TÂNIA MIYOKO FUJIMOTO

Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 e TiO_2/Pd

CAMPINAS
2014

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

TÂNIA MIYOKO FUJIMOTO

Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 e TiO_2/Pd

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA TÂNIA MIYOKO FUJIMOTO, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F955o

Fujimoto, Tânia Miyoko, 1985-
Oxidação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatálise heterogênea com TiO_2 e TiO_2/Pd / Tânia Miyoko Fujimoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

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

1. Compostos orgânicos voláteis. 2. Processos oxidativos avançados (POA). 3. Fotocatálise. 4. Dióxido de titânio. 5. Ar - Poluição. I. Tomaz, Edson,1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Oxidation of volatile organic compounds in gas phase by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 and TiO_2/Pd
Palavras-chave em inglês:
Volatile organic compounds
Advanced oxidation processes (AOPs)
Photocatalysis
Titanium dioxide
Air - Pollution
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestra em Engenharia Química
Banca examinadora:
Edson Tomaz [Orientador]
Ambrosio Florencio de Almeida Neto
Christiane de Arruda Rodrigues
Data de defesa: 29-09-2014
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Dissertação de Mestrado defendida por Tânia Miyoko Fujimoto e aprovada em 29 de setembro de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz (Orientador)

Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues (titular)

Prof. Dr. Ambrosio Florencio de Almeida Neto (titular)

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis (COV) representam uma categoria de substâncias poluentes que geram diferentes impactos ambientais. Eles são responsáveis pelo aumento das concentrações de ozônio ao nível do solo e pela formação de aerossóis orgânicos secundários. Além disso, alguns deles contribuem para a degradação do ozônio estratosférico e a ampliação do efeito estufa. Alguns componentes têm um caráter carcinogênico, teratogênico ou mutagênico. Há estudos envolvendo o tratamento dos COV pelos mais diversos métodos, tais como: incineração, adsorção e absorção. Reatores fotocatalíticos, muito estudados em aplicação em fase aquosa e com grande sucesso na oxidação de contaminantes orgânicos, aparecem como uma alternativa pouco estudada. A fotocatálise em fase gasosa usando o TiO_2 como catalisador se apresenta como uma solução interessante para o tratamento de compostos orgânicos voláteis, por não requerer operação em altas temperaturas, pelo baixo custo do TiO_2, por ser seletiva na absorção de radiação e por gerar como produtos da reação CO_2 e água, o que dispensa demais tratamentos. Estudos demonstram que a adição de metais nobres ao TiO_2 comprova uma melhoria na eficiência fotocatalítica das reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis. Dentro deste escopo, este trabalho tem como objetivo testar a eficiência do processo de oxidação de COV em fase gasosa por fotocatálise heterogênea com catalisador de dióxido de titânio (TiO_2) impregnado com 1% de paládio (Pd) sob luz ultravioleta. O método de impregnação de paládio em TiO_2 pela redução com $NaBH_4$ mostrou-se adequado pelas técnicas de caracterização por DRX, XPS, UV – Vis, BET, MEV e Quimissorção de H_2, pois há a impregnação do metal na superfície do catalisador sem promover modificações estruturais no TiO_2 e não ocorreu alterações na razão de anatase/rutilo. Por XPS indicou a presença de metal em sua forma elementar. Além disso, os resultados da oxidação dos compostos n-hexano, ciclohexano, metil-ciclohexano, n-octano e iso-octano demonstraram aumento significativo na eficiência da conversão, pois foram obtidos valores acima de 90% em tempos de residência de aproximadamente 35 s.

Palavras Chave: Compostos Orgânicos Voláteis; POA; Fotocatálise; Impregnação do Paládio; Fase gasosa.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) represent a category of pollutants substances that generate different impacts. They are responsible for increase concentrations of tropospheric ozone and also the formation of secondary organic aerosols. In addition, some of them contribute to the degradation of stratospheric ozone and greenhouse gas intensification. Some components have a carcinogenic, teratogenic or mutagenic character. There are studies involving the treatment of VOCs with various methods, such as: incineration, adsorption and absorption. Photocatalytic reactors, extensively studied in aqueous and with great success to destroy organic contaminants, appears as an alternative understudied. The photocatalysis gas phase using TiO_2 as catalyst shows an interesting solution for the treatment of volatile organic compounds, because does not require operation at high temperatures, the low cost of TiO_2, being selective in absorbing radiation and the products of reactions are CO_2 and water, which eliminates other treatments. Studies prove that the addition of noble metals on TiO_2 can improve the photocatalytic efficiency in the oxidation of volatile organic compounds. Therefore, this paper aims to test the efficiency of oxidation of volatile organic compounds (VOC) in gas phase catalysts through heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide (TiO_2), and their impregnation with 1% palladium (Pd) and UV light. The method for impregnate palladium on TiO_2 with $NaBH_4$ reduction was appropriated according to techniques for characterization like XRD, XPS, UV-vis, BET, SEM and H_2 chemisorption, because all analysis confirmed that the impregnation of the metal on the catalyst surface do not structurally modify TiO_2, neither changes occurred in the ratio of anatase/rutile. XPS indicated the presence of metal in elemental form. The results the oxidation of compounds n-hexane, cyclohexane, methyl cyclohexane, n-octane and iso-octane indicated a significant increase in conversion efficiency; the values were above 90% at residence times around 35 s.

Key Words: Volatile Organic Compounds; AOPs; photocatalysis; Impregnation of Palladium; Phase Gas.

