprimento. No seu interior é inserido um cilindro de quartzo com 4,0 cm de diâmetro externo e 85 cm de comprimento. O volume interno útil anular é de 2.110 mL. Uma lâmpada UV foi instalada no interior do cilindro de quartzo (Figura 31) para evitar o contato direto da lâmpada com os gases. A corrente gasosa contendo CAV ao entrar no reator escoar na região anular entre o cilindro de titânio e o de quartzo e a saída ocorre pelo fundo.

		
<p>Figura 29: Gerador de Ozônio</p>	<p>Figura 30: a) Estrutura do reator em fase gasosa; (b) Parte superior do sistema do reator em fase gasosa com fechamento e vedações.</p>	<p>Figura 31: Tubo de quartzo em vista frontal (1 utilizado no reator em fase gasosa e 1 em fase líquida).</p>

Na corrente de saída do reator em fase gasosa os compostos intermediários oxigenados formados são direcionados para um degradador de ozônio, a fim de remover todo o ozônio da corrente e não danificar os componentes do processo, tais como rotômetros, válvulas e partes internas do analisador de hidrocarbonetos.

O degradador de ozônio é composto por microesferas de vidro envolvidas por óxido de manganês (MnO), conforme ilustrado na Figura 32. Utiliza-se um polímero de silicone à base de água para revestir as microesferas de vidro com óxido de manganês (MnO). Esta metodologia foi proposta por Marchiori (2017).

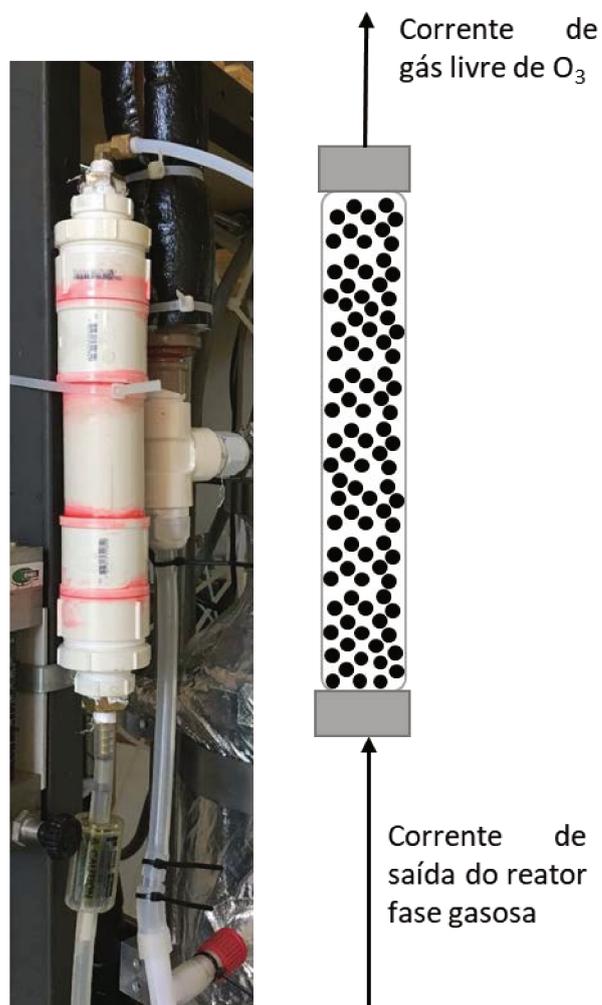


Figura 32: Representação esquemática do degradador de ozônio

Após atravessar o degradador de ozônio, a corrente de gás de saída do reator em fase gasosa entra pelo fundo do reator em fase líquida, conforme processo descrito no item 3.2.1, onde são borbulhados para a complementação da oxidação.

A corrente de gás na saída do reator em fase líquida passa por medida de fluxo em rotâmetro, e da mesma forma tem sua umidade novamente removida no leito de cloreto de cálcio antes de ir para a análise no monitor contínuo de hidrocarbonetos.

3.3.2 Análise de umidade no processo O₃/UV

A presença de umidade no meio reacional do processo UV/O₃ é fundamental para a formação dos radicais hidroxilas, uma vez que a interação do ozônio com a luz UV gera átomos de oxigênio que em contato com a água (umidade) formam os radicais •OH, responsáveis pela oxidação.

De acordo com Yu e Lee (2007) a umidade revelou um efeito positivo na reação pelo processo UV/O₃, pois a molécula de água desempenhou um papel importante na etapa inicial da reação em cadeia de UV/O₃: $O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\bullet OH + O_2$ (YU e LEE, 2007).

Entretanto, é necessário medir e manter a concentração de umidade na corrente de entrada do reator em fase gasosa.

A umidade relativa foi medida pelo equipamento ThorLabs (modelo TSP01). Esse equipamento é um módulo que disponibiliza as informações por uma saída analógica para computador, configuráveis por software para indicações da umidade relativa (0% a 100%, com desvio de 3%) e temperatura (-40°C a 125°C, com desvio de 1%), conforme apresentado na Figura 33.

A vazão da corrente de entrada (ar umidificado e contaminado com CAV) do reator em fase gasosa foi medida por um medidor de vazão digital (DryCal DC-Lite). A vazão de entrada variou de 100 ml/min à 800 ml/min a fim de quantificar a umidade para todos os pontos de trabalho.



Figura 33: Sensor de Umidade

3.3.3 Coleta de Dados da Oxidação dos COV (UV/O₃ + UV/H₂O₂)

A coleta dos dados experimentais da oxidação do tolueno foi organizada em 5 etapas, conforme apresentado na Figura 34. A metodologia das Etapas 2, 3, 4 e cálculo da oxidação são as mesmas especificadas no item 3.2.2.

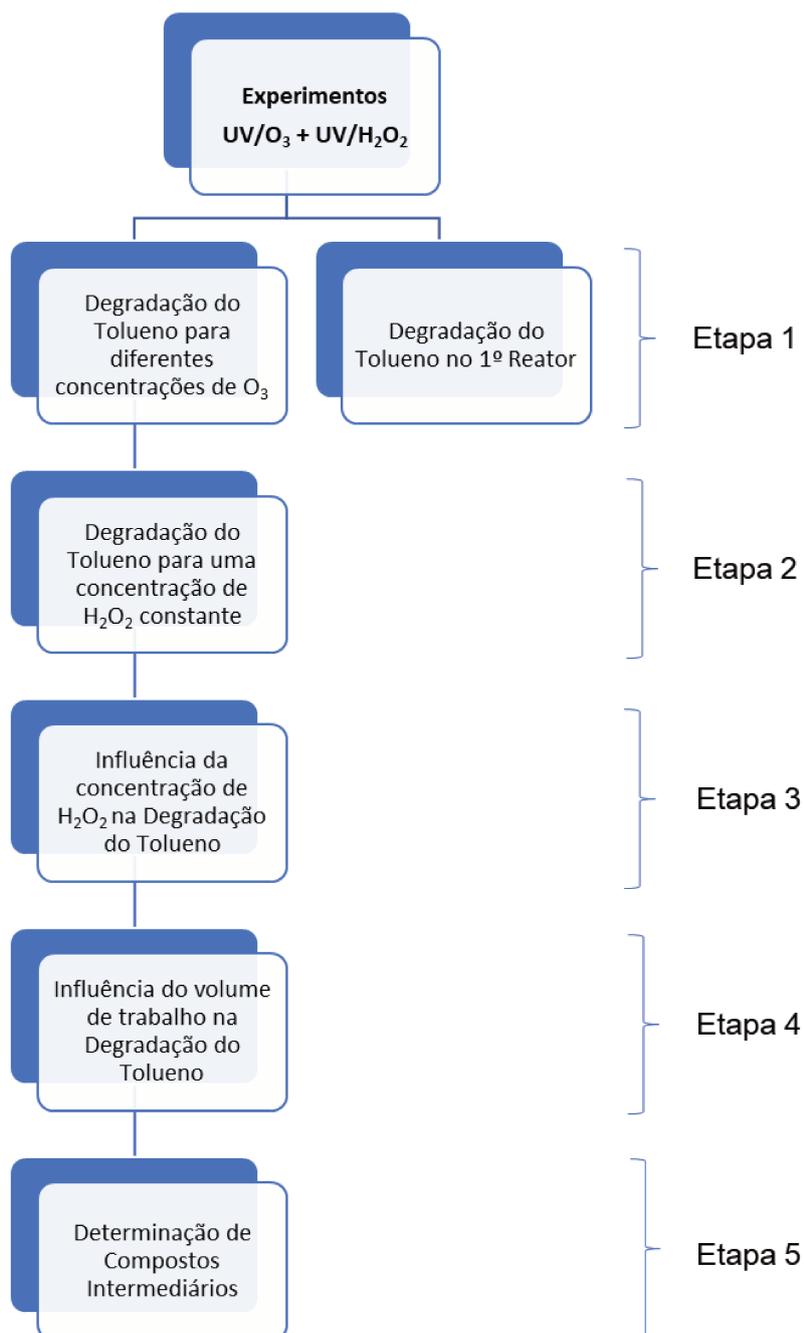
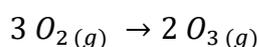


Figura 34: Esquema dos experimentos UV/O₃ + UV/H₂O₂

3.3.3.1 Degradação do Tolueno para diferentes concentrações de O₃

Com a finalidade de determinar a concentração de ozônio necessária para a degradação do tolueno no processo UV/O₃ (1º reator), testou-se várias concentrações para alcançar o valor desejável para obtenção dos dados.

A reação estequiométrica para formação de ozônio é dada por:



Assim, o cálculo da concentração de ozônio foi:

$$ml/min [O_3] = Q_{ar} \times \frac{21}{100} \times \frac{2}{3} \times 0,94$$

sendo que:

Q_{ar} = vazão de ar medida no rotâmetro;

21/100 = é o valor referente a 21% de oxigênio presente no ar;

2/3 = é a proporção estequiométrica para formação de ozônio;

0,94 = é a eficiência da geração de ozônio, de acordo com o resultado da curva de calibração (conforme dados apresentados no **Apêndice A**) realizada pelo método da titulação iodométrica para quantificação de ozônio, conforme procedimento de Marchiori (2017).

Portanto, a concentração de ozônio em porcentagem é calculada por:

$$\%[O_3] = \frac{Q_{O_3 \text{ entrada}}}{Q_{total}} \times 100$$

Sendo:

$Q_{O_3 \text{ entrada}}$ = é a vazão de ozônio medida pelo rotâmetro

Q_{total} = é a vazão total na entrada do reator (diluição, COV e O₃).

3.3.3.2 Identificação de compostos intermediários oxigenados por CG-MS

A espectrometria de massas é uma técnica empregada para identificar compostos desconhecidos e também elucidar a estrutura e propriedades químicas das moléculas. De acordo com Albuquerque (2007) no espectrômetro os compostos da amostra são ionizados, utilizando uma fonte (filamento de Tungstênio) por impacto de elétrons que fragmentam os compostos, formando íons que são acelerados e separados de acordo com a relação massa/carga existente.

Assim, a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM ou CG-MS) foi utilizada para identificação dos compostos intermediários oxigenados, na saída do reator em fase gasosa. Os gases foram amostrados por uma seringa *gastight* 1000 μL .



Figura 35: Cromatógrafo gasoso com detector de massa acoplado (GC-MS), utilizado na identificação de compostos intermediários (Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP)

O sistema analítico é composto por um cromatógrafo gasoso (Modelo *Perkin Elmer AutoSystem XL*) dotado de um espectrômetro de massas (Modelo *Perkin Elmer TurboMass*). As condições do espectrômetro de massa foram:

- fonte de íons de impacto elétrico a 70 eV a temperatura de 200°C;
- temperatura da interface CG-MS a 150°C;
- modo de contagem de íons totais na faixa de 35 a 350 m/z.
- As análises de CG-MS foram feitas em triplicata.

Para melhor separação e identificação dos compostos adotou-se uma rampa única de temperatura na coluna cromatográfica com 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano (marca NST-05; dimensão 60m x 250 μ m), consistindo na seguinte programação conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Método de análise por cromatografia gasosa

Etapa	Taxa de Aquecimento (°C.min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de Espera (min)
Inicial	0	50	10
Passo 1	15	180	40

A biblioteca com espectros de massa é o *Mass Spectral Library* – NIST. Esta base de dados contém espectros de massa de mais de 100.000 compostos.

4. RESULTADOS

Esse capítulo aborda os resultados dos dois estudos de processos propostos, UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂, assim como um comparativo dos resultados de ambos processos experimentais.

Na sequência são apresentados os resultados da identificação dos compostos intermediários formados no reator em fase gasosa do processo UV/O₃ + UV/H₂O₂ e também os resultados do comportamento da interface para uma reação em fase líquida, baseando-se na existência de duas fases contínuas separadas por uma interface.

Uma das formas de apresentar os resultados da mineralização do tolueno nos experimentos propostos é em função do tempo espacial da reação.

Na oxidação do tolueno pelo processo foto-Fenton proposto por Tokumura *et al.* (2012), considerando um processo experimental em fase líquida semelhante com o reator em borbulhamento desta pesquisa, os mesmos atribuíram o resultado da mineralização em função do tempo de residência de 17 segundos (61%), ou seja, de acordo com os parâmetros do volume de trabalho (volume líquido no interior do reator) e vazão utilizada, 200 mL e 700 ml/min, respectivamente.

Deve-se levar em consideração que o tempo espacial é a medida mais adequada envolvendo reatores que operam em sistemas contínuos, com a entrada de alimentação e saída de produto. Portanto, o cálculo baseia-se no tempo necessário para processar um volume de alimentação (no caso, o volume de trabalho no interior do reator) pela vazão de trabalho.

Assim como os autores Tokumura *et al.* (2009) e Tokumura *et al.* (2012) descrevem que as reações são rápidas, e, portanto, as reações ocorrem no filme líquido, o tempo espacial não deveria considerar o volume líquido de trabalho e sim a área superficial das bolhas do gás tolueno em contato com o líquido.

Portanto, os resultados desta pesquisa expressam os valores da mineralização do tolueno em função de uma faixa de vazão de trabalho, sendo equivocado apresentar os dados em função do tempo espacial.

4.1 Resultados da Degradação do tolueno em um reator em fase líquida contendo a solução de H_2O_2 e iluminação UV.

Neste item são apresentados os resultados do processo UV/ H_2O_2 considerando as análises da degradação do tolueno experimentando:

- uma concentração constante do peróxido de hidrogênio durante todo o processo e a outra não constante, ou seja, neste há uma única alimentação de peróxido de hidrogênio no início do processo e a sua concentração não é mantida constante, devido ao seu consumo reacional;
- também são avaliadas as influências da variação da concentração do peróxido de hidrogênio e qual o volume líquido de peróxido de hidrogênio necessário no reator para degradação do tolueno, respectivamente;
- o efeito da concentração de entrada do tolueno é analisado para avaliar qual a faixa de concentração do composto é permissível para a faixa de vazão pré-estabelecida;
- finalmente, é determinado o tipo de reação neste processo.

4.1.1 Análise da degradação do tolueno (concentração de H_2O_2 constante)

Os resultados experimentais da degradação do tolueno pelo processo UV/ H_2O_2 foram realizados mantendo-se a concentração de H_2O_2 constante no reator, permanecendo, portanto, a concentração de 35% de peróxido de hidrogênio e um volume de trabalho de 1000 mL, avaliando diferentes faixas de vazões de alimentação no reator, conforme apresentado na Figura 36. Também foi avaliado a degradação do tolueno envolvendo somente a interação da solução de peróxido de hidrogênio com o tolueno, sem luz. Os dados do processo UV/ H_2O_2 foram coletados em triplicata para as vazões de 100 a 400 mL/min; o desvio padrão médio foi de 2,55% para 6,11%, em média 4,77%.

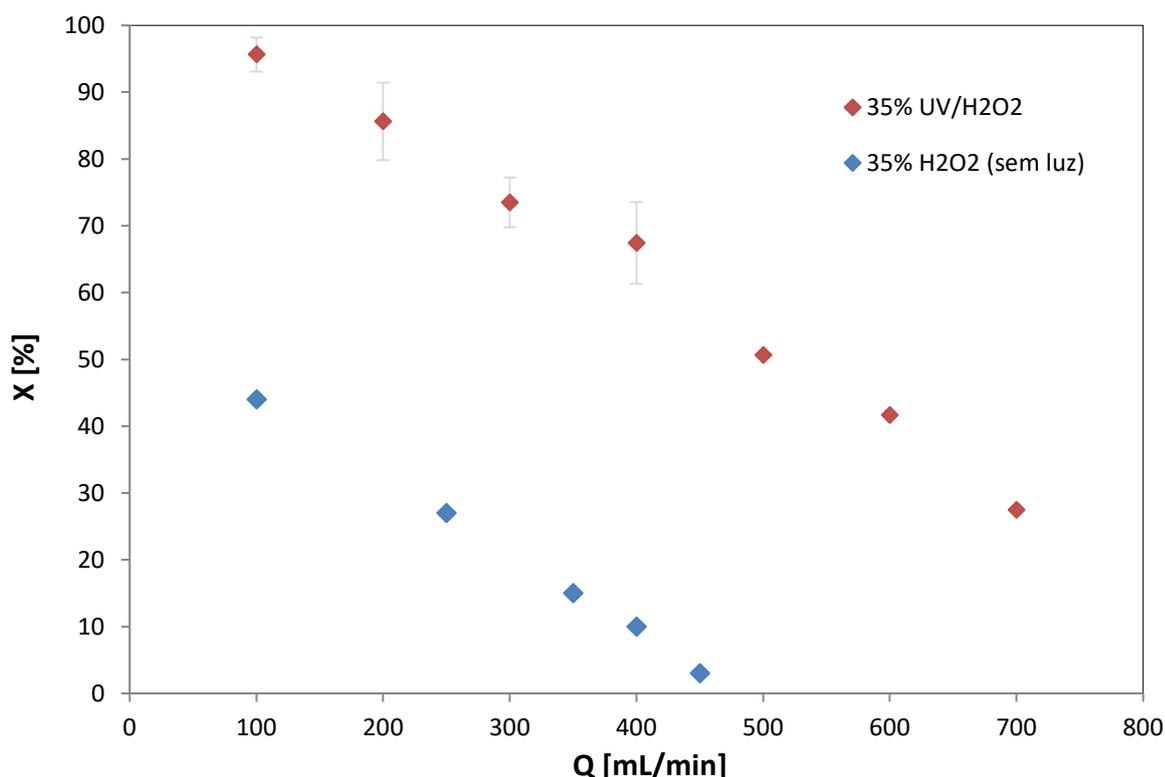


Figura 36: Degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 100-700 mL/min) em função da vazão mantendo a mesma concentração de H_2O_2 (35%; 1000 mL).