SUMÁRIO

CAPA i
PÁGINA DE ROSTO iii
FICHA CATALOGRÁFICA iv
FOLHA DE APROVAÇÃO v
RESUMO vii
ABSTRACT ix
SUMÁRIO xi
DEDICATÓRIA xiii
AGRADECIMENTOS xv
EPÍGRAFE xvii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES xix
LISTA DE TABELAS xxiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xxv
1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Introdução 1
1.2 Objetivos 3
1.2.1. Objetivo Geral 3
1.2.2. Objetivos Específicos 3
2 REVISÃO DA LITERATURA 4
2.1 Problemática da Poluição Atmosférica 4
2.2 Impactos à Saúde e ao Meio Ambiente 10
2.3 Técnicas de Tratamento 11
2.4 Fotocatálise Heterogênea 17
2.4.1 Dióxido de Titânio (TiO_2) 21
2.4.2 Impregnação de metais ao TiO_2 22
2.4.3 Variáveis e parâmetros do Processo 24
2.4.3.1 Oxigênio 25
2.4.3.2 Umidade 25
2.4.3.3 Temperatura 26
2.4.3.4 Concentração Inicial do COV 26
2.4.3.5 Transferência de Massa 26
2.4.3.6 Atividade Fotocatalítica 27
2.4.3.7 Subprodutos da reação 28
2.4.3.8 Tempo de Residência 28
3 MATERIAIS E MÉTODOS 29
3.1 Seleção dos COV 30
3.2 Catalisador 30
3.2.1 Preparação do Catalisador 31
3.2.2 Caracterização do Catalisador 37
3.2.2.1 Técnica de Difração de Raios X (DRX) 37

3.2.2.2 Técnica de Espectroscopia foto-eletrônica de Raios X (XPS) 37
3.2.2.3 Técnica de UV-Vis com Reflectância Difusa. 38
3.2.2.4 Técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET) 39
3.2.2.5 Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 39
3.2.2.6 Quimissorção seletiva de Hidrogênio (H_2) 39
3.3 Reator 40
3.3.1 Recobrimento do Reator 43
3.3.2 Fonte de Irradiação 44
3.4 Sistema Experimental 45
3.5 Coleta de Dados da Oxidação dos COV 47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 50
4.1 Resultados da Caracterização dos Catalisadores 50
4.1.1 Difração de Raios X (DRX) 50
4.1.2 Espectroscopia foto-eletrônica de Raios-X (XPS) 51
4.1.3 Absorção de luz UV e visível com Reflectância Difusa 52
4.1.4 Brunauer, Emmett e Teller (BET) 53
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 53
4.1.6 Quimissorção de H_2 54
4.2 Resultados da Oxidação dos COV 57
4.2.1 n-hexano 57
4.2.1.1 Fotólise do n-hexano 57
4.2.1.2 Fotocatálise do n-hexano 58
4.2.1.3 Estudos cinéticos do n-hexano 60
4.2.2 Ciclohexano 64
4.2.2.1 Fotólise do Ciclohexano 64
4.2.2.2 Fotocatálise do Ciclohexano 65
4.2.2.3 Estudos cinéticos do ciclohexano 67
4.2.3 Metil-ciclohexano 71
4.2.3.1 Fotocatálise do metil-ciclohexano com catalisador de TiO_2 com Pd 71
4.2.3.2 Estudos cinéticos do metil-ciclohexano 72
4.2.4 N-octano 74
4.2.4.1 Fotocatálise do n-octano 74
4.2.4.2 Estudos cinéticos do n-octano 77
4.2.5 Iso-octano 80
4.2.5.1 Fotocatálise do iso-octano 80
4.2.5.2 Estudos cinéticos do iso-octano 82
4.2.6 Considerações dos resultados das conversões dos COV 86
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS 92
Referências 95

Dedico este trabalho ao meu irmão Roberto Kenji Fujimoto (in memorian) que sempre me demonstrou confiança, coragem e sabedoria. Meu eterno agradecimento pela sua orientação, incentivo e por acreditar no meu desenvolvimento profissional e intelectual.

AGRADECIMENTOS

À minha querida família: meu marido Fábio, meus pais (pai Fuji e mãe Lucia), aos meus irmãos André & Lu Ami, Luciana & Jeff, aos queridos sobrinhos Lilian, Poli e Paulo Roberto pelo incentivo, paciência e companheirismo durante toda a minha vida.

Ao meu orientador, prof. Dr. Edson Tomaz, que pela sua experiência técnica e profissional sempre me mostrou os caminhos a serem seguidos neste trabalho.

Aos professores e colaboradores dos laboratórios, prof. Dr. Richard Landers do Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física da Unicamp (IFGW), prof. Gustavo Paim e ao Sérgio do Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise da Unicamp (LEPAQ), prof$^{a.}$ Dr$^{a.}$ Heloise Pastore do Instituto de Química da Unicamp (IQ), pesquisadora Msc. Kelly Palma e sua equipe do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Unicamp (LRAC) que contribuíram imensamente no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, Milena e Clairon, que estivemos juntos durante esta jornada e me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Aos amigos das empresas que contribuíram para o meu desenvolvimento profissional. Amigos da Novartis (Resende-RJ): Cynthia, Marcos, Detlef, Marta, Calazans, Antonio e Benjamin, Amigos da Imbel (Piquete-SP): Letivan e Marcos e Amigos da MGM International (Miami-FL): Fleming, Ana Fazoli, Jose Baron, Alfredo Nicastro, Maria Pia e Marco.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado para o desenvolvimento deste trabalho.

Começar com o objetivo em mente significa começar tendo uma compreensão clara do destino. Significa saber para onde você está seguindo, de modo a compreender melhor onde está agora e dar os passos sempre na direção correta.
(Stephen R. Covey)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fontes de Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis. 6
Figura 2: Evolução da frota total de autoveículos no Brasil. 7
Figura 3: Consumo mundial de energias disponíveis entre 1987 a 2012. 8
Figura 4: Comércio Internacional do Petróleo. 9
Figura 5: Técnicas de Tratamento de COV. 13
Figura 6: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados. 16
Figura 7: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. 18
Figura 8: Interação das fases do procedimento metodológico. 29
Figura 9: Processos da Etapa 1 da Preparação do Catalisador. 33
Figura 10: Processos da Etapa 2 da Preparação do Catalisador. 34
Figura 11: Processos da Etapa 3 da Preparação do Catalisador. 34
Figura 12: Processos da Etapa 4 da Preparação do Catalisador. 35
Figura 13: Processos das Etapas 5 da Preparação do Catalisador. 35
Figura 14: Procedimento experimental simplificado da redução com $NaBH_4$. 36
Figura 15: Desenho do reator. 42
Figura 16: Etapas do processo de recobrimento do reator. 43
Figura 17: Espectro Eletromagnético. 44
Figura 18: Sistema Experimental Completo para Tratamento dos COV. 46
Figura 19: Difração de Raios-X com o espectro padrão da JCPDS para a anatase. 50
Figura 20: Espectro de XPS para Pd3d. 51
Figura 21: UV-Vis com Reflectância Difusa. 52
Figura 22: MEV do TiO_2 puro (a) e TiO_2 impregnado com Pd (b), respectivamente. 54
Figura 23: Conversão de n-hexano por fotólise em função do tempo de residência para Ci=100ppmv. 57
Figura 24: Conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2 em função da concentração de entrada para τ=29,9s. 58
Figura 25: Conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=100ppmv. 59

Figura 26: Conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função do tempo de residência para Ci=100ppmv. 59

Figura 27: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2 para Ci=100 ppmv. 60

Figura 28: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2/Pd para Ci=100 ppmv. 61

Figura 29: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2 para Ci=100ppmv. 62

Figura 30: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 62

Figura 31: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2 para Ci=100ppmv. 63

Figura 32: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 63

Figura 33: Conversão de ciclohexano por fotólise em função do tempo de residência para Ci=120 ppmv. 64

Figura 34: Conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=43,9s. 65

Figura 35: Conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=120ppmv. 66

Figura 36: Conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função do tempo de residência para Ci=120ppmv. 66

Figura 37: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=120ppmv. 67

Figura 38: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=120ppmv. 68

Figura 39: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=120ppmv. 69

Figura 40: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=120ppmv. 69

Figura 41: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=120ppmv. 70

Figura 42: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=120ppmv. 70

Figura 43: Conversão de metil-ciclohexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=40,13s. 71

Figura 44: Conversão de metil-ciclohexano por fotocatálise com TiO_2-Pd em função do tempo de residência para Ci=50ppmv. 72

Figura 45: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=50ppmv. 72

Figura 46: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=50ppmv. 73

Figura 47: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=50ppmv. 73

Figura 48: Conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2 em função da concentração de entrada para τ=29,9s. 74

Figura 49: Conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=36,97s. 75

Figura 50: Conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=100ppmv. 75

Figura 51: Conversão de n-octano por fotocatálise no reator TiO2/Pd em função do tempo de residência para Ci=100ppmv. 76

Figura 52: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv. 77

Figura 53: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 77

Figura 54: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv. 78

Figura 55: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 78

Figura 56: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv. 79

Figura 57: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 79

Figura 58: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2 em função da concentração de entrada para τ=29,9s. 80

Figura 59: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=43s. 80

Figura 60: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=100 ppmv. 81

Figura 61: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função do tempo de residência para Ci=100 ppmv. 82

Figura 62: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv. 83

Figura 63: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 83

Figura 64: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv. 84

Figura 65: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 84

Figura 66: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv. 85

Figura 67: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv. 85

Figura 68: Resumo Geral das conversões dos compostos orgânicos voláteis estudados nos reatores com TiO_2 (puro) e TiO_2 com Pd. 87

Figura 69: Conversão para os compostos com TiO_2/Pd. 89

Figura 70: Conversão para os compostos com TiO_2 (puro). 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos poluentes atmosféricos..... 4
Tabela 2: Área superficial dos catalisadores. 53
Tabela 3: Diâmetro de partícula, Área superficial e dispersão do metal. 55
Tabela 4: Comparativos das principais variáveis e parâmetros experimentais de referências bibliográficas 88
Tabela 5: Constantes do Estudo Cinético para os COV 90
Tabela 6: Coeficientes de correlação para os COV 90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras Latinas, Superescritos e Subscritos

C - concentração

X - Conversão da reação [%]

$\mathbf{C_i}$ - Concentração de entrada do composto [ppmv]

$\mathbf{C_{out}}$ - Concentração de saída do composto [ppmv]

V – Volume

Q – Vazão Volumétrica

c – velocidade da luz

h – constante de Planck

E – energia de *Bandgap*

$\mathbf{e^-}$ - elétrons livres

$\mathbf{h^+}$ - lacunas positivas

$\mathbf{r_A}$ – taxa de reação

k - Constante da taxa (modelos de 1ª e 2ª ordem)

$\mathbf{k_1}$ - Constante cinética do modelo de *Langmuir-Hinshelwood*

$\mathbf{k_2}$ - Constante de adsorção do modelo de *Langmuir-Hinshelwood*

Letras Gregas

τ – tempo de residência [s]

ρ – massa específica [kg/m³]

λ – comprimento de onda [nm]

Abreviações e Siglas

COV - Composto Orgânico Volátil

$\mathbf{TiO_2}$ - Dióxido de Titânio

$\mathbf{TiO_2/Pd}$ - Dióxido de Titânio impregnado com Paládio

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

LRAC - Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

IFGW - Laboratório de Física de Superfícies do Instituo de Física

LEPAQ - Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

BET - Brunauer, Emmett e Teller

XPS - Espectroscopia foto-eletrônica de Raios X

DRX - Difração de Raios X

ppmv – partes por milhão em volume

UV - ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Algumas atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis e as emissões provenientes da indústria causam alteração da qualidade do ar e sua contaminação. As substâncias que são usualmente encontradas no ar e classificam-se como poluentes podem ser divididas nos seguintes grupos: compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, compostos halogenados, monóxido e dióxido de carbono, material particulado e compostos orgânicos.