A degradação para o processo envolvendo a interação do tolueno com H_2O_2 (sem luz) foi baixa mesmo com a menor vazão, ou seja, com o alcance máximo de 44% para a vazão de 100 ml/min.

Na mineralização do tolueno pelo processo UV/ H_2O_2 as vazões de trabalho foram analisadas numa faixa entre 100 mL/min a 700 mL/min. A concentração de entrada foi mantida em 300 partes por milhão por volume (ppmv). Observou-se que houve o aumento da mineralização com a redução da vazão, obtendo-se o mínimo de 27,5% de mineralização para 700 mL/min e o máximo de 95,6% para 100 mL/min.

Todos os pontos experimentais foram realizados em condições ambientais de temperatura (27 °C). De acordo com a literatura a temperatura tem pouca influência sobre as velocidades de degradação dos poluentes em temperaturas acima das temperaturas ambientais (Alberici, 1996; Fujimoto *et al.*, 2017; Rocheto e Tomaz, 2015).

Aguardavam-se, aproximadamente, 30-60 minutos para cada vazão de trabalho para que o sistema alcançasse o estado estacionário. No estado estacionário as concentrações em qualquer zona do reator são independentes do tempo corrido, ou seja, permanecem constantes desde que o fluxo de H_2O_2 seja contínuo com a entrada da concentração fixa de tolueno.

4.1.2 Análise da degradação do tolueno (concentração de H_2O_2 não constante)

Como as reações baseadas nos processos UV/ H_2O_2 são fortemente dependentes da presença de radicais $\bullet\text{OH}$, a eficiência de remoção de tolueno é provavelmente afetada pela concentração de peróxido de hidrogênio (Handa *et al.*, 2012; Tokumura *et al.*, 2013; Tokumura *et al.* 2008; Tokumura *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2017). Assim, o experimento foi realizado introduzindo uma quantidade controlada de H_2O_2 (1000 mL de solução de H_2O_2 a 35%) no início do teste, essa quantidade não foi reposta ao longo do tempo. O tolueno foi inserido no processo por um fluxo contínuo (300 mL/min) com concentração inicial de 300 ppmv. O volume de trabalho foi fixado em 1000 mL. Os resultados obtidos são apresentados na figura abaixo (Figura 37) para a degradação do tolueno e concentração de H_2O_2 como função de tempo contínuo ao longo de 117 horas de experiência.

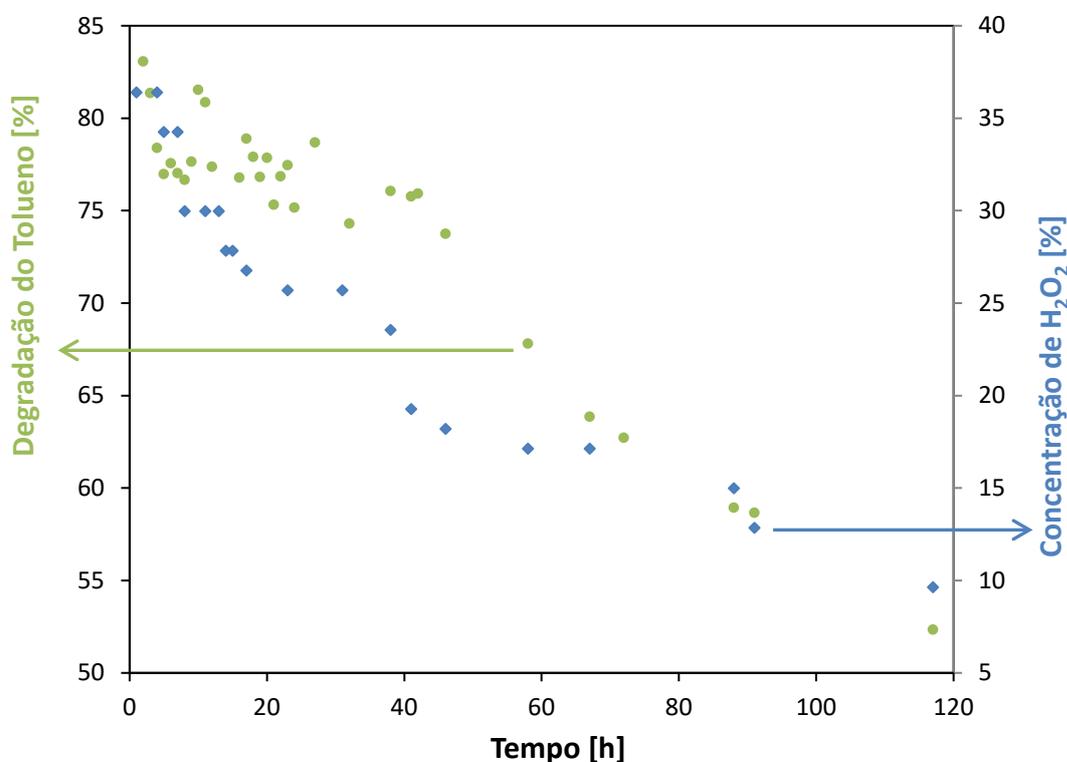


Figura 37: Degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 300 mL / min) e concentração de H_2O_2 (35%; 1000 mL) em função do tempo corrido.

Pelos resultados experimentais verificou-se que a mineralização do tolueno no reator foi de aproximadamente 77-80% em média pelo menos nas primeiras 10 horas de experiência e a concentração de H_2O_2 permaneceu em 35%; no entanto, com o passar do tempo, ambos os valores diminuíram. O H_2O_2 foi consumido na reação, o que significa que a redução da eficiência de remoção de tolueno em função do tempo poderia ser explicada pelo consumo de H_2O_2 na fotoreação.

Nos testes experimentais pelo processo UV/ H_2O_2 de Liu *et al.* (2017) a diminuição gradual da eficiência da remoção do tolueno para 32%-45% após 50 minutos pode ser explicado pela ausência de H_2O_2 (solução de 30%) que foi rapidamente consumido na reação.

Pelo processo foto-Fenton de Handa *et al.* (2012) a dosagem de H_2O_2 (solução de 30%) foi um fator primordial que afetou a geração dos radicais hidroxila. A concentração de H_2O_2 (não constante) diminuiu linearmente e a decomposição completa foi realizada em torno de 60 minutos. Após a decomposição quase completa de H_2O_2 as concentrações de saída do tolueno aumentaram acentuadamente. Como apresentado também por Tokumura (2008) depois que 75% da dose de H_2O_2 (solução de 30%) foi consumida em 100 minutos, a reação foto-Fenton diminuiu significativamente e finalmente cessou. A decomposição da maior parte do H_2O_2 causou a supressão da reação foto-Fenton e, em seguida, a desaceleração final da degradação do tolueno.

Os resultados experimentais apresentados concordam com os da literatura e enfatizam que uma geração contínua de radical $\bullet\text{OH}$ do H_2O_2 é relevante para a degradação de tolueno por UV/ H_2O_2 . Esses testes permitiram confirmar também que nas primeiras 10 horas há quantidade suficiente de $\bullet\text{OH}$ do H_2O_2 no reator, não havendo necessidade de fornecer um volume constante da dosagem de H_2O_2 nesse período; mas foi fundamental quantificar a cada hora a concentração de H_2O_2 .

4.1.3 Influência da concentração do H₂O₂

A influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do tolueno foi investigada para 300 ppmv de concentração inicial de COV (em média) com faixas de vazão de 100 a 400 mL/min e um volume de trabalho de 1000 mL conforme apresentado na Figura 38.

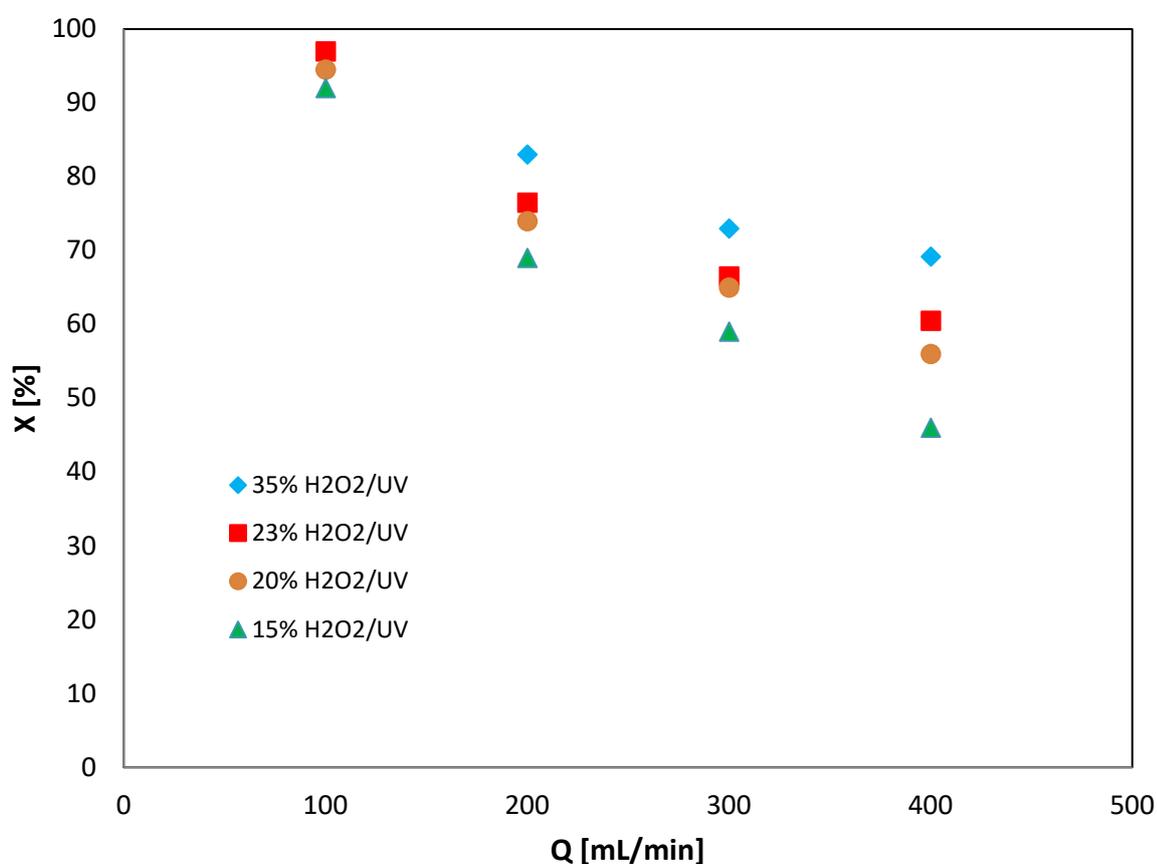


Figura 38: Influência da concentração de H₂O₂ na degradação do tolueno (C₀ = 300 ppmv; 100-400 mL/min) no sistema UV/H₂O₂

Houve uma preocupação de alcançar uma concentração ótima de peróxido de hidrogênio com o intuito de manter altas taxas de mineralização do tolueno, levando a uma possível economia por utilizar uma concentração menor que

a solução comercial, além de reduzir possíveis riscos de acidentes à saúde durante a operação.

Além disso, a análise do teste reduzindo a concentração do composto permitiu verificar se houve alguma influência na decomposição do peróxido de hidrogênio; uma das hipóteses levantadas por Polezi (2003) que afirmou que a maioria dos peróxidos de hidrogênio comercializados possuem quelantes ou sequestrantes, principalmente a base de fosfato que minimizam a decomposição do composto (POLEZI, 2003).

Ao comparar os quatro experimentos envolvendo as concentrações 15, 20, 23 e 35% de peróxido de hidrogênio para uma mesma vazão, por exemplo para $Q=100$ mL/min, os resultados pelo processo UV/H₂O₂ alcançaram 92, 94,5, 94,5 e 97% de degradação do tolueno, respectivamente, ou seja, foram resultados de mineralização bem próximos para as concentrações testadas. Porém, para uma vazão maior, como $Q=400$ mL/min, os resultados se realçam um do outro, alcançando 46, 56, 61 e 69% de degradação do tolueno para as concentrações 15, 20, 23 e 35% de peróxido de hidrogênio, respectivamente.

Isso permitiu confirmar que para baixas vazões os resultados de degradação são bem próximos e independem da concentração de H₂O₂ utilizada, mas, para vazões mais altas, que é comum para usos industriais, os resultados não são próximos, portanto, para alcançar uma taxa maior de mineralização é preferível, pelo processo UV/H₂O₂, trabalhar com a concentração acima de 23% que representa um desvio de aproximadamente 10% comparado com a concentração comercial de H₂O₂ de 35% na média das vazões de 200 a 400 mL/min.

Neste trabalho experimental o tolueno foi degradado pelas diferentes concentrações testadas, entretanto, há uma eficiência menor na degradação do tolueno ao aumentar a vazão em concentrações menores de H₂O₂ devido a menor disponibilidade de radicais hidroxilas provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio.

4.1.4 Influência do volume de trabalho do reator

A influência do volume de trabalho do reator na degradação do tolueno foi avaliada para 300 ppmv de concentração inicial de COV (em média) com faixas de vazão de 100 a 400 mL/min conforme apresentado na Figura 39. A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada nesse experimento foi de 23% de H_2O_2 , de acordo com os resultados do estudo da influência da concentração da solução líquida.

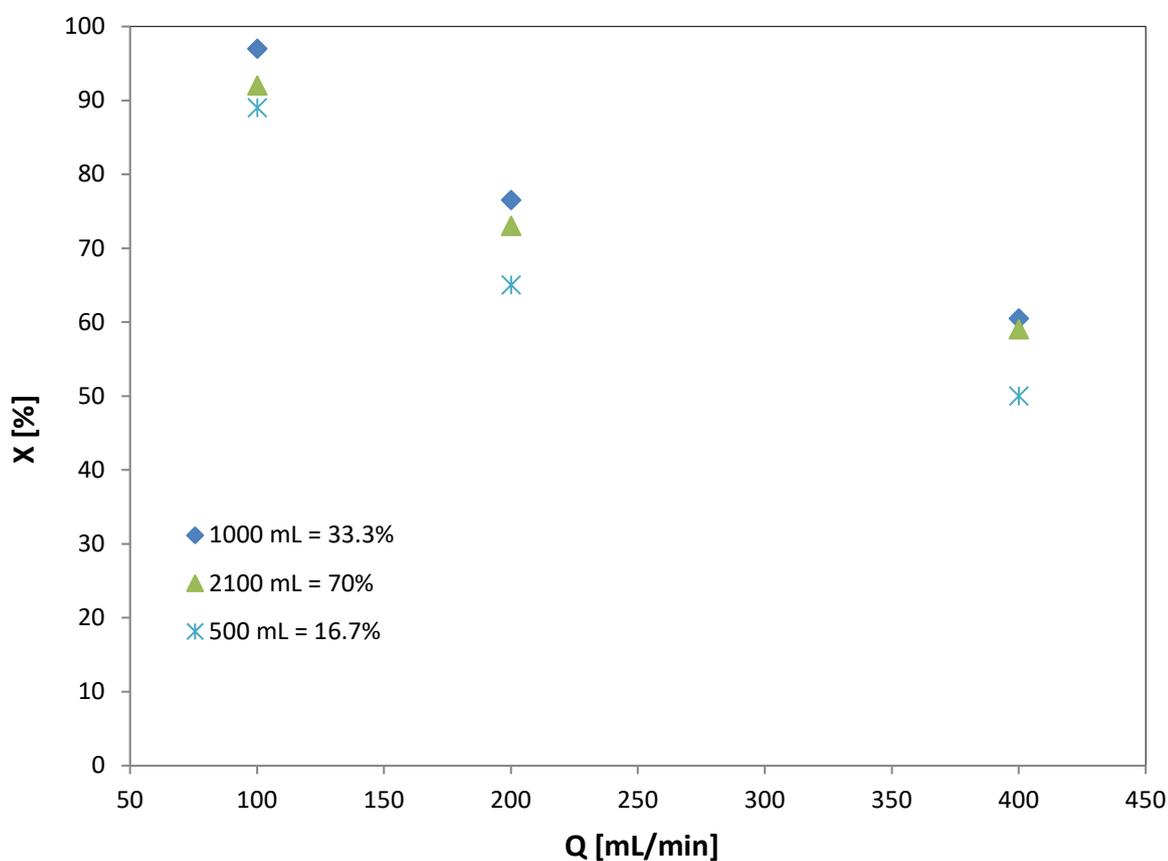


Figura 39: Degradação do tolueno pelo processo de UV/ H_2O_2 usando diferentes volumes de trabalho do reator ($C_0 = 300$ ppmv; 100-800 mL/min; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 23\%$)

A hipótese de uma maior proporção líquido/gás (L/G) no reator, ou seja, envolvendo uma maior proporção de líquido, pode favorecer um aumento da altura de ocupação das bolhas no sistema e, portanto, uma interação do composto gasoso com a fase líquida, é avaliado nesse experimento. O experimento foi realizado com 16,7%; 33,3% e 70% do volume total do reator preenchido com solução aquosa de H₂O₂ (solução de 23%). Diferentes vazões foram avaliadas mantendo a concentração inicial de tolueno a 300 ppmv.