Entre os compostos orgânicos, se destacam os compostos orgânicos voláteis (COV). Os COV são substâncias orgânicas que contém carbono e hidrogênio (com exceção do metano) o qual pode ser substituído por elementos como: nitratos, oxigênio, enxofre, halogênios e fósforo, que reagem fotoquimicamente dentro da atmosfera. (MAJOLI, 2005). A Diretriz Européia completa esta definição e afirma que todos os compostos orgânicos que se encontram em estado gasoso ou de vapor dentro das condições normais de temperatura e pressão (20°C e 105 Pa) são considerados como COV (LE CLOIREC, 1998).

Compostos orgânicos voláteis (COV) representam uma categoria de substâncias poluentes que geram diferentes impactos ambientais. Eles são responsáveis pelo aumento das concentrações de ozônio ao nível do solo e pela formação de aerossóis orgânicos secundários. Além disso, alguns deles contribuem para a degradação do ozônio estratosférico e a ampliação do efeito estufa. Alguns componentes têm caráter carcinogênico, teratogênico ou mutagênico. Vários COV são também substâncias odorantes (THELOCKE, 2006).

Há estudos envolvendo o tratamento dos COV pelos mais diversos métodos, são alguns dos mais comuns: incineração, adsorção e absorção. Reatores fotocatalíticos, muito estudados em aplicação em fase aquosa e com grande sucesso na degradação de contaminantes orgânicos, aparecem como uma alternativa pouco estudada em fase gasosa.

A fotocatálise em fase gasosa usando o TiO_2 como catalisador se apresenta como uma solução interessante, por não requerer operação em altas temperaturas, pelo baixo custo do TiO_2, por ser seletiva na absorção de radiação e por gerar como produtos da reação CO_2 e água, o que dispensa demais operações. Estudos demonstram que a adição de metais nobres ao TiO_2 apresentam uma melhora na eficiência fotocatalítica das reações de oxidação de COV, pois o material modificado absorve mais luz que o TiO_2 puro na região de luz visível (EINAGA, 2004). Segundo Zhong (2009), a adição do paládio ao TiO_2 aumenta o tempo para que ocorra a desativação catalítica.

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por uma fonte de luz, seja solar ou artifical. A principal característica de um semicondutor é sua divisão em bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna com potencial positivo na banda de valência. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila, (HO•), a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA, 1997).

A fotólise é um processo que envolve somente a interação irreversível da luz com moléculas causando a sua transformação parcial ou total. 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).

Dentro deste escopo, este trabalho tem como objetivo testar a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) pela técnica da fotocatálise em fase gasosa utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) e a sua forma obtida pela impregnação com 1% de paládio (Pd), pelo método de redução com $NaBH_4$. Após a síntese e caracterização, os testes de degradação dos COV selecionados foram realizados em um reator tubular com monitoramento por meio de um analisador contínuo de hidrocarbonetos (FID).

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Esta pesquisa acadêmica tem como objetivo geral testar a eficiência do processo de oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) em fase gasosa por fotocatálise heterogênea empregando catalisadores de dióxido de titânio (TiO_2) e a sua forma obtida pela impregnação com 1% de paládio (Pd), pelo método de redução com $NaBH_4$.

1.2.2. Objetivos Específicos

São objetivos específicos:

- aprimorar a montagem experimental do processo;
- realizar experimentos de redução do metal;
- realizar estudos de caracterização do TiO_2 e do TiO_2 impregnado com paládio;
- analisar a influência do processo na fotocatálise heterogênea;
- testar a eficiência do processo de oxidação de COV selecionados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Problemática da Poluição Atmosférica

Com o advento industrial e a inovação das indústrias, constata-se um aumento na demanda do uso de recursos naturais e a geração de resíduos indesejáveis ao meio ambiente. Esses resíduos podem ser considerados poluentes e, tratando-se de poluentes atmosféricos, as substâncias poluentes, conforme a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) podem ser classificadas da seguinte forma: monóxido de carbono, material particulado, ozônio troposférico e os compostos de enxofre, de nitrogênio, orgânicos e halogenados.

"Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade" (CETESB, 2012).

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012) as substâncias poluentes podem ser classificadas conforme representa a Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos poluentes atmosféricos

Compostos de Enxofre	Compostos de Nitrogênio	Compostos Orgânicos	Monóxido de Carbono	Compostos Halogenados	Metais Pesados	Material Particulado	Oxidantes Fotoquímicos
SO_2	NO	hidrocarbonetos		HCl	Pb		O_3
SO_3	NO_2	álcoois aldeídos		HF	Cd		formaldeído
Compostos de Enxofre Reduzido:	NH_3	cetonas	CO	cloretos	As	mistura de compostos no estado sólido	acroleína
(H_2S, Mercaptanas, Dissulfeto de carbono,etc)	HNO_3	ácidos orgânicos		fluoretos	Ni	ou líquido	PAN
sulfatos	nitratos				etc.		etc.

Fonte: CETESB, 2012.

Dentre os poluentes citados na Tabela 1, os compostos orgânicos são de extrema preocupação, pois, participam de reações fotoquímicas na atmosfera, que em presença de luz, geram o ozônio troposférico e o *smog* fotoquímico. Além dessas consequências ambientais, esses poluentes orgânicos afetam a saúde humana, pois alguns são cancerígenos, mutagênicos e/ou teratogênicos (THOMSON *et al*, 1985).

Define-se compostos orgânicos voláteis (COV) como "*(...) compostos químicos orgânicos cuja composição torna possível sua evaporação sob condições atmosféricas normais de temperatura e de pressão. São quaisquer compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas atmosféricas, exceto os designados pela EPA como tendo reatividade fotoquímica insignificante."* (USEPA, United States Environmental Protection Agency, 2012).

Segundo Tresmondi (2003) os COV estão presentes na atmosfera como gases e geralmente são encontrados na atmosfera de centros urbanos e industriais. Além disso, Derwent (1995) ressalta que os COV estão presentes na atmosfera como consequência das atividades humanas, também chamados de ações antropogênicas, como também, em menor escala, oriundas das emissões de fontes naturais.

Dentre as fontes naturais, também denominadas biogênicas, podem-se destacar as emissões de plantas, árvores e animais selvagens, incêndios naturais, atividades microbianas e processos anaeróbicos em mangues (TOMAZ, 2011).

Na **Figura 1** são ilustradas as principais fontes de emissão de COV e seus impactos no meio ambiente, como a poluição de ar agravando a toxicidade e odor, e também a poluição da água.

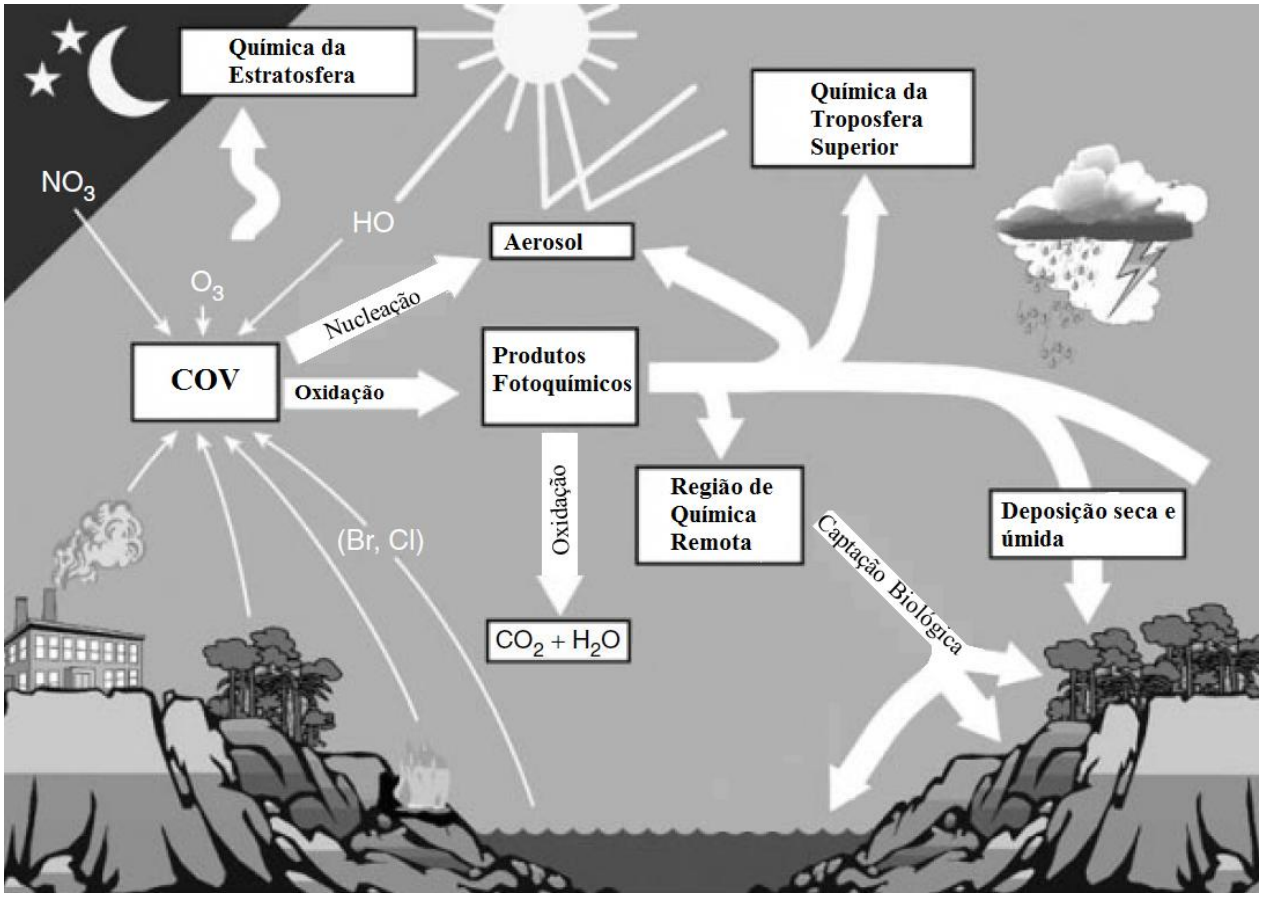


Figura 1: Fontes de Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis.
Fonte: Williams and Ralf Koppmann (2007) adaptado.

Dentre as ações antrópicas de emissão de COV, existem as emissões industriais (setor industrial) e as veiculares (setor de transporte).

O setor de transporte, além de ser o setor mais dependente de petróleo, é o que possui o maior crescimento de consumo de derivados de petróleo, atualmente perfazendo cerca de 60% do consumo mundial (GALBIERI, 2013). As emissões de COV são provenientes da combustão incompleta dos combustíveis (emissão de escape) e as perdas de combustível antes da combustão (emissões por evaporação). Observa-se na **Figura 2** uma projeção da evolução da frota de veículos, conforme dados estatísticos do Ministério de Minas e Energia (2013), indicando o crescimento do número de veículos e, consequentemente, o aumento da emissão de COV.