Pode-se observar que para os três volumes avaliados tiveram o mesmo comportamento de degradação ao aumentar a vazão de trabalho, ou seja, atribuindo um valor fixo de vazão como $Q=200$ mL/min os resultados de degradação foram de 65, 76,5 e 73% para os volumes de 500, 1000 e 2100 mL de solução H₂O₂, respectivamente. Com a diminuição da vazão, os resultados para os volumes avaliados eram maiores. Estes resultados indicam que o volume de trabalho no reator proposto não é uma variável significativa para o processo estudado.

Este comportamento pode ser explicado pela hipótese de que as reações são rápidas e que ocorrem no filme líquido, independentemente da altura das bolhas quando há um aumento do volume de líquido.

Nos trabalhos avaliados envolvendo reatores de borbulhamento pelos processos de degradação (SEKIGUCHI *et al.* 2010; HANDA *et al.*, 2012; TOKUMURA *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2017) não houve experimentos com diferentes volumes de trabalho. Em sua maioria, os volumes de trabalho eram fixos, sendo considerado que somente o contato entre o gás com espécies ativas na interface das bolhas eram suficientes para ocorrer a oxidação do poluente.

4.1.5 Influência da concentração de entrada do tolueno

A influência da concentração de entrada do tolueno foi analisada pelo processo UV/H₂O₂ numa faixa entre 100 e 1800 ppmv, com a vazão pré-estabelecido constante de 300 ml/min e com uma solução de 35% de peróxido de hidrogênio conforme apresentado na Figura 40.

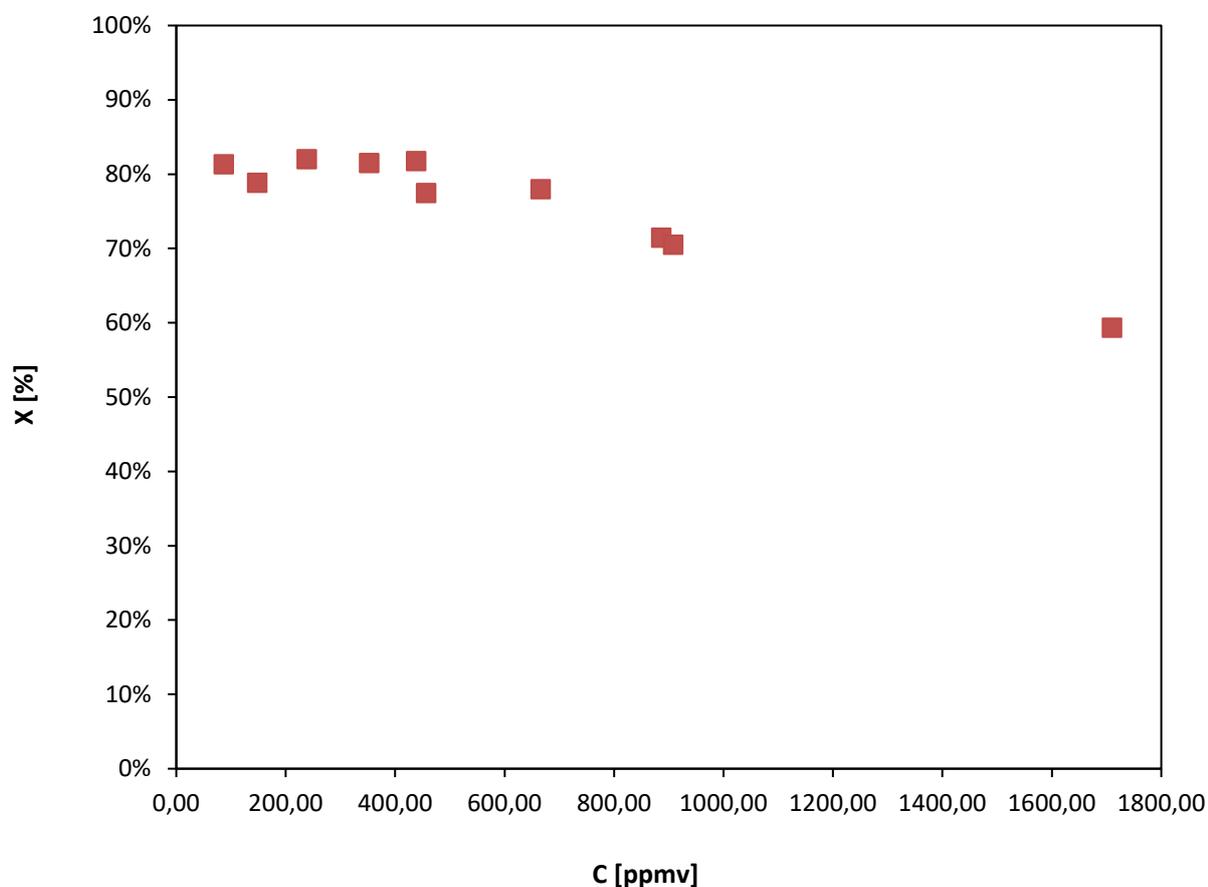


Figura 40: Influência da concentração de entrada do tolueno (Q=300 ml/min) e concentração de H₂O₂ (35%; 1000 mL)

Verificou-se pelos resultados experimentais que para baixas concentrações a conversão não depende da concentração inicial do CAV. Entretanto, a partir de 700 ppmv, há uma influência da concentração nos resultados da degradação do tolueno, ou seja, acima de 700 ppmv as conversões são menores.

Nos experimentos de Alberici (1996) e Fujimoto (2014) para baixas concentrações a conversão não depende da concentração inicial do composto orgânico volátil.

Durante o processo de degradação do tolueno na interface das bolhas num reator de 600 mL em fase líquida proposto por Sekiguchi *et al.* (2010), os autores estudaram os efeitos da concentração de entrada do tolueno para dois valores, 0,25 ppm e 5,0 ppm, considerado baixas e elevadas, conforme os autores. Sob condições do uso da lâmpada de comprimento de onda de 365 nm, a degradação do composto para concentração inicial de 0,25 ppm foi de 79%, maior quando comparado com a concentração inicial de 5,0 ppm (X=53%). Nesta situação, os autores justificam que o composto possivelmente entra em contato com as espécies ativas de menor concentração de tolueno.

No experimento comparativo com o uso da lâmpada de comprimento de onda de 254 nm, não houve diferença nos resultados de degradação para as concentrações avaliadas (X= 77% e 75% para 0,25 e 5,0 ppm, respectivamente) e, portanto, a quantidade de espécies ativas é suficiente para ocorrer a reação em ambas concentrações. Esses resultados mostram que a reação na interface das bolhas na fase líquida depende fortemente da probabilidade do composto gasoso entrar em contato com as espécies ativas (SEKIGUCHI *et al.*, 2010).

Portanto, no experimento em questão, em baixas concentrações (até 700 ppmv) há disponibilidade de radicais hidroxilas para ocorrer a reação, porém, haverá limitação das espécies ativas quando as concentrações de entrada forem acima de 700 ppmv.

4.2 Resultados da Degradação do tolueno com a combinação dos reatores em fase gasosa contendo ozônio e iluminação UV; e em fase líquida contendo a solução de H₂O₂ e iluminação UV.

Neste item são apresentados os resultados do processo combinado UV/O₃ + UV/H₂O₂ considerando:

- as análises da degradação do tolueno com a concentração constante do peróxido de hidrogênio durante todo o processo;
- a análise da degradação do tolueno para diferentes concentrações de ozônio a fim de determinar qual a concentração necessária de ozônio para o processo;
- a análise da degradação do tolueno no reator em fase gasosa, ou seja, pelo processo UV/O₃;
- também são avaliadas as influências da variação da concentração do peróxido de hidrogênio e o volume líquido de peróxido de hidrogênio necessário no reator para degradação do tolueno, respectivamente;
- o efeito da umidade na corrente de entrada do reator UV/O₃ é analisada para confirmar a sua necessidade no processo de formação dos radicais hidroxilas para degradação do CAV.
- finalmente, é identificado os compostos intermediários formados durante a etapa da pré-oxidação do CAV (UV/O₃).

4.2.1 Análise da degradação do Tolueno para diferentes concentrações de O₃

Neste processo combinado (UV/O₃ + UV/H₂O₂), o objetivo do uso do reator em fase gasosa com UV/O₃ é permitir a formação de compostos intermediários parcialmente oxidados que apresentam maior solubilidade em solução aquosa para favorecer as reações que acontecem no reator de borbulhamento, contendo peróxido de hidrogênio. Sendo assim, foi importante avaliar qual a concentração de ozônio necessária nesta primeira etapa do processo.

A melhoria do desempenho do processo fotocatalítico de Huang e Li (2011) envolvendo o ozônio na degradação do tolueno foi avaliada pelos processos UV/O₃, UV/TiO₂, O₃/TiO₂ e UV/O₃/TiO₂. Os autores trabalharam com uma concentração de ozônio de 370 ppmv. Os resultados de degradação do tolueno foram superiores a 80% de conversão.

Assim, testou-se várias concentrações de ozônio no primeiro reator envolvendo UV/O₃ para encontrar a concentração necessária que foi utilizada para os experimentos da degradação do tolueno pelo processo combinado UV/O₃ + UV/H₂O₂.

O fluxo contínuo do tolueno no processo foi de 300 mL/min e concentração inicial de 200 ppmv. Os resultados obtidos são apresentados na figura a seguir (Figura 41) para a degradação do tolueno em função das faixas de concentrações de ozônio previamente calculadas.

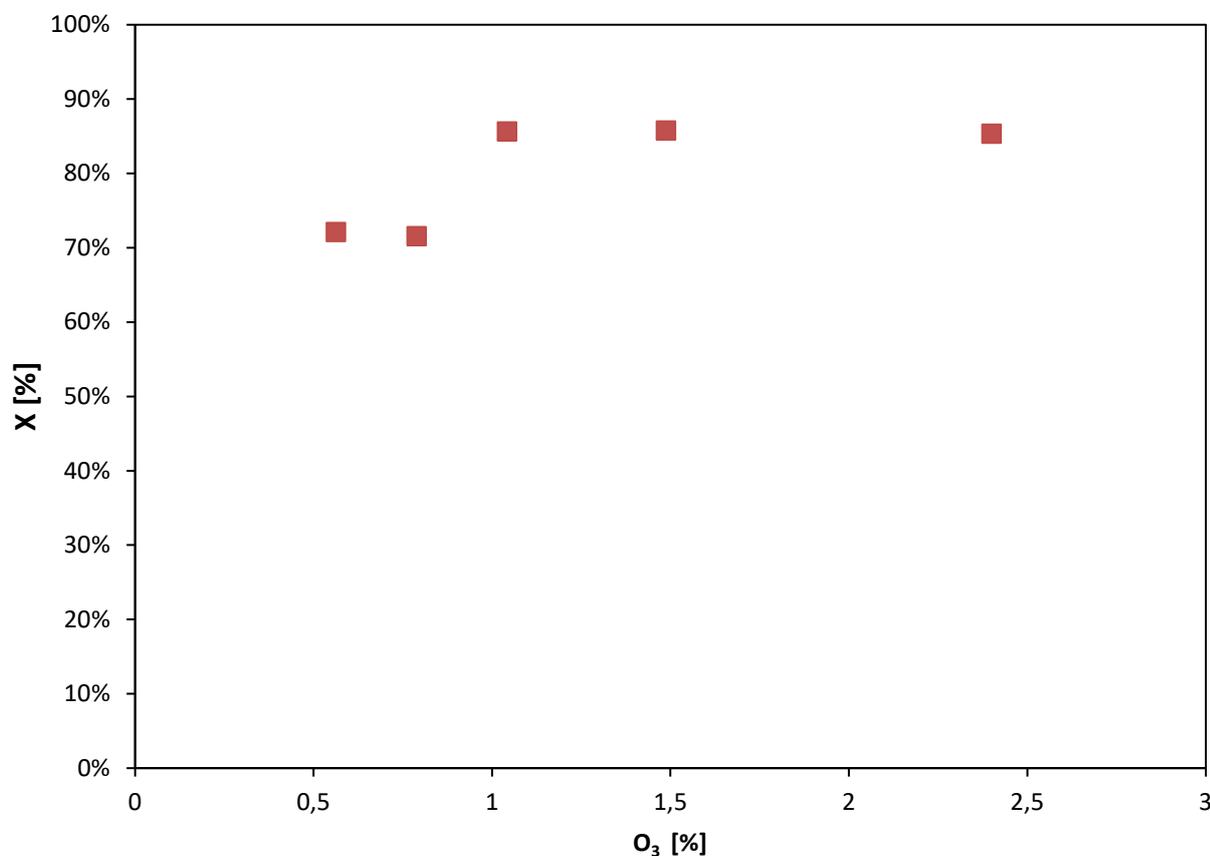


Figura 41: Influência da concentração de ozônio ($C_0 = 200$ ppmv; $Q=300$ ml/min) pelo processo combinado

Pode-se observar na Figura 41 que para uma concentração de 0,56 e 0,78% de ozônio a degradação do tolueno foi de 72%, enquanto que para concentrações acima de 1,0% os resultados da degradação se mantêm constantes em 85-86% de mineralização do tolueno pelo processo UV/O₃ + UV/H₂O₂. Desta forma optou-se por trabalhar com concentrações de ozônio de 1%, já que acima desse valor os resultados seriam os mesmos ($Q=300$ ml/min; $C=200$ ppmv) e não haveria excesso na geração de ozônio.

4.2.2 Análise da degradação do Tolueno no reator em fase gasosa

Os resultados experimentais da degradação do tolueno no primeiro reator tubular do processo combinado foram realizados mantendo-se uma concentração constante de ozônio de 1% e 200 ppmv de tolueno na entrada do reator. Os dados foram coletados para as vazões de 200, 400, 600 e 800 mL/min e apresentados na Figura 42.

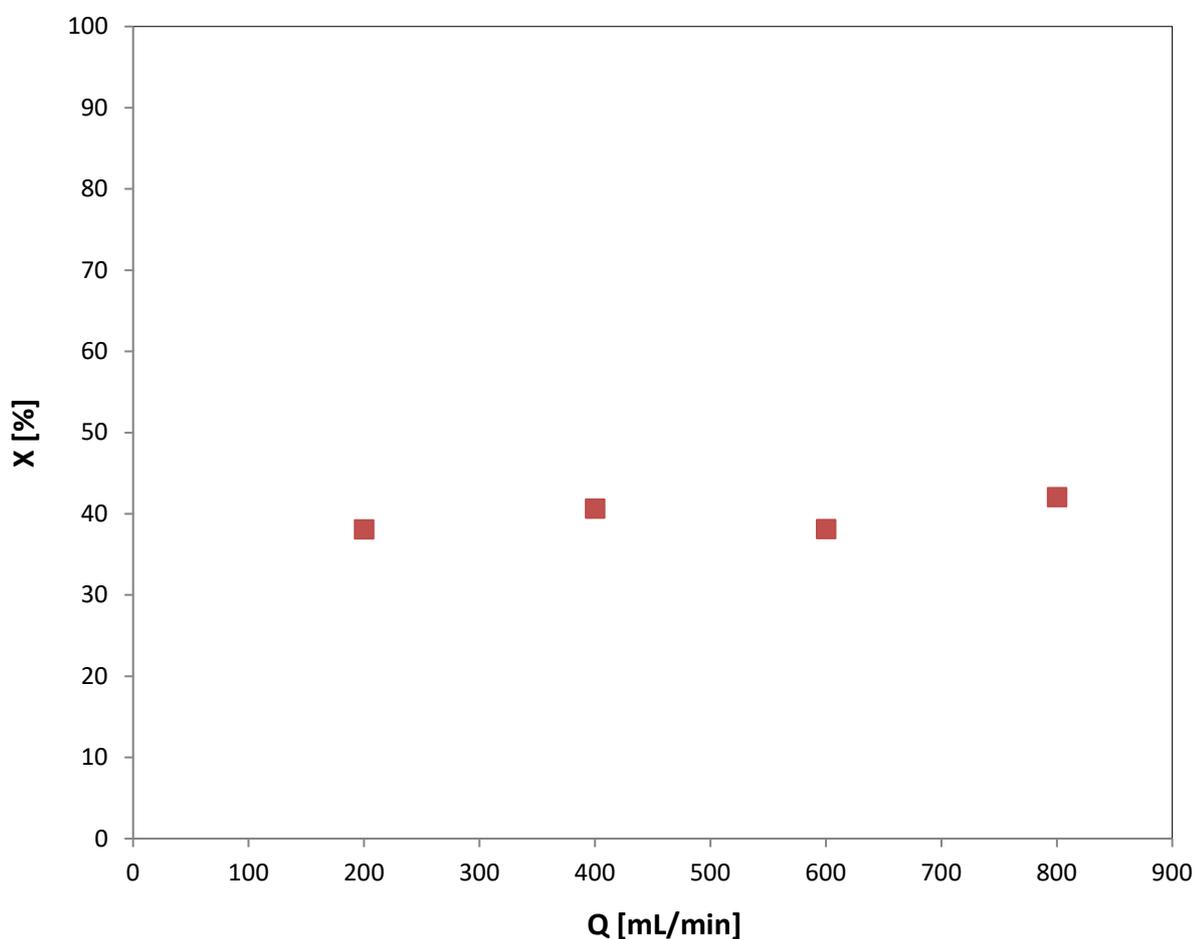


Figura 42: Degradação do tolueno ($C_0 = 200$ ppmv; 200-800 mL/min) em função da vazão no reator em fase gasosa; UV/O₃ (1% de ozônio).