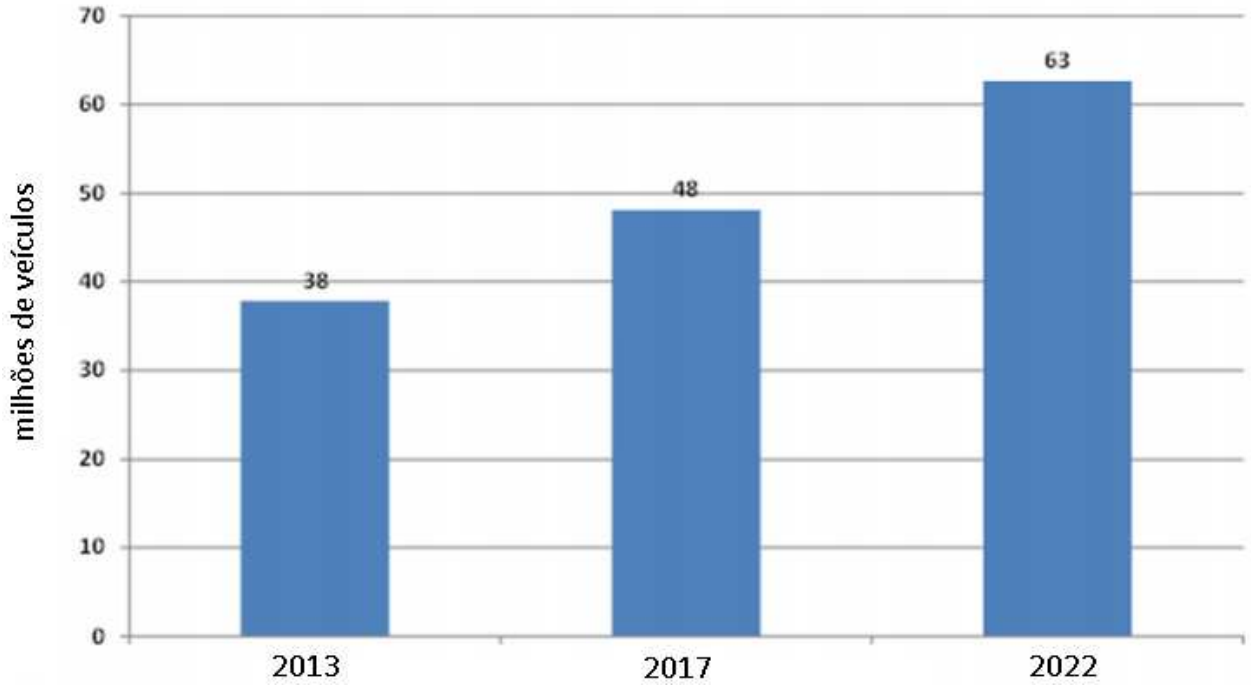


Figura 2: Evolução da frota total de autoveículos no Brasil.
Fonte: Ministério de Minas e Energia (2013).

Os COV também estão presentes nas atividades industriais, pois muitas destas utilizam solventes nos seus processos ou compostos de hidrocarbonetos aromáticos, halogenados, parafínicos, nitrogenados, alcoóis, ésteres, éteres, aldeídos e cetonas. Além disso, destacam-se as emissões fugitivas em equipamentos e acessórios industriais (válvulas, flanges e bombas), operações de inertização, carga e descarga de compostos voláteis e uso de combustíveis fósseis (ALLEN e BLANEY, 1985; HODGSON, DAISEY e GROT, 1991).

Do ponto de vista espacial, as fontes de poluição do ar podem ser classificadas como fixas e móveis. As fontes fixas produzem cargas pontuais de poluentes, as indústrias são as fontes mais significativas ou de maior potencial poluidor deste tipo. Cada fonte industrial de poluição atmosférica apresenta problema específico de poluição, pois as emissões são resultantes das características do processo de fabricação.

Contudo, podem-se destacar as principais fontes de COV, como sendo as atividades relacionadas à extração de petróleo, produção, e armazenamento de seus derivados, como é o caso das indústrias químicas. As fontes secundárias de COV incluem as indústrias metalúrgicas, alimentícia e de bebida e aterros de resíduos (PASSANT, 1995).

É perceptível que o consumo de energia e de petróleo tem aumentado progressivamente nas últimas décadas, fazendo com que as emissões de poluentes atmosféricos cresçam concomitantemente. O crescimento da produção de petróleo nos EUA foi o maior do mundo em 2012. Segundo dados do censo de 2012 do *BP Statistical Review of World Energy* (2013), o consumo global de petróleo foi de 890 mil barris por dia e o comércio global de petróleo em 2012 foi de 0,7 milhões de barris por dia.

Dentre os combustíveis energéticos disponíveis, o petróleo continua a ser o líder de combustível do mundo, respondendo por 33,1% do consumo global de energia. Vale destacar que a produção hidrelétrica e outras energias renováveis estão em gradativo aumento, respondendo por consumos recordes de 6,7% e 1,9%, respectivamente (**Figura 3**).

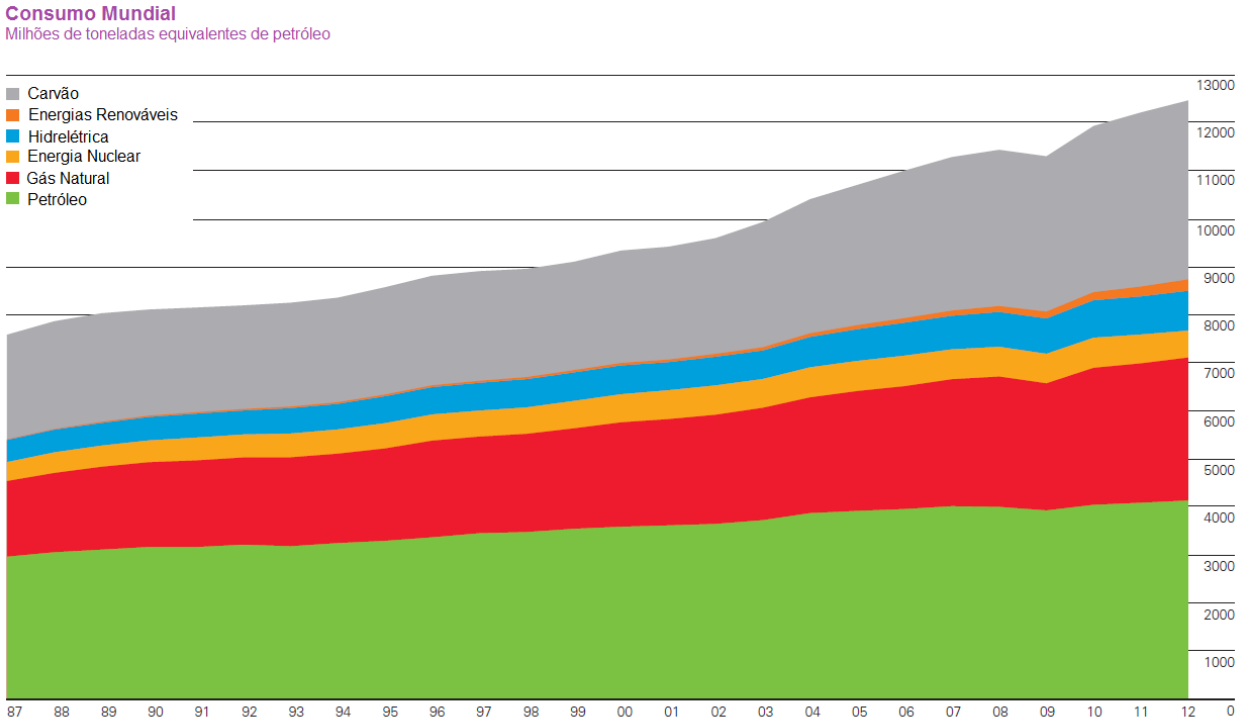


Figura 3: Consumo mundial de energias disponíveis entre 1987 a 2012.
Fonte: *BP Statistical Review of World Energy* (2013) adaptado.

Na **Figura 4** é apresentado o fluxo comercial do petróleo no mundo: a "direção das setas" refere-se ao ponto de destino do insumo. Observa-se nessa Figura que, no ano de 2013, somente a China importou cerca de 314 milhões de toneladas de petróleo, mais que o dobro do ano de 2005,

que foi importado cerca de 145 milhões de toneladas de petróleo, conforme referenciado por Fujimoto (2007). Atualmente, isso representa cerca de 11,5% de petróleo comercializado no mundo.

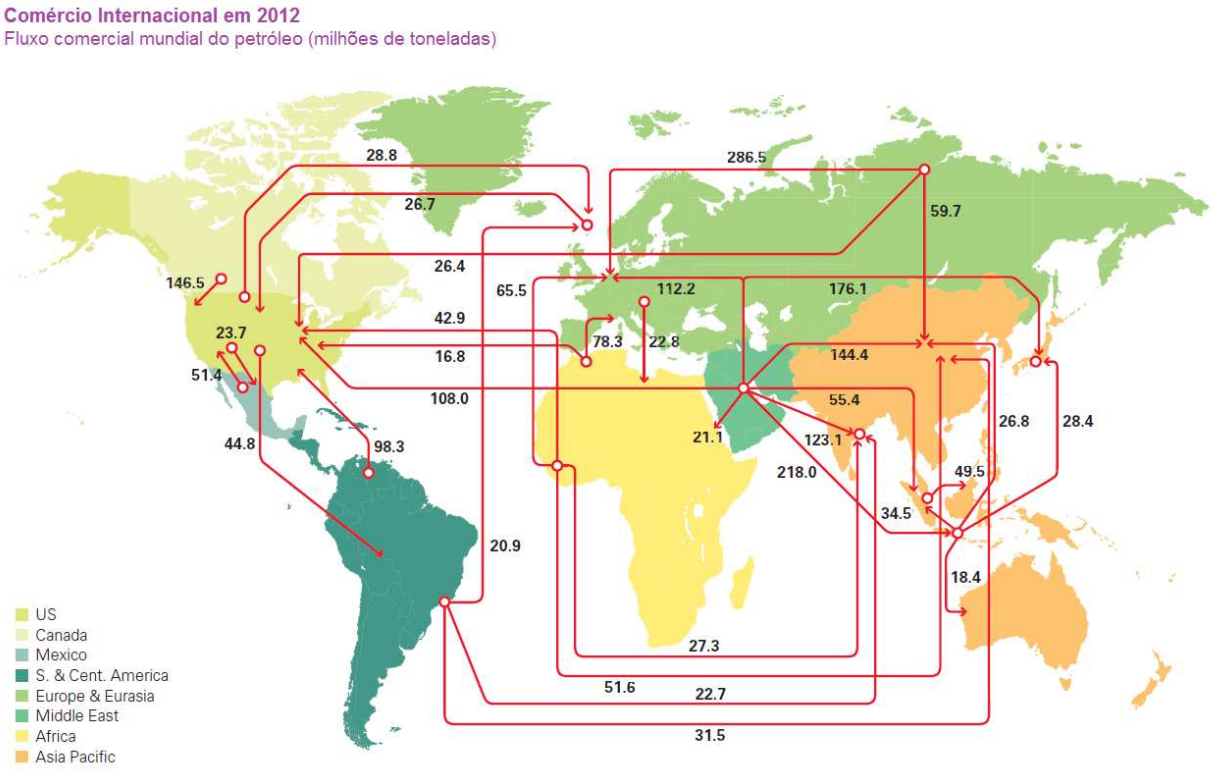


Figura 4: Comércio Internacional do Petróleo.
Fonte: *BP Statistical Review of World Energy* (2013) adaptado.