Aguardavam-se, aproximadamente, 30-60 minutos para a alterar a vazão do processo e coletar os próximos dados quantitativos.

Nesta primeira etapa do processo combinado, os resultados de degradação do tolueno para as vazões de 200, 400, 600 e 800 mL/min são praticamente constantes, na ordem de 42%, 38%, 41% e 38% de mineralização do composto, respectivamente.

Esse comportamento apresentado mostra que os resultados são constantes ao longo das vazões avaliadas no primeiro reator do processo combinado (UV/O₃) e a mineralização do tolueno nesta primeira etapa reacional é de 40%, faltando 60% a serem degradados na segunda etapa do processo (fase líquida). Vale lembrar que no trabalho desenvolvido por Huang e Ye (2009) os autores comparam vários processos de oxidação do tolueno utilizando ozônio e afirma que 40% do tolueno foi decomposto pelo processo UV/O₃.

4.2.3 Análise da degradação do Tolueno (concentração de H₂O₂ constante)

Os resultados experimentais da degradação do tolueno pelo processo UV/O₃ + UV/H₂O₂ foram realizados mantendo-se um fluxo de concentração de H₂O₂ constante no reator em fase líquida, permanecendo, portanto, a concentração de 35% de peróxido de hidrogênio e um volume de trabalho de 1000 mL, avaliando diferentes faixas de vazões conforme apresentado na Figura 43. Todos os dados foram coletados em triplicata; o desvio padrão médio foi de 0,60% para 6,1%, em média 3,28%.

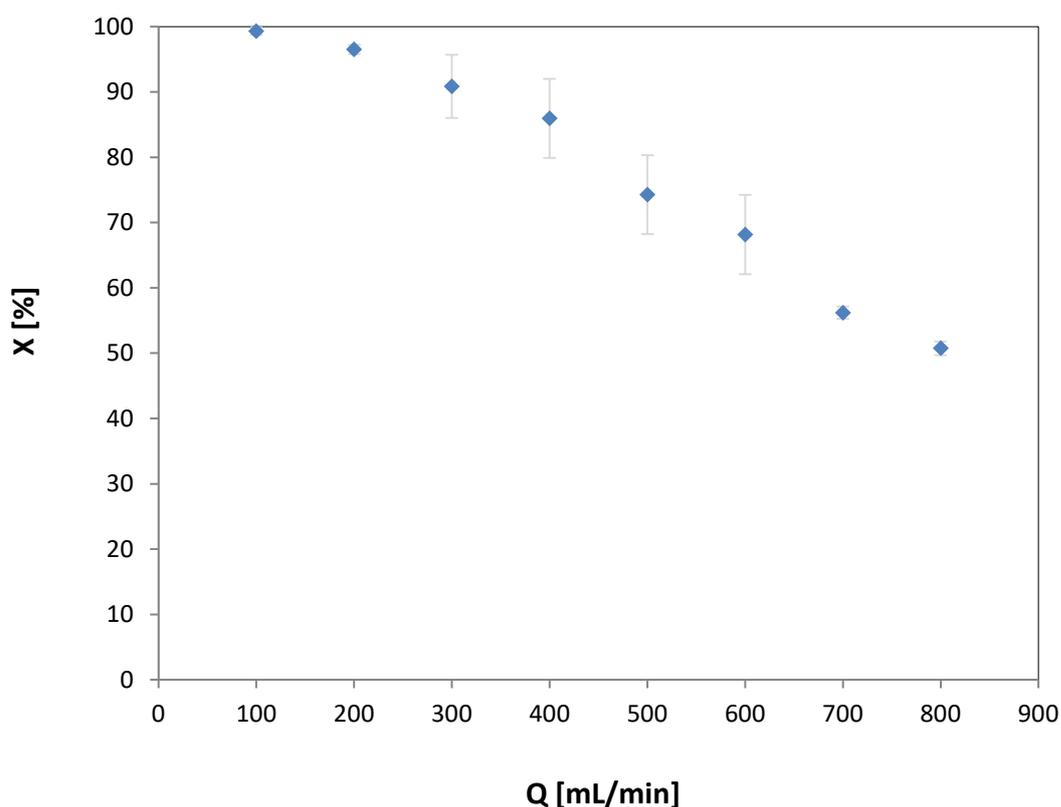


Figura 43: Degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 100-800 mL/min) em função da vazão mantendo a mesma concentração de H₂O₂ (35%; 1000 mL).

Na mineralização do tolueno pelo processo UV/O₃ + UV/H₂O₂ as vazões de trabalho foram analisadas numa faixa entre 100 mL/min a 800 mL/min. A concentração de entrada foi mantida em 300 partes por milhão por volume (ppmv). Observou-se que houve o aumento da mineralização com a redução da vazão, obtendo-se o mínimo de 55,9% de mineralização do tolueno para 800 mL/min e o máximo de 99,9% para a vazão de 100 mL/min.

Neste processo combinado, no qual é inserido o reator de fotozonólise (UV/O₃) com concentração de 1% de ozônio, todos os pontos experimentais foram realizados em condições ambientais de temperatura (27°C).

Percebeu-se que os resultados da concentração de saída em cada ponto experimental diminuía rapidamente no primeiro minuto de experimento e atingia-se o estado estacionário, concluindo, desta forma, que este comportamento se configura em reações rápidas.

4.2.4 Influência da concentração de H₂O₂

A influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do tolueno foi investigada para 300 ppmv de concentração inicial de COV (em média) com faixas de vazão de 200 a 700 mL/min; um volume de trabalho no reator da fase líquida de 1000 mL e no reator de fase gasosa de 2100 mL. Os resultados são apresentados na Figura 44.

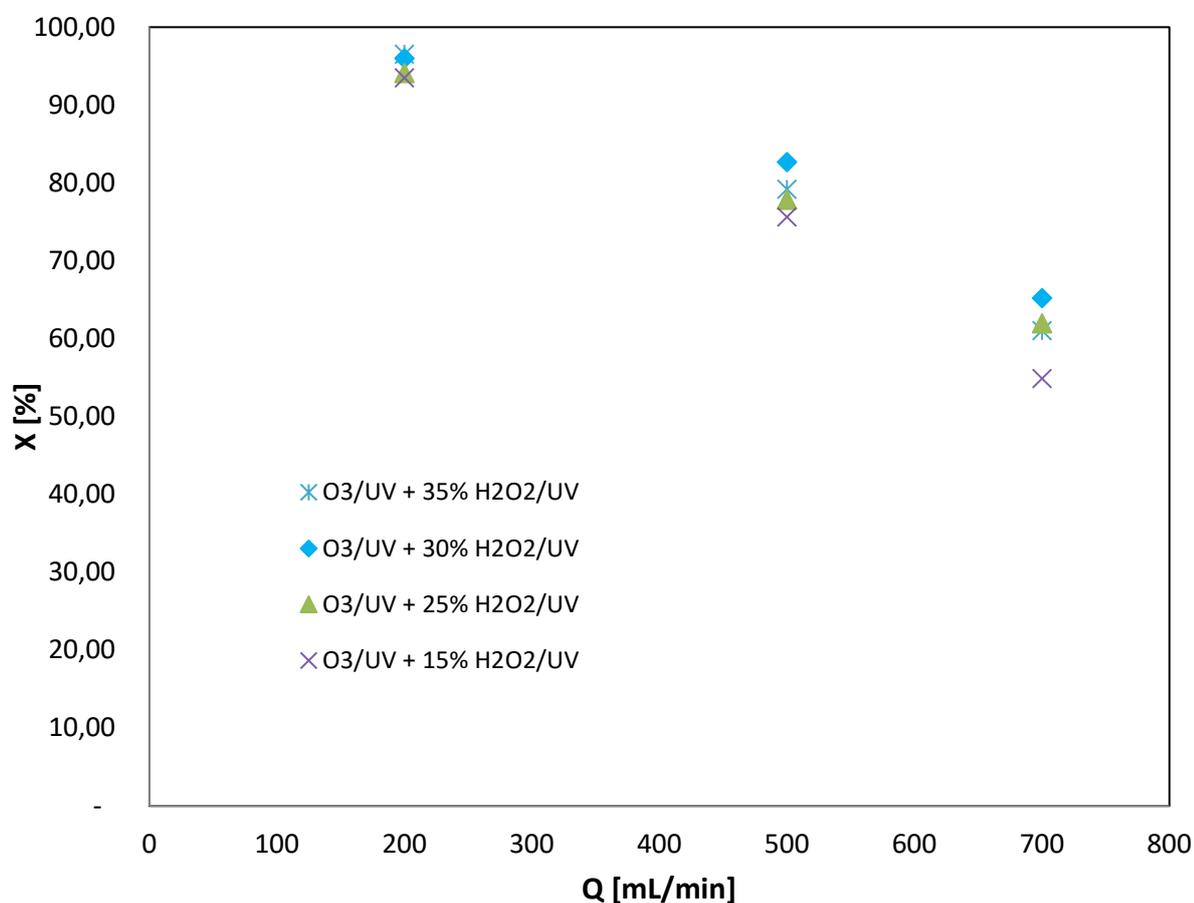


Figura 44: Influência da concentração de H₂O₂ na degradação do tolueno pelo processo de UV/O₃ + UV/H₂O₂ (C₀ = 300 ppmv; 200-700 mL/min; CH₂O₂ = 15%-35%).

Ao comparar os quatro experimentos envolvendo as concentrações 15, 25, 30 e 35% de peróxido de hidrogênio para uma mesma vazão, por exemplo para

Q=200 mL/min, o processo UV/O₃ + UV/H₂O₂ alcançou 96, 97, 97 e 98% de degradação do tolueno, respectivamente, ou seja, alcançaram resultados de mineralização bem próximos para as concentrações testadas. Porém, para uma vazão maior, como a máxima vazão testada Q=700 mL/min, os resultados alcançam 51, 61, 65 e 61% de degradação do tolueno para as concentrações 15, 25, 30 e 35% de peróxido de hidrogênio, respectivamente.

Esses resultados permitem avaliar que para concentração acima de 25% da solução de peróxido de hidrogênio os resultados são muito próximos, não havendo diferença significativa se optar pelo uso da concentração de 25, 30 ou 35% de peróxido de hidrogênio. Porém, esses resultados diferem do valor encontrado para a concentração de 15% de H₂O₂ que ficou com um desvio de, aproximadamente, 11% do valor da média dos três resultados para a vazão maior (700 mL/min) nas concentrações de 25, 30 e 35% de H₂O₂.

Portanto, para o processo combinado UV/O₃ + UV/H₂O₂ é suficiente trabalhar com a concentração de 25% de H₂O₂, visto que para as concentrações de 25, 30 e 35% de H₂O₂ os resultados são próximos. Com isso, é possível obter uma economia de material ao utilizar uma concentração menor que a concentração comercial (35%), possibilitando também diminuir os possíveis riscos de acidentes à saúde durante a operação.

Essa redução do uso da concentração de peróxido de hidrogênio para a degradação do tolueno permitiu avaliar que há disponibilidade suficiente de radicais hidroxila provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio a partir de 25% de sua concentração, porém, abaixo de 25% a eficiência da degradação do tolueno diminui, comprometendo a disponibilidade de radicais hidroxilas.

Essa melhoria alcançada de reduzir a concentração de peróxido de hidrogênio comparado com a solução comercial se deve à pré-oxidação pelo processo UV/O₃ que degrada 40% do tolueno previamente e, por isso, restam 60% para serem degradados no reator em fase líquida exigindo menos radicais hidroxila para completar a reação de oxidação.

4.2.5 Influência dos volumes de trabalho do reator

A influência do volume de trabalho do reator na degradação do tolueno foi avaliada para 300 ppmv de concentração inicial de COV (em média) com faixas de vazão de 100 a 800 mL/min e com solução de 35% de peróxido de hidrogênio.

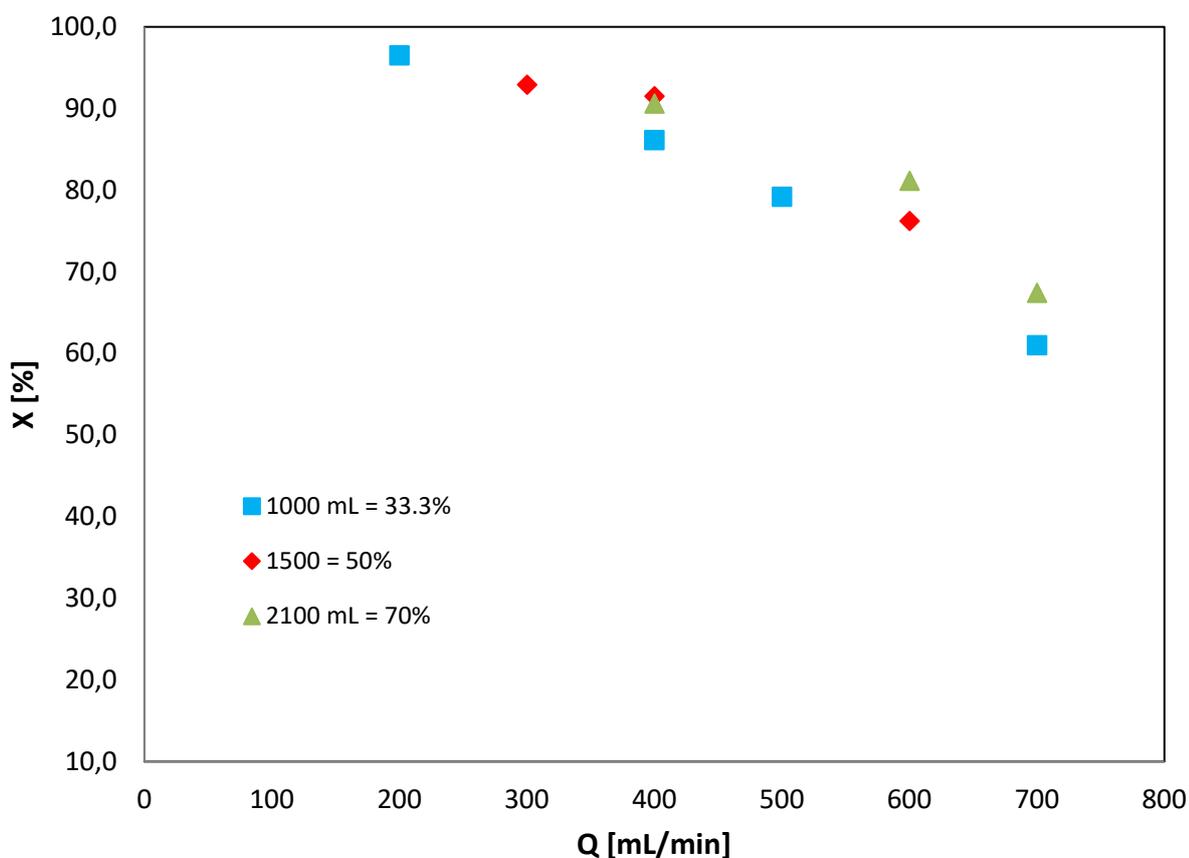


Figura 45: Degradação do tolueno pelo processo de UV/O₃ + UV/H₂O₂ usando diferentes volumes de trabalho do reator (C₀ = 300 ppmv; 400-800 mL/min; CH₂O₂ = 35%).

Neste experimento é avaliado a hipótese de que uma maior proporção líquido/gás (L/G) no reator pode favorecer um aumento da altura de ocupação das bolhas no sistema e, possivelmente, a interação do composto gasoso com a fase líquida. O experimento foi realizado com 33,3%; 50% e 70% do volume total do

reator preenchido com solução aquosa de H_2O_2 (solução de 35%). Diferentes vazões foram avaliadas mantendo a concentração inicial de tolueno a 300 ppmv.

Pode-se observar que os três volumes avaliados tiveram comportamentos próximos de degradação ao aumentar a vazão de trabalho, ou seja, atribuindo como exemplo um valor fixo de vazão de $Q=400$ mL/min os resultados de degradação foram de 86, 91 e 90% para os volumes de 1000, 1500 e 2100 mL de solução H_2O_2 , respectivamente. Com a diminuição da vazão, os resultados para os volumes avaliados são maiores. Estes resultados indicam que o volume de trabalho no reator proposto não é uma variável significativa para o processo estudado.

A justificativa do comportamento dos resultados para diferentes volumes serem próximos é o fato das reações serem rápidas e ocorrerem no filme líquido, não há necessidade de aumentar a altura da ocupação das bolhas no sistema, por isso, a eficiência do processo é a mesma independente da altura das bolhas nos volumes de líquido avaliados.

Como observado anteriormente para o processo UV/ H_2O_2 nos trabalhos avaliados envolvendo reatores de borbulhamento os autores pesquisam os processos de degradação com volumes de trabalho fixos, sem abordarem estudos que contemplem as alturas de ocupação das bolhas no sistema (SEKIGUCHI *et al.* 2010; HANDA *et al.*, 2012; TOKUMURA *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2017).

4.2.6 Influência da Umidade no reator UV/O₃

No sistema envolvendo irradiação UV e ozônio (UV/O₃) os radicais hidroxilas (•OH) são produzidos favorecendo a degradação do composto orgânico. Na presença de umidade no meio reacional o ozônio absorve radiação ultravioleta gerando átomos de oxigênio que em contato com a água (umidade) geram os radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação. Os resultados das concentrações de umidade na corrente de entrada do reator foram coletadas e são apresentadas na tabela abaixo (Tabela 7).

Tabela 7: Valores da umidade relativa percentual na corrente de entrada do reator UV/O₃

Vazão (mL/min)	Umidade relativa percentual (%)
200	85,28
300	85,29
400	87,32
500	88,02
600	88,66
700	88,79
800	88,81

No experimento em questão, o ar atmosférico tratado passa por um sistema de borbulhamento de água líquida gerando uma corrente de ar umidificado com faixas de vazão de 200 a 800 mL/min. Os resultados experimentais da degradação do tolueno pelo processo UV/O₃ apresentados na tabela foram avaliados para 300 ppmv de concentração inicial de COV (em média) com faixas de vazão de 200 a 800 mL/min. A umidade relativa percentual foi entre 85,25 a 88,81% na corrente de entrada.

Em processos envolvendo catalisador o excesso de umidade no sistema pode prejudicar o desempenho da fotocatalise devido à competição entre moléculas

de água e o composto orgânico pelos sítios ativos da superfície do catalisador (Fujimoto, 2014).

No processo do reator UV/O₃ altos níveis de umidade não impactam no processo de degradação, visto que não há atividade catalítica, portanto, o desempenho da geração dos radicais hidroxilas provenientes do ozônio não é prejudicada, mantendo-se a degradação estimada de 40% do tolueno, conforme apresentado no item 4.2.2.

4.3 Comparação dos resultados da Degradação do tolueno dos sistemas: UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂.

Neste item é apresentada a comparação dos resultados da degradação do tolueno pelos sistemas UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂, considerando as análises da degradação do tolueno com a concentração constante do peróxido de hidrogênio durante todo o processo; a influência da umidade no primeiro reator do processo UV/O₃ + UV/H₂O₂, assim como o uso do degradador após essa etapa.

Também são avaliados as influências das concentrações do peróxido de hidrogênio e o volume líquido de peróxido de hidrogênio necessário no reator para degradação do tolueno, respectivamente.

4.3.1 Análise da degradação do tolueno para ambos processos considerando concentração de H_2O_2 constante

A comparação dos resultados experimentais da degradação do tolueno pelos processos avaliados UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 é apresentada a seguir na Figura 46, considerando que em ambos os casos manteve-se a mesma concentração de H_2O_2 no reator em fase líquida, permanecendo, portanto, a concentração de 35% de peróxido de hidrogênio; o fluxo constante de O_3 de 1% no reator em fase gasosa; e análise em faixas de vazões de 100 a 700 mL/min. Também é apresentado na Figura 46 a degradação do tolueno pelo processo envolvendo somente a interação da solução de peróxido de hidrogênio com o tolueno, sem luz.

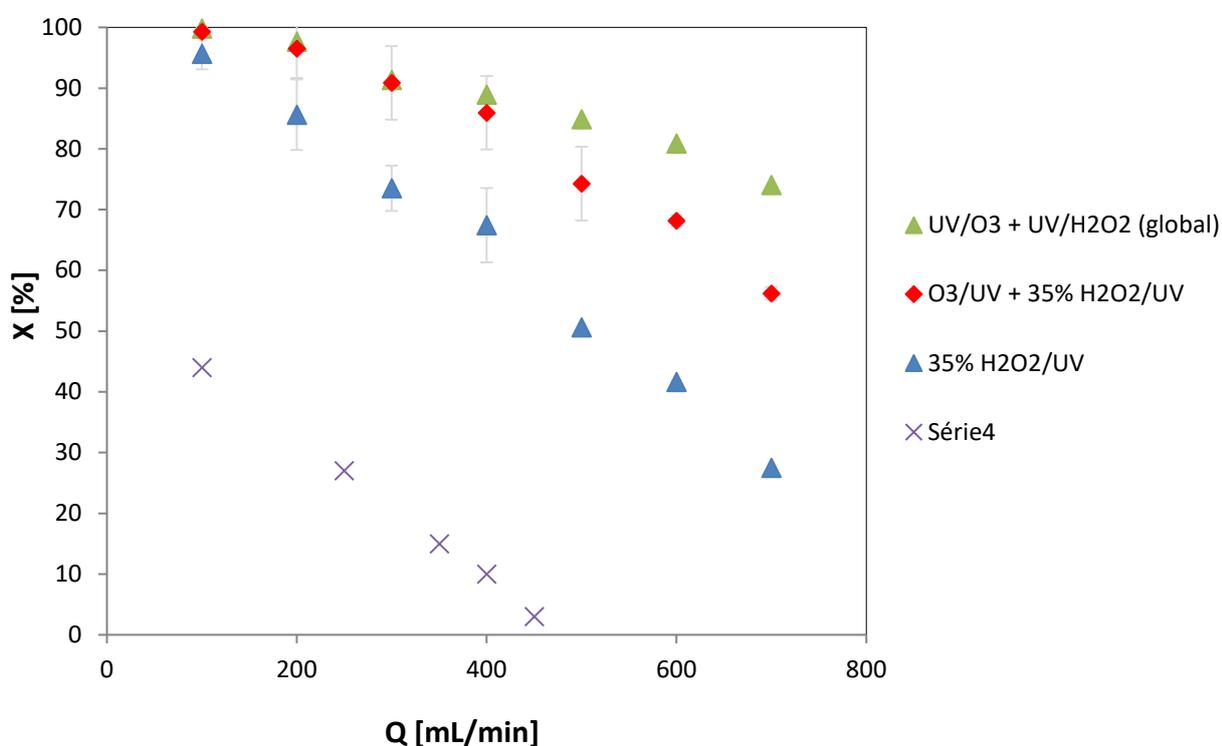


Figura 46: Comparação da degradação do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv) em função da vazão (100-700 mL/min) para os sistemas UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 +UV/ H_2O_2 .

Portanto, com base nos dados testados da degradação do tolueno com o peróxido de hidrogênio sem luz pode-se concluir que as conversões de oxidação desta etapa foram muito baixas (alcance máximo de 44%), sugerindo a necessidade do estudo das etapas com a interação de luz, ou seja, dos processos envolvendo UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂.

Ao comparar os dois processos experimentais desta pesquisa para degradação do tolueno gasoso, pode-se afirmar que ambos alcançaram resultados de mineralização bem próximos de 99,9% para a vazão de 100 mL/min. Porém, o diferencial dos processos ocorre nas vazões mais elevadas, como por exemplo, para a vazão de 700 mL/min são alcançados 27,5% de mineralização para o processo UV/H₂O₂, enquanto que para o processo combinado (UV/O₃ + UV/H₂O₂) atingem 56,2% de mineralização, ou seja, mais que o dobro da mineralização.

Para vazões maiores o tempo de contato do gás com as espécies ativas na interface das bolhas é menor, e, portanto, se considerarmos que a reação é rápida, nessa máxima vazão trabalhada (700 mL/min) 56,2% do composto já teriam sido degradados. Por outro lado, ao diminuirmos a vazão, aumenta-se o tempo de contato da reação atingindo 99,9% da mineralização do tolueno para o processo UV/O₃ + UV/H₂O₂ e 95,6% para o processo UV/H₂O₂.

Foi avaliado também a conversão do sistema considerando a concentração de entrada do tolueno antes do reator UV/O₃ e a concentração de saída do tolueno após o reator UV/H₂O₂, demonstrado no gráfico anterior como conversão global. Se adotarmos a mesma vazão de 700 mL/min na conversão global atinge-se 74,06%.

Assim, observou-se que ambos processos avaliados atingem quase a conversão total esperada, porém, ao trabalhar com vazões maiores, como por exemplo em 700 mL/min, o processo combinado (UV/O₃ + UV/H₂O₂) é uma alternativa mais interessante obtendo-se 56,2% de degradação, comparado com 27,5% de degradação pelo processo UV/H₂O₂.

4.3.2 Análise da influência da Umidade e do ozônio no reator UV/H₂O₂

Analisou-se também a influência do uso ou não da umidade no reator em fase gasosa (UV/O₃) e a influência do uso ou não do ozônio no reator em fase líquida (UV/H₂O₂). Os resultados experimentais da degradação do tolueno pelos processos avaliados UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂ são apresentados a seguir.

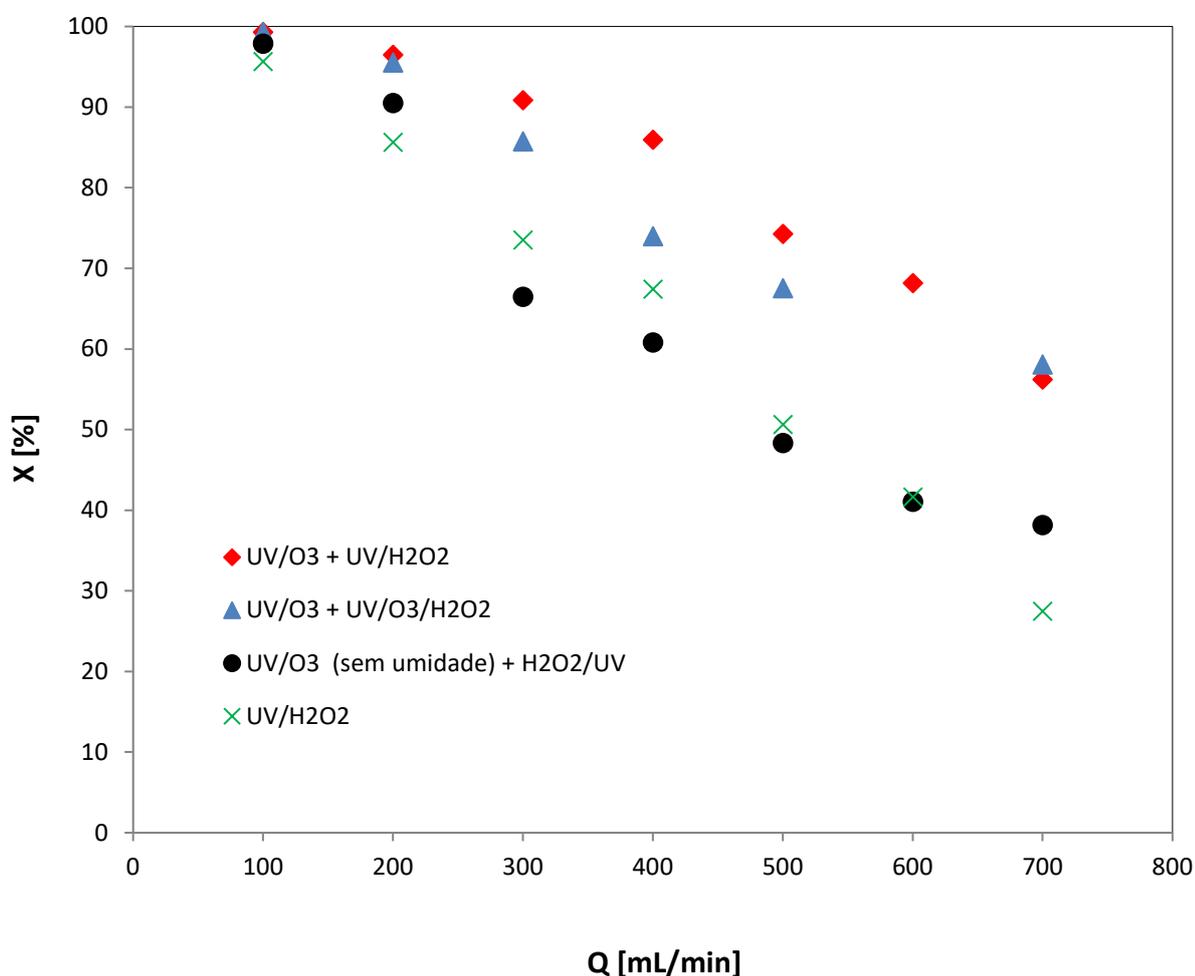


Figura 47: Influência da umidade e do ozônio na remoção do tolueno ($C_0 = 300$ ppmv; 100-800 mL/min) em função da vazão em fluxo de concentração de H₂O₂ constante (35%; 1000 mL) para os sistemas UV/H₂O₂ e UV/O₃+UV/H₂O₂.

Pelos resultados experimentais apresentados na Figura 47 verificou-se o comportamento dos processos que foram avaliados anteriormente, sendo UV/H₂O₂ com mínima de 27,5% de mineralização e máxima de 95,6% de mineralização para 700 e 100 mL/min, respectivamente; e UV/O₃ + UV/H₂O₂ com mínima de 56,2% de mineralização e máxima de 99,9% de mineralização para 700 e 100 mL/min, respectivamente.

Experimentou-se remover o borbulhador de umidade no reator em fase gasosa do processo combinado para analisar os resultados da degradação do tolueno sem umidade, sendo os pontos apresentados como UV/O₃ (sem umidade) + UV/H₂O₂. Os resultados foram semelhantes ao processo UV/H₂O₂, ou seja, sem o borbulhador de umidade no processo combinado possivelmente a geração dos radicais hidroxilas devem ser insuficientes para a oxidação parcial do tolueno.

Outro experimento avaliado foi a remoção do degradador de ozônio após o reator em fase gasosa do processo combinado. Esse degradador de ozônio foi projetado nesta pesquisa para remover todo o ozônio da corrente antes do reator UV/H₂O₂ para não haver interferência no processo em fase líquida. Portanto, nessa fase de comparação o degradador foi removido e os pontos característicos são denominados como UV/O₃ + UV/O₃/H₂O₂.

Comparando as curvas dos processos UV/O₃ + UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/O₃/H₂O₂ verificou-se que os resultados experimentais são muito próximos, com mineralização máxima de tolueno de 99,9 e 99,5% e mínima de 56,2 e 58,1% para os testes com e sem o degradador, respectivamente. Isso demonstrou que o uso ou não do degradador não interfere no processo em fase líquida, visto que há disponibilidade suficiente de radicais hidroxila provenientes do peróxido de hidrogênio na fase líquida para degradar os compostos intermediários oxigenados provenientes do primeiro reator e, portanto, com o ozônio na fase líquida (com peróxido de hidrogênio) provavelmente geram mais radicais hidroxilas que ficariam em excesso no meio reacional.

De acordo com Glaze *et al.* (1987) a decomposição do ozônio no processo combinado com peróxido de hidrogênio na presença de luz UV é iniciado

por H_2O_2 . Os radicais $\bullet\text{OH}$ que reagem rapidamente com substâncias orgânicas são produzidos a partir da reação de O_3 e H_2O_2 . Nesse sistema envolvendo esses reagentes (sob irradiação) há vários mecanismos envolvidos, conforme proposto por Arslan *et al.* (2016) que contribuem com o aumento da geração de radicais hidroxilas na fase líquida.

Vale lembrar também que a concentração utilizada de ozônio no reator em fase gasosa não é alta, ou seja, concentrações de ozônio de 1% foram suficientes para degradar 40% do tolueno nesta primeira etapa reacional. Portanto, todo o ozônio foi aproveitado no processo UV/ O_3 e haveria pouco ozônio remanescente que contribuiria para o reator em fase líquida. Essa hipótese não deve ser descartada pois as curvas do processo combinado com e sem o degradador se assemelham. Nessas condições, a disponibilidade de radicais hidroxila seria somente proveniente do reagente H_2O_2 na presença de luz UV.

4.3.3 Análise das concentrações do peróxido de hidrogênio para ambos processos

A comparação dos resultados experimentais da degradação do tolueno avaliando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio são apresentados a seguir na Figura 48 para os processos avaliados UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂. Ambos os casos manteve-se um fluxo de concentração de H₂O₂ constante no reator em fase líquida e análise em faixas de vazões de 100 a 700 mL/min.

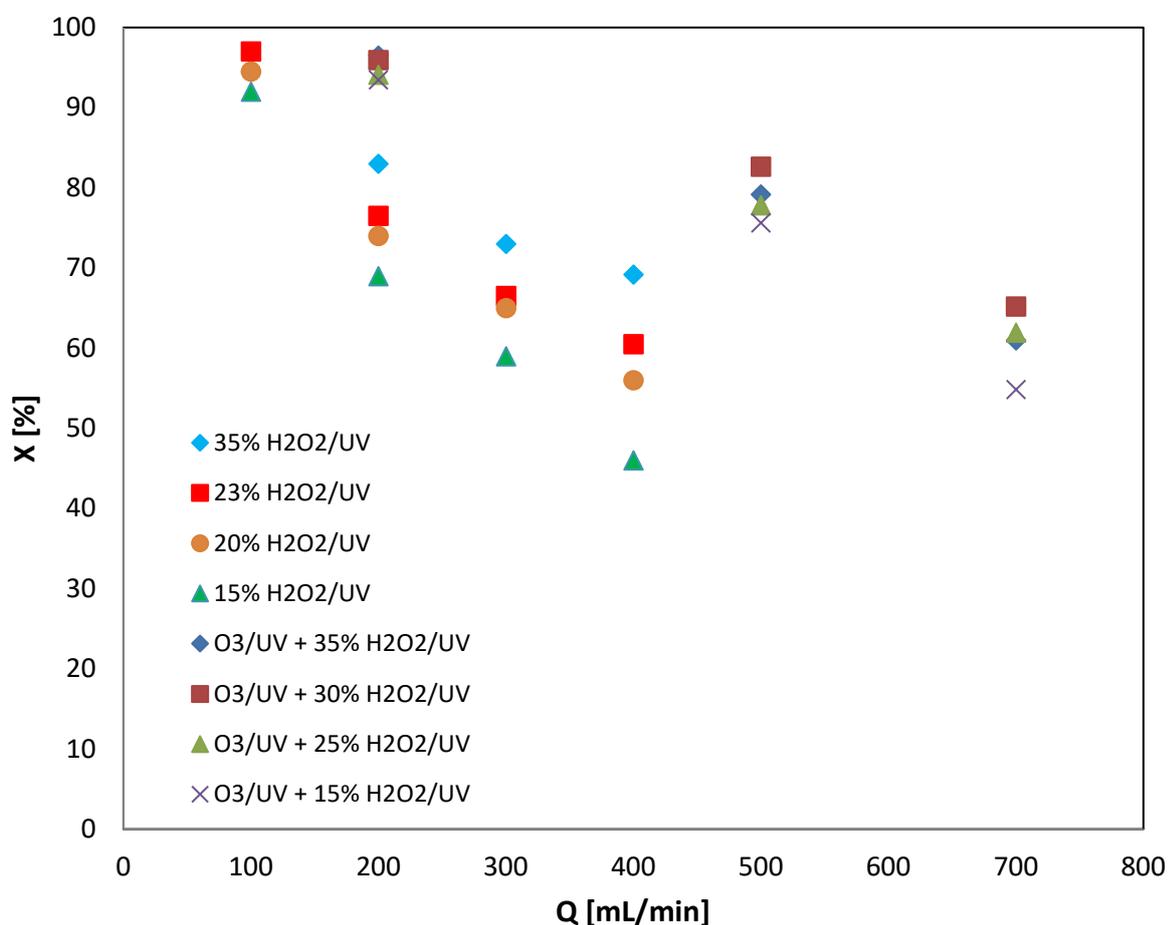


Figura 48: Comparação da influência da concentração de H₂O₂ na degradação do tolueno pelos processos UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂ (C₀ = 300 ppmv; 100-700 mL/min; CH₂O₂ = 15%-35%).

Pelos resultados de degradação do tolueno no processo UV/O₃ + UV/H₂O₂ pode-se confirmar que para as concentrações de 15, 25, 30 e 35% as conversões do tolueno são próximas entre si, com pouca distinção da concentração de 15%, conforme previamente avaliado e, portanto, pode-se afirmar que ao trabalhar com as concentrações de 20, 25 e 30% os resultados são quase os mesmos podendo optar-se pelo uso da menor concentração por questões de segurança e custo.

Ao contrário do processo UV/H₂O₂, pelas curvas obtidas para a degradação do tolueno percebe-se que há influência nos resultados ao utilizar as concentrações abaixo de 20%, confirmando que os maiores conversões são apresentados para as concentrações de 35 e 23% de H₂O₂.

Comparando ambos processos avaliados, verificou-se que não há influência significativa para concentrações menores que 35% da solução de H₂O₂ para o processo UV/O₃ + UV/H₂O₂, com recomendações de se utilizar concentrações acima de 15% da solução de H₂O₂. No caso do processo em fase líquida, UV/H₂O₂, recomenda-se trabalhar com concentrações acima de 20% da solução de H₂O₂ para que se alcance os resultados próximos à concentração comercial de 35%.

Se considerarmos o mesmo valor de degradação do tolueno, como por exemplo, 55-56% da Figura 48, é necessária uma concentração de peróxido de hidrogênio de 20% e 15% para os processos UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂, respectivamente.

4.3.4 Análise do volume líquido de peróxido de hidrogênio no reator em fase líquida para ambos processos

A comparação dos resultados experimentais da degradação do tolueno avaliando diferentes volumes de peróxido de hidrogênio são apresentados a seguir para os processos avaliados UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂. Ambos os casos manteve-se um fluxo de concentração de H₂O₂ constante no reator em fase líquida e análise na vazão de 400 mL/min.

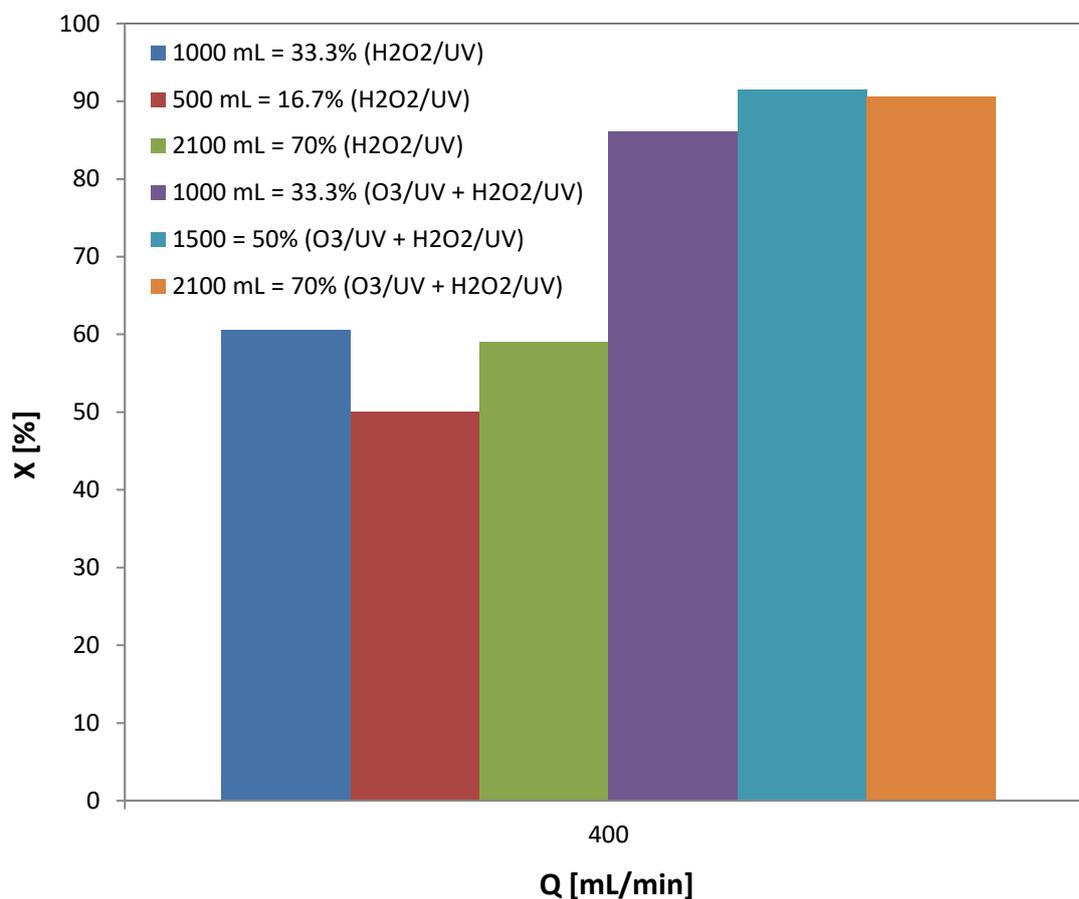


Figura 49: Comparação da influência do volume de H₂O₂ na degradação do tolueno pelos processos UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂ (C₀ = 300 ppmv; 400 mL/min).

Comparando-se os resultados da degradação do tolueno para ambos processos avaliados, UV/H₂O₂ e UV/O₃ + UV/H₂O₂, verifica-se que não houve uma influência significativa ao aumentar o volume de trabalho no reator em fase líquida, ou seja, o aumento da altura de ocupação das bolhas no sistema não interferiu para aumentar a interação do composto gasoso com a fase líquida.

4.4 Determinação do tipo de reação

Do ponto de vista fenomenológico, o processo de operação do reator na fase líquida (UV/H₂O₂) é representado pela teoria de duplo filme, admitindo que a reação ocorre na interface gás-líquido.

Admitindo-se uma reação instantânea, com alta concentração de B (conforme apresentado no item 2.5.2.1), tem-se os seguintes dados experimentais:

CaO	Ca	P [Pa]	Pa0 = Ca0*P	Pa=Ca*P	(Pa0/Pa) - 1	τ (min)
0,0001183	0,0000674	100000,00	11,83	6,74	0,76	1,70
0,0002101	0,0000459	100000,00	21,01	4,59	3,58	2,62
0,0002709	0,0000316	100000,00	27,09	3,16	7,57	3,33
0,0004627	0,0000221	100000,00	46,27	2,21	19,97	5,00
0,0005757	0,0000110	100000,00	57,57	1,10	51,13	10,00

Considerando a taxa de reação para a reação instantânea e um reator mistura no processo trabalho, temos que:

$$P \times k_{Ag} \times \tau = \frac{P_{Ao}}{P_A} - 1$$

Baseado nessa equação foi possível testar se a reação é instantânea construindo-se uma curva de $\frac{P_{Ao}}{P_A} - 1$ versus τ , conforme apresentado Figura 50.

O coeficiente angular indica o valor do coeficiente de transferência de massa no filme gasoso (K_{Ag}).

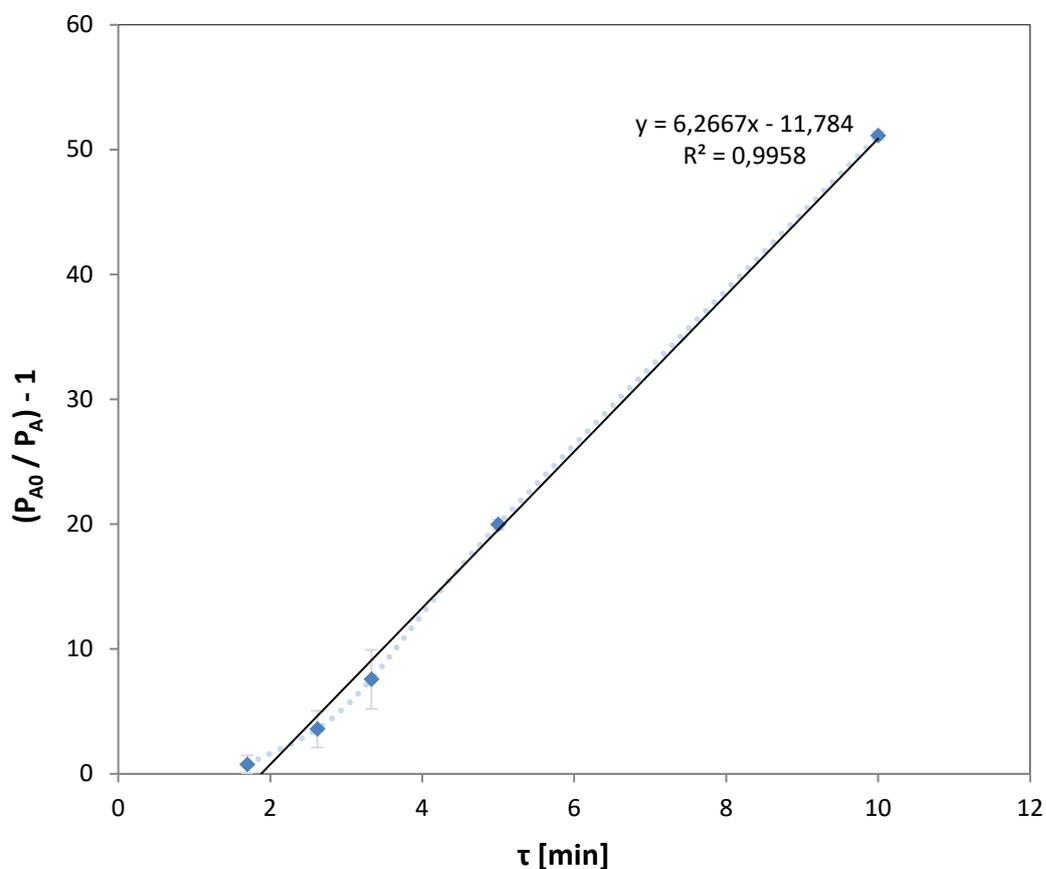


Figura 50: Curva da reação instantânea, com alta concentração de B

É possível observar pela equação da reação instantânea (Caso B) que os dados experimentais tiveram um comportamento linear, ajustando-se na reta com R^2 de 0,9958. O coeficiente angular foi de 6,2667 que indica o valor do coeficiente de transferência de massa no filme gasoso (K_{Ag}).

Na hipótese de uma reação rápida com concentração de B elevada, os ajustes dos dados experimentais são os mesmos da reação instantânea com concentração de B elevada, diferindo somente do coeficiente angular da reta. Portanto, para este caso, tem-se a seguinte função:

$$\tau = \frac{P_{A0} - P_A}{P \times P_A} \left(\frac{1}{k_{Ag} \times a} + \frac{H_a}{a \times \sqrt{D_a k C_B}} \right)$$

O termo $\left(\frac{1}{k_{Ag} \times a} + \frac{H_a}{a \times \sqrt{D_a k C_B}} \right)$ é o coeficiente angular da reta (β).

Entretanto, somente o coeficiente C_B é conhecido e os demais coeficientes k_{Ag}, H_a, D_a, k e a não são conhecidos. Por isso, para determinar se a reação é rápida, o coeficiente angular encontrado deve ser proporcional ao inverso da raiz quadrada de C_B para as diversas concentrações estudadas, como 10, 20, 23 e 35% da concentração de H_2O_2 , conforme:

$$\beta = \left(\frac{1}{k_{Ag} \times a} + \frac{H_a}{a \times \sqrt{D_a k C_B}} \right), \text{ ou seja, } \beta \propto \frac{1}{\sqrt{C_B}}$$

Os dados encontrados foram:

H2O2 [%]	β (coef angular)	$1/\sqrt{C_B}$
15,00	1,43	0,26
20,00	2,74	0,22
23,00	3,97	0,21
35,00	4,44	0,17

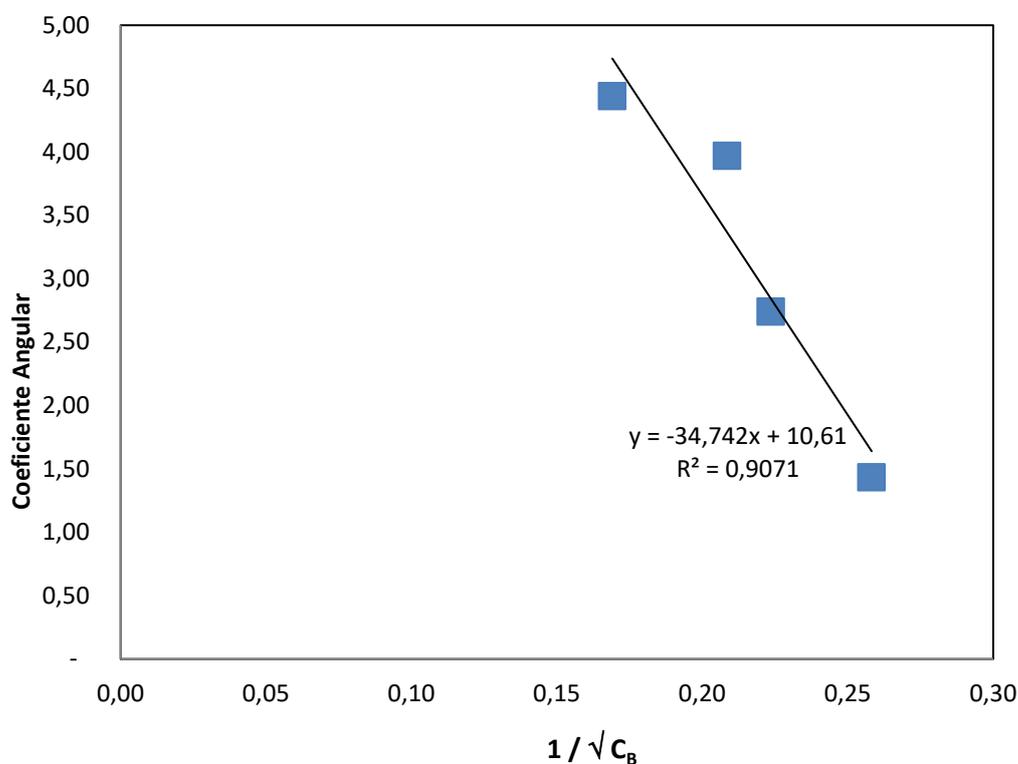


Figura 51: Curva da proporcionalidade do Coeficiente Angular da reta para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio com o inverso da raiz quadrada da concentração de peróxido de hidrogênio

Os dados experimentais para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio estudadas tiveram seus coeficientes angulares proporcionais ao inverso da raiz quadrada da concentração de peróxido hidrogênio. Isso significa que há uma correspondência dos valores e que o coeficiente angular da reta (β) avaliado possui significância para o processo, como o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa (K_{Ag}) e o transporte do composto dentro do filme que ocorre devido à difusão molecular (D_a).

Portanto, podemos concluir a hipótese de uma reação rápida com concentração de B (peróxido de hidrogênio) constante e elevada em todo o filme, conseqüentemente, taxa de pseudoprimeira ordem em relação ao componente A, conforme ilustrado na figura abaixo.

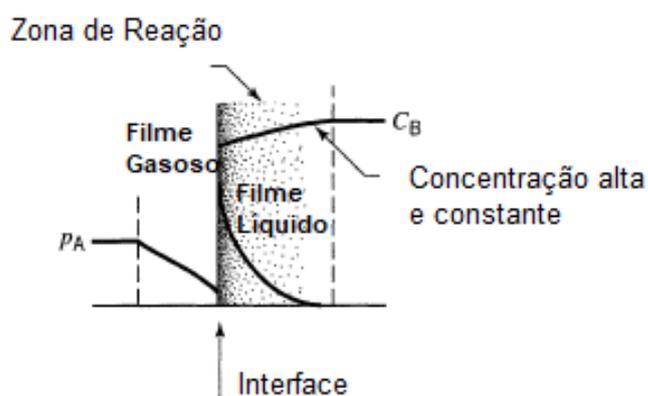


Figura 52: Localização da reação no filme líquido para uma reação rápida de alta concentração de B, conseqüentemente, taxa de pseudoprimeira ordem em relação ao componente A.

Fonte: Levenspiel (2000) adaptado.

4.5 Identificação dos compostos intermediários

Neste capítulo foi identificado os compostos intermediários formados no reator UV/O₃ (processo UV/O₃ + UV/H₂O₂) de acordo com a hipótese de que o ozônio é capaz de oxidar o tolueno e romper a estrutura em fragmentos aromáticos, conforme mecanismo de reação da oxidação de aromáticos proposto por Carter (1990).

Primeiramente, foi realizado uma análise da identificação do tolueno no reator antes da reação, apenas com o pico do tolueno. O cromatograma obtido antes da reação é apresentado abaixo.

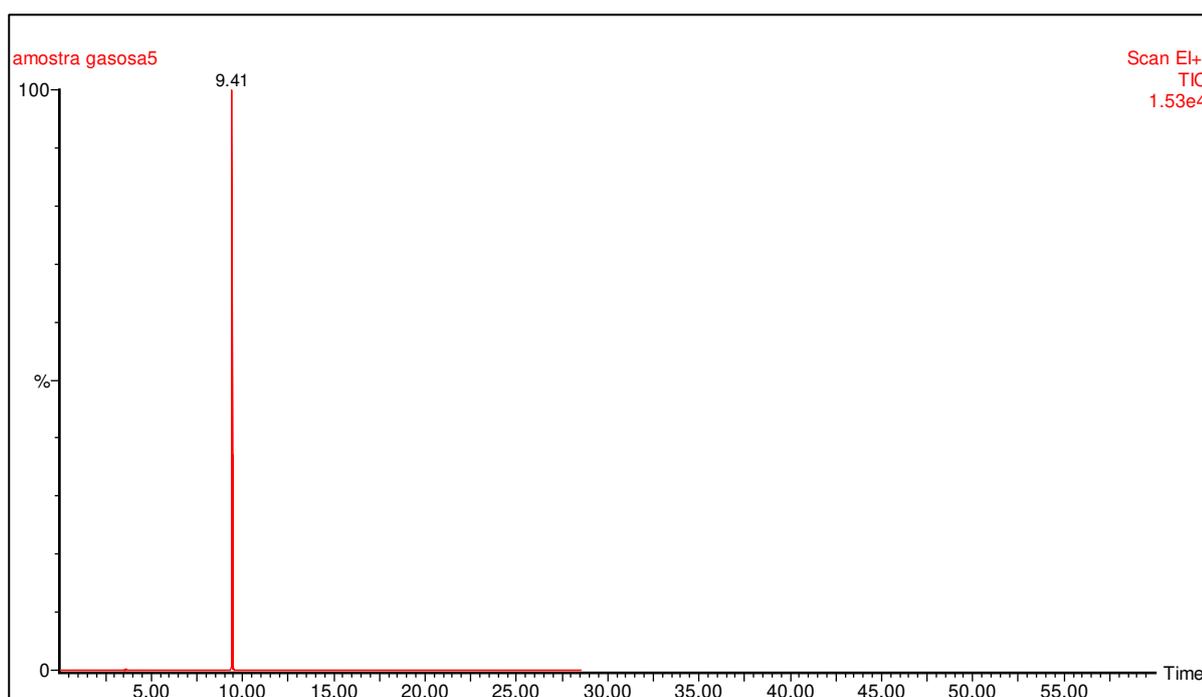


Figura 53: Cromatograma obtidos para oxidação do tolueno, antes da reação; C_{tolueno}=100 ppm

Pode-se verificar um pico mais acentuado no tempo de retenção de aproximadamente 9,4 minutos. Através da similaridade dos espectros, o sistema confirmou a presença do pico do tolueno.

Em seguida, foi realizada a análise da identificação dos compostos intermediários do tolueno obtidos na reação com o ozônio, na presença de luz (UV/O₃).

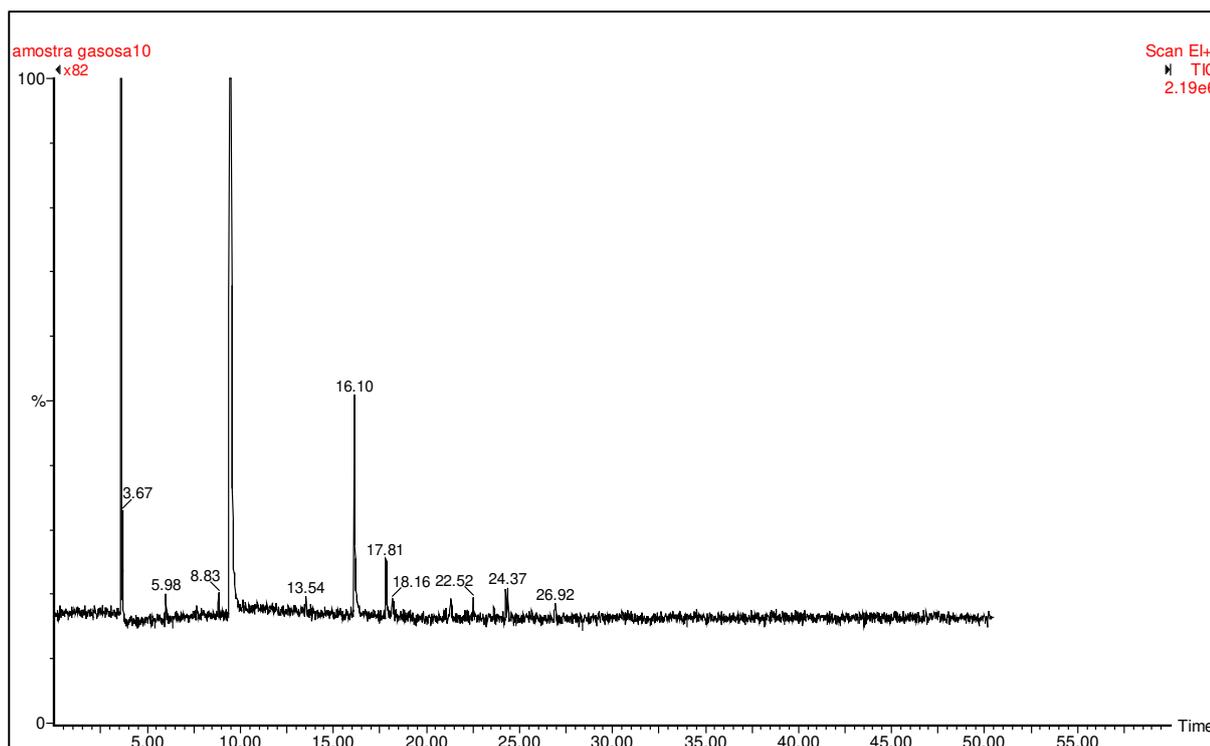
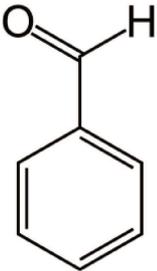
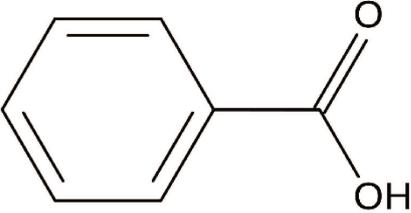
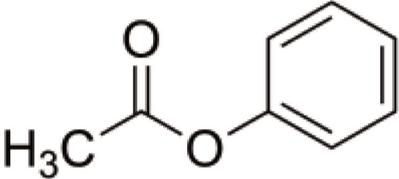
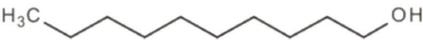


Figura 54: Cromatograma obtidos para oxidação do tolueno, após a reação; $C_{\text{tolueno}}=300$ ppm; $C_{\text{ozônio}}=1,5\%$

A esquerda do pico do tolueno (9,5 minutos), há um espectro de massa que não foi bem definido com a base de dados que contém os espectros de massa, o *Mass Spectral Library* - NIS, o sistema indica a provável estrutura do composto ácido butanóico, através da similaridade dos espectros no tempo de retenção de aproximadamente 3,6 minutos. Pode-se verificar, à direita do pico do tolueno (9,5 minutos), a provável presença dos intermediários da reação de degradação: benzaldeído (16,1 minutos), ácido benzoico (17,8 minutos), acetato de fenila (24,37 minutos) e decanol (26,92 minutos). Benzaldeído e ácido benzóico correspondem com a literatura comentada por Huang e Li (2011).

Os possíveis compostos identificados formados durante o processo da reação do ozônio na presença de luz são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Prováveis compostos intermediários formados no processo UV/O₃

Fórmula	Composto	Fórmula Estrutural	Tempo de Retenção
C₇H₆O	Benzaldeído		16,1 minutos
C₇H₆O₂	Ácido Benzoico		17,8 minutos
C₈H₈O₂	Acetato de fenila		24,37 minutos
C₁₀H₂₂O	Decanol		26,92 minutos

Apesar da identificação dos intermediários apresentados no processo UV/O₃, alguns deles provavelmente não foram identificados, comparando com os dados da literatura deste processo propostos por outros autores. A presença de compostos oxigenados é fundamental para a etapa seguinte, em que há a degradação dos compostos gasosos na solução líquida de H₂O₂, que são mais solúveis e por isso a reação ocorre facilmente.

5. CONCLUSÕES

A oxidação de compostos aromáticos voláteis pelo processo combinado UV/O₃ + UV/H₂O₂ apresenta grande potencial de aplicação para a fase gasosa. Conclui-se que a combinação de duas técnicas de POAs em reatores sequenciais promove um aumento na degradação do tolueno, bem como a redução do tempo espacial.

Nos resultados do primeiro processo experimental, UV/H₂O₂, foram obtidos valores acima de 70% de degradação do tolueno para vazões menores que 300 ml/min. A conversão do tolueno mostrou-se altamente dependente da presença de peróxido de hidrogênio, uma vez que é a única fonte de radicais hidroxilas quando ativada pela luz UV. Foi possível confirmar também que é possível alcançar a eficiência da degradação usando concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 23%, nas condições estudadas.

O volume de trabalho no reator UV/H₂O₂ de 16,7% a 70% da solução no reator apresentou resultados semelhantes de degradação. Esses resultados indicam que a proporção líquido/gás (L/G) não teve variação significativa no processo avaliado.

Nos resultados do segundo processo experimental, UV/O₃ + UV/H₂O₂, foram obtidos valores acima de 90% de degradação do tolueno para vazões menores que 300 ml/min. Este experimento explorou uma combinação de duas técnicas sem o uso de catalisadores para mineralização do tolueno possibilitando uma alta eficiência nas reações de oxidação.

A nova combinação desenvolvida demonstrou que o tolueno, um composto aromático, foi degradado com eficiência superior (90%), quando comparado com outras literaturas, como por exemplo , o alcance de 80% de degradação pelo processo UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ na fase líquida, de Liu *et al.* (2017) e Sekiguchi *et al.* (2010), respectivamente.

A influência da concentração de peróxido de hidrogênio no reator UV/H₂O₂ do processo combinado também foi estudada e foi possível confirmar que a

concentração acima de 20% de H_2O_2 é suficiente para realizar a degradação do tolueno, desde que seja mantido um fluxo de concentração de H_2O_2 constante. Essa redução da concentração do peróxido de hidrogênio foi confirmada pois houve uma pré-oxidação do tolueno no reator em fase gasosa (UV/ O_3), gerando compostos intermediários oxigenados que são direcionados ao reator em fase líquida (UV/ H_2O_2) para complementação da oxidação.

O volume de trabalho no reator combinado (16,7% a 70% da solução no reator na fase líquida) também não apresentou alterações, ou seja, os resultados foram semelhantes para os diversos tipos de volumes de trabalho, confirmando que não há influência na proporção líquido/gás (L/G) e, portanto, não há influência da altura das bolhas no reator estudado.

Os compostos intermediários formados no reator em fase gasosa do processo UV/ O_3 + UV/ H_2O_2 foram: benzaldeído, ácido benzóico, acetato de fenila e decanol, sendo que benzaldeído e ácido benzoico foi citado pela literatura estudada (HUANG e LI, 2011).

De modo a encontrar o tipo de reação envolvida nas reações L/G, a expressão global de taxa para a reação considerou a resistência à transferência de massa (para colocar os reagentes em contato) e a resistência das etapas das reações químicas, de acordo com Levenspiel (2000). A análise considerou a reação rápida de concentração de B (peróxido de hidrogênio) constante e elevada em todo o filme, conseqüentemente, taxa de pseudoprimeira ordem em relação ao componente A (poluente). Portanto, essas reações ocorrem no filme líquido.

Este experimento explorou uma combinação de duas técnicas sem o uso de catalisadores para mineralização do tolueno possibilitando uma alta eficiência nas reações de oxidação.

6. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Considerando que essa pesquisa investigatória possa contribuir para melhorias futuras, a seguir são apresentadas algumas sugestões para os próximos trabalhos com o fito de aprofundar as técnicas aplicadas no mesmo sistema experimental:

- Estudar a oxidação de outros compostos aromáticos voláteis (CAVs) para o mesmo sistema experimental, assim como a mistura de CAVs que são representativos dos gases emitidos pelos processos industriais e avaliar a eficiência do processo;
- Estudar a oxidação de CAVs determinando a quantidade de radiação fornecida à solução, pois é possível que toda a radiação emitida não seja absorvida na solução H_2O_2 do reator;
- Aumentar a eficiência do processo no reator UV/ O_3 , utilizando a fotocatalise heterogênea com o emprego da adição de ozônio;
- Quantificar os compostos intermediários formados pelo reator UV/ O_3 e identificar os compostos intermediários na fase líquida do reator UV/ H_2O_2 ;
- Estudar o desempenho do sistema UV/ H_2O_2 com a adição de outras técnicas como, por exemplo, a adição de dióxido de titânio na solução. Essa hipótese em solução aquosa pode evitar a desativação catalítica e aumentar a eficiência da degradação de aromáticos;
- Aprofundar o estudo da transferência de massa realizando a modelagem do reator na fase líquida, a fim de compreender melhor o fenômeno das reações das interfaces gás/líquido; teoria do duplo filme.

Referências

ABBATE C, GIORGIANNI C, MUNAÒ F, BRECCIAROLI R, Neurotoxicity induced by exposure to toluene. **Int Arch Occup Environ Health** 64:389-392 (1993).

ABOULHASANZADEH, B, TRYGGVASON, G. Effect of bubble interactions on mass transfer in bubbly flow. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 79, 390-396 (2014).

ACGIH. American Conference of Government Industrial Hygienists. **Threshold limiting values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices**. Cincinnati, Ohio, USA. 2011.

ACGIH. American Conference of Government Industrial Hygienists. **Guide to Occupational Exposure Values**. Cincinnati, Ohio, USA. 2009.

ALBERICI, R. M. **Destrução de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 112 p. Tese (Doutorado);

ALBUQUERQUE, Édler Lins. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 547 p. Tese (Doutorado).

ALLEN, C. C.; BLANEY, B., L. Techniques for treating hazardous wastes to remove volatile organic constituents. **Journal of Air Pollution Control Association**, 35 (1985) 841-848.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; ISOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today** 53 (1999) 51-59.

Ardizzone S, Bianchi CL, Cappelletti G, Naldoni A, Pirola, C **Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase**: Relationship between Surface Species and Catalyst Features. *Environ Sci Technol* 42: 6671 – 6676 (2008).

ARSLAN A., TOPKAYA E., ÖZBAY B., ÖZBAY & VELI. Application of O₃/UV/H₂O₂ oxidation and process optimization for treatment of potato chips manufacturing wastewater. **Water and Environment Journal** 31(2017) 64–71. 2016 CIWEM.

ASSUNÇÃO, J.V. (2000). **Poluição do ar**. In: CASTELLANO, E.G.; CHAUDHRY, F.H. (Ed.). *Desenvolvimento sustentado: Problemas e estratégias*. São Carlos: EESC-USP, 2000, p.139-168. (ISBN 85-85205-33-4)

BACCAN, N; ANDRADE, J.C; GODINHO, O.E.S; BARONE, J.S. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1979.

BELVER, Carolina; *et al.* Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors. **Applied Catalysis B: Environmental** 46, 2003, 497–509.

BIARD PF, COUVERT A, RENNER C, LEVASSEUR JP, Assessment and optimisation of VOC mass transfer enhancement by advanced oxidation process in a compact wet scrubber. **Chemosphere** 77: 182–187 (2009).

BOULAMANTI, A.K; PHILIPPOPOULOS, C.J. Photocatalytic degradation of C₅–C₇ alkanes in the gas-phase. **Atmospheric Environment** 43 (2009) 3168–3174.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. **Statistical Review 2018**. Londres, Reino Unido. Disponível em: <www.bp.com/statisticalreview>. Acessado em Abril de 2019.

CHARPENTIER, J. C. What is New in Absorption with Chemical Reaction. *Trans. IchemE.*, 60, 131, 1982.

CHIRON, S., *et al.* Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. *Water Research, Res.* Vol. 34, No. 2, pp. 366±377, 2000.

COLÓN G, MAICU M, HIDALGO MC, NAVIO JA, KUBACKA A, FERNANDEZ-GARCIA M, Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂. **J Molecular Catalysis A: Chemical** 320: 14–18 (2010).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO (CETESB) - **1º Inventário de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa (GEE) Diretos e Indiretos do Estado de São Paulo**. 2011 – São Paulo, CETESB, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO (CETESB). **Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2014-** São Paulo, CETESB, 2014.

DERWENT, R. G. **Sources, distributions and fates of VOCs in the atmosphere**. in: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. *Volatile organic compounds in the atmosphere, Issues in Environ. Sci. Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 04, 1995: 1-15;

EINAGA H, FUTAMURA S, IBUSUKI T, Complete Oxidation of Benzene in Gas Phase by Platinized Titania Photocatalysts. **Environ. Sci. Technol** 35: 1880-1884 (2001).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Ambient Water Quality Criteria of Toluene, EPA 440/5-80-075, *US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards*, Washington, DC. (1980).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA. Guidelines for carcinogen risk assessment. Risk Assessment Forum, Washington, DC; EPA/630/P-03/001B. Available from: <<http://www.epa.gov/iris/backgr-d.htm>>. (2005)

FREIRE, R. S; PELEGRINI, R; KUBOTA L. T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, 23(4), 2000.

FUJIMOTO, Tania Miyoko. **Oxidação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd.** 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014

FUJIMOTO TM, PONCZEK M, ROCHETTO UL, LANDERS R, TOMAZ E, Photocatalytic oxidation of selected gas-phase VOCs using UV light, TiO₂ and TiO₂/Pd. **Environ Sci Pollut Res** 24:6390-6396 (2017).

Galbieri, Rodrigo. **O transporte rodoviário de passageiros no Brasil:** estratégias de mitigação do consumo energético e da emissão de CO₂. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

Ghaly MY, Hartel G, Mayer R, Haseneder R, **Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process.** A comparative study. *Waste Management* 21: 41±47 (2001).

Glaze H, William & Kang, Joon-Wun & H. Chapin, Douglas. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone-science & Engineering** - OZONE-SCI ENG. 9. 335-352. 10.1080/01919518708552148.

GREEN D.W; PERRY, R.H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, Eighth ed. Mass Transfer Chapter. McGraw-Hill Professional (2008).

GRIMONI, J.; GALVÃO, L.; UDAETA, M. **Iniciação a Conceitos de Sistemas Energéticos para o Desenvolvimento Limpo**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2004, 39-52.

HANDA, M, LEE, Y; Shibusawa M, Tokumura M, Kawase Y, **Removal of VOCs in waste gas by the photo-Fenton reaction**: effects of dosage of Fenton reagents on degradation of toluene gas in a bubble column. *J Chem Technol Biotechnol* 88: 88–97 (2012).

HODGSON, A. T.; DAISEY, J. M.; GROT, R. A. Sources and source strengths of volatile organic compounds in a new office building. **Journal of Air Waste Management Association**, 41 (1991) 1461-1468.

HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Original Contribution. **Waste Management**. v. 13, 361-377 (1993).

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

HUANG, H.; YE, D. Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene. **Journal of Hazardous Materials** 171 (2009) 535–541

KHAN, F.I.; GHOSHAL, A.K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries** 13, 2000, 527–545.

LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**. 93, 671-698, (1993).

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, second ed. *John Wiley & Sons*, New York (1999).

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas/Octave Levenspiel, Tradução da 3ª edição americana. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LIANG W, LI J, HE H. **Photo-Catalytic Degradation of Volatile Organic Degradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) over Titanium Dioxide Thin Film**, Advanced Aspects of Spectroscopy, Dr. Muhammad Akhyar Farrukh (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/48099 (2012). Available from: <https://www.intechopen.com/books/advanced-aspects-of-spectroscopy/photo-catalytic-degradation-of-volatile-organic-compounds-vocs-over-titanium-dioxide-thin-film> [accessed 5 May 2018]

LIU G, JI J, HUANG H, XIE R, FENG Q, SHU Y, ZHAN Y, FANG R, HE M, LIU S, YE X, LEUNG DY, UV/H₂O₂: An efficient aqueous advanced oxidation process for VOCs removal. **Chemical Engineering Journal** 324: 44-50 (2017).

MAMAGHANI, A.H, HAGHIGHAT F., LEE C. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. **Applied Catalysis B: Environmental** 203 (2017) 247–269.

MARCHIORI, L. A. Estudo da influência da concentração de ozônio sobre a conversão de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatalise em fase gasosa com TiO₂ e luz UV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2017. 130 p. **Dissertação** (Mestrado).

MASTEN, S.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environ. Sci. Technol.**, Vol. 28, n. 4, 1994.

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e determinação. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 3, 373-380, 2003

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Relatório mundial de saúde**, 2018. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>>. Acesso em: Maio, 2018.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Revision of World Urbanization Prospects. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2018). The 2018 Revision, Edição online. Disponível em: <<https://www.un.org/development/desa/publications/2018-revision-of-world-urbanization-prospects.html>>. Acesso em: Maio, 2018.

PASSANT, N. R., Source Inventories and Control Strategies for VOCs; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, **Issues in Environ. Sci. Technology**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 04, 1995; p. 51-64

PENGYI, Z; FUYAN, L; GANG, Y. QING, C; WANPENG, Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 156 (2003) 189–194

PEREIRA, Samanta Vieira. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 168p., 2011. Tese (Doutorado).

PRETTO, Angélica. O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo. Orientadora: Luciana Vanni Gatti. São Paulo IPEN, 2005. Tese (Doutorado).

PINTO, T. J. A. **Sistema de Gestão Ambiental.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. 106-113.

POLEZI, Mauricio. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ete para fins de reuso.** 2003. 97f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

ROCHETTO, U. L.; TOMAZ, E. Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide/ultraviolet light. **Journal of the Air & Waste Management Association.** v.65, n.7, p.810-817, February 2015.

SEKIGUCHI, K; MORINAGA, W; SAKAMOTO, K; TAMURA, H; YASUI, F; MEHRJOUEI, M; MULLER, S; MOLLER, D. Degradation of VOC gases in liquid phase by photocatalysis at the bubble interface. **Applied Catalysis B: Environmental** 97 (2010) 190-197.

SIEVERS, M. 4.13 - Advanced Oxidation Processes, **Treatise on Water Science**, Elsevier, 2011, Pages 377-408, ISBN 9780444531995.

TAKEUCHI M, HIDAKA M, ANPO M, Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO₂/Y-zeolite hybrid photocatalyst. **J Hazard Mater** 237– 238: 133–139 (2012).

THELOKE J; FRIEDRICH R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. **Atmos Environ** 41:4148–4160 (2007).

TOKUMURA, M; NAKAJIMA, R; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction. **Chemosphere** 73 (2008) 768-775.

TOKUMURA, M; WADA, Y; USAMI, Y; YAMAKI, T; MIZUKOSHI, A; NOGUCHI, M; YANAGISAWA, Y. Method of removal of volatile organic compounds by using wet scrubber couple with photo-Fenton reaction – Preventing emission of by-products. **Chemosphere** 89 (2012) 1238-1242.

TOKUMURA, M; SHIBUSAWA, M; KAWASE, Y; Dynamic simulation of degradation of toluene in waste gas by the photo-Fenton reaction in a bubble column. **Chemical Engineering Science** 100: 212–224 (2013).

ULBRECHT, J.J; KAWASE, Y; AUYEUNG K.F. More on mixing of viscous liquids in bubble columns. **Chemical Engineering Communications**. 35:1-6, 175-191 (2007).

U.S. Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) on Toluene. **National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development**, Washington, DC (2005).

VERSCHUEREN, K, **Handbook of Environmental Data on Organic Compounds**, 2nd Edn. Van Nostrand Reinhold, New York (1983).

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462p.

VON BURG, R, Toxicology Update. **Journal of Applied Toxicology**. Vol. 13(6), 441-446 (1993).

WILLIAMS, J.; KOPPMANN, R. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview**. Chapter 1. Edited By Ralph Koppmann. 1st ed. Blackwell Publishing Ltd, 2007.

WUEBBLES, D.J.; BRASSEUR, G.P.; RODHE, H. Changes in the Chemical Composition of the Atmosphere and Potential Impacts, In: Brasseur, G.P.; Prinn, R.G.; Pszenny, A.A.P. (Ed.). *Atmospheric Chemistry in a Changing World - An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research*. Berlin, Germany: Springer, 2003. p. 4-6, 15-16

YOUNG, C. *et al.* Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 78, n. , p.1-10, 2007.

YU, K; LEE, G. W. M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃ and UV/O₃). **Applied Catalysis B: Environmental** 75 (2007) 29-38.

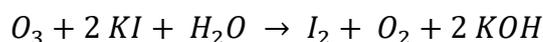
ZHONG, J. B. *et al.* Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, Sep 15 2009.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, vol.21, no.3, São Paulo, May/June, 1998.

Apêndice A

A produção de ozônio foi quantificada pelo procedimento proposto por Marchiori (2017), utilizando o método iodométrico do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1985).

O princípio do método é baseado na capacidade do ozônio liberar o iodo numa solução contendo iodeto de potássio 2% (KI), conforme a equação:



Segundo Marchiori (2017), durante a ozonização a solução de KI torna-se rapidamente alcalina. Então é adicionado ácido sulfúrico 1M e há a liberação do iodo. A solução padrão de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) é utilizada para o processo de titulação, usando amido como indicador.

Para quantificar a produção do ozônio do equipamento Panozon (Modelo: 053371) as seguintes etapas experimentais foram realizadas:

- 1) Primeiramente adicionou-se numa proveta de 100 mL a solução de iodeto de potássio 2% de coloração incolor. A proveta foi conectada com a linha de gerador de ozônio para iniciar o borbulhamento do ozônio dentro da coluna durante 5 minutos. Em contato com o ozônio a coloração da solução fica castanha escura, conforme apresentado na figura abaixo.



Figura 55: Etapa do borbulhamento do ozônio na solução de KI 2%

2) A solução da coluna foi transferida para um *erlenmeyer* contendo 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 1N) para ser titulada com o tiosulfato de sódio 0,0243 M.



Figura 56: Início da titulação da solução da coluna de ozonização com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

3) Com a etapa da titulação a coloração atinge a tonalidade amarelo claro e para facilitar a visualização do ponto de viragem são adicionados 2 mL de solução de amido, tornando a coloração azul intenso. O processo da titulação permanece até a solução ficar incolor.



Figura 57: Colorações apresentadas durante o processo da titulação

Após anotado o volume total de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, é calculado a produção de ozônio conforme a seguinte equação:

$$P = \frac{N \times \Delta v \times V_{KI} \times 24 \times 60}{V_{amostra} \times t}$$

Onde:

P = Produção de ozônio (g O_3 /h);

N = Normalidade de tiosulfato de sódio (0,0243);

$\Delta v = V_f - V_b$

V_f = Volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (ml);

V_b = Volume de tiosulfato consumido na titulação do branco (ml);

V_{KI} = Volume da solução de iodeto de potássio 2% (KI) ozonizada;

$V_{amostra}$ = Volume da amostra coletada para a titulação (100 ml);

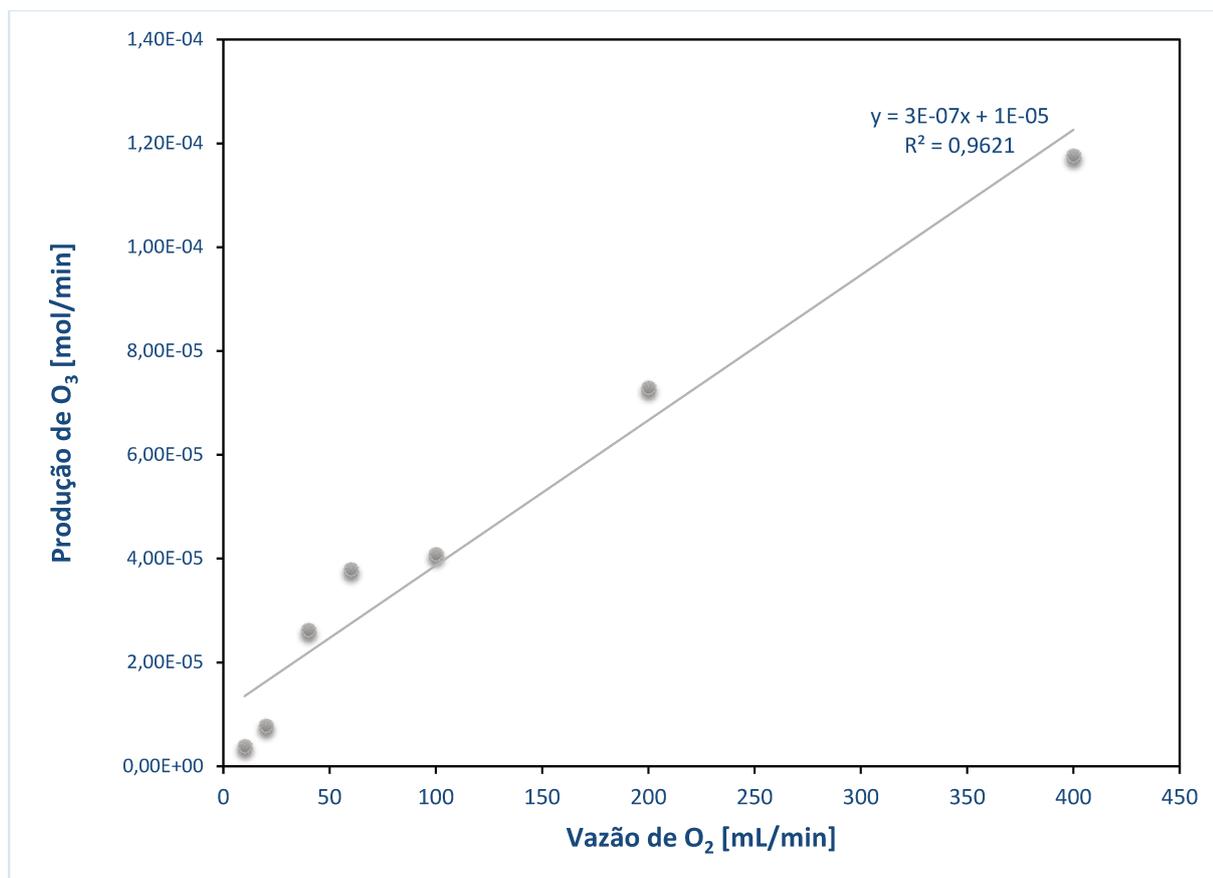
t = Tempo de aplicação do ozônio na coluna da proveta (05 minutos);

24, 60 = fatores de conversão para obtenção da produção em g/h.

Os dados obtidos durante o método iodométrico para determinação da produção de ozônio são resumidos a seguir.

Molaridade do Tiosulfato		Nt = 0,0243 N
Tempo de Borbulhamento O ₃		t= 5 min
Vazão de ar (mL/min)	Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ na Titulação (mL)	Produção de O ₃ (mol/min)
60	7,8	3,79E-05
40	5,4	2,62E-05
20	1,6	7,78E-06
10	0,8	3,89E-06
100	8,4	4,08E-05
200	15,0	7,29E-05
400	24,2	1,18E-04
780	33,2	1,61E-04

Por meio do gráfico da produção de ozônio em função da vazão de oxigênio foi possível identificar o ajuste dos dados com R² próximo a 0,97, conforme apresentado abaixo.



O objetivo dessa curva foi identificar se a quantidade de ozônio gerado era suficiente para os testes experimentais dos sistemas propostos. Os resultados da eficiência da produção de ozônio variaram entre 93,7 a 94,6% confirmando, pois, que a eficiência obtida é satisfatória para o fornecimento de ozônio nos testes experimentais.