Tratando-se de um recurso energético limitado, o petróleo ainda é representativo mundialmente, dispondo-se em todos os países e explorado por todos os setores industriais.

Entretanto, mesmo com os recursos energéticos alternativos e renováveis, é imprescindível que haja medidas para o controle de emissões de compostos orgânicos voláteis, a fim reduzir a geração dos poluentes gasosos.

Segundo Baroni (2010) as leis ambientais estão cada vez mais restritivas e as indústrias além de precisarem trabalhar na minimização da geração dos poluentes, também precisam aplicar tratamentos eficazes para garantir o descarte adequado.

2.2 Impactos à Saúde e ao Meio Ambiente

Os compostos orgânicos voláteis são responsáveis por vários efeitos nocivos relacionados à saúde e ao meio ambiente. Eles participam de uma série de reações fotoquímicas como, por exemplo, a formação do ozônio troposférico, a destruição do ozônio estratosférico (ou camada de ozônio) e contribuição para a intensificação do efeito estufa.

O ozônio troposférico, próximo à superfície da Terra, resulta das reações fotoquímicas de poluentes (COV e NOx) com a radiação solar. Os oxidantes fotoquímicos produzem forte irritação nos olhos. Outras reações em altos níveis de ozônio tem efeitos na função respiratória de crianças e de adultos, aumento na frequência de ataques de asma, redução do desempenho de atletas, *stress* adicional em pacientes com doenças pulmonares obstrutivas crônicas e inflamação dos pulmões (Assunção, 2000).

Ainda, segundo a Cetesb (2011), a formação do ozônio próximo à superfície é extremamente influenciada pelas condições meteorológicas, como a variação da nebulosidade, quantidade de radiação solar incidente, altas temperaturas, transporte atmosférico de precursores, bem como o transporte do próprio ozônio de uma região para outra.

> *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 (coquerias). 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).

Os COV também são responsáveis pelo fenômeno do *smog* fotoquímico. O processo de formação do *smog* envolve centenas de reações diferentes, sendo os principais reagentes o óxido nítrico (NO) e os COV, ambos provenientes dos processos de combustão e da queima incompleta

de combustíveis de motores. Como produtos finais são gerados ozônio, ácido nítrico e compostos orgânicos parcialmente oxidados e às vezes nitrados (UEDA, 2010).

Compostos orgânicos que possuem um halogênio na sua estrutura, como flúor, cloro ou bromo se decompõem na estratosfera, sob a influência da radiação ultravioleta, catalisando reações que destroem a camada de ozônio estratosférica. Quanto menos ozônio houver na estratosfera, maior será a incidência de radiações ultravioleta sobre a terra causando prejuízos a saúde humana, como doenças do tecido cutâneo humano.

Alguns COV, em especial os clorofluorcarbonos (CFCs), têm de 20 a 30 vezes mais capacidade de reter calor do que o CO_2. Segundo Derwent (1995), alguns compostos orgânicos que se acumulam na troposfera podem absorver a radiação infravermelha, contribuindo para a intensificação do efeito de estufa.

Ademais, são vários os efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente causado pela emissão de compostos orgânicos voláteis na atmosfera. Portanto, o tratamento destes poluentes gasosos tem como objetivo evitar a emissão de poluentes tóxicos capazes de afetar a saúde e o meio ambiente, trazendo benefícios para a sociedade e ao meio em que vive.

2.3 Técnicas de Tratamento

As reduções das emissões de COV de fontes estacionárias podem ser alcançadas mediante quatro abordagens distintas, individualmente ou em combinação, conforme Passant (1995):

- **Gestão de recursos** - Melhoria da Gestão e Controle de Processos com o objetivo de minimizar o desperdício e as emissões;

  Técnicas de gerenciamento e controle de processos podem contribuir efetivamente para o controle e redução das emissões de COV, dentre elas ações de procedimentos de operação do processo, práticas de manutenção constante e uso de sistemas de controle operacional das máquinas.

Entretanto, técnicas complementares são adicionadas à gestão de recursos, a fim de se reduzir substancialmente as emissões de COV.

- **Reformulação do produto** - a redução ou a eliminação de solventes orgânicos na formulação de produtos reduzem a emissão de COV para a atmosfera.
  Esse método nem sempre é aplicável e depende do produto que será reformulado. Segundo Passant (1995) existem casos em que a redução ou a eliminação de solventes orgânicos na formulação de produtos reduziram significativamente a emissão de COV para a atmosfera.

- **Modificação do processo** - visa reduzir as emissões a partir de um processo, melhorando-o ou fazendo modificações nos equipamentos utilizados.
  Podem-se exemplificar alterações das matérias-primas como alternativas de redução de emissões de COV, controle do fluxo e vazões do processo e, adicionalmente, inclusão de manutenções periódicas dos equipamentos (válvulas, bombas, flanges e tubulações).

- **Técnicas de pós-tratamento** (*end-of-pipe*) - o tratamento das emissões de processos pode ser realizado por intermédio de tecnologias especializadas que visam degradar ou capturar as emissões.
  As técnicas *end-of-pipe* podem se classificar em recuperativa (processos que visam transferir os compostos poluentes gasosos para outra fase) e não recuperativas (processos que promovem a mineralização completa dos COV). Esquematiza-se na **Figura 5** as técnicas de tratamento de COV.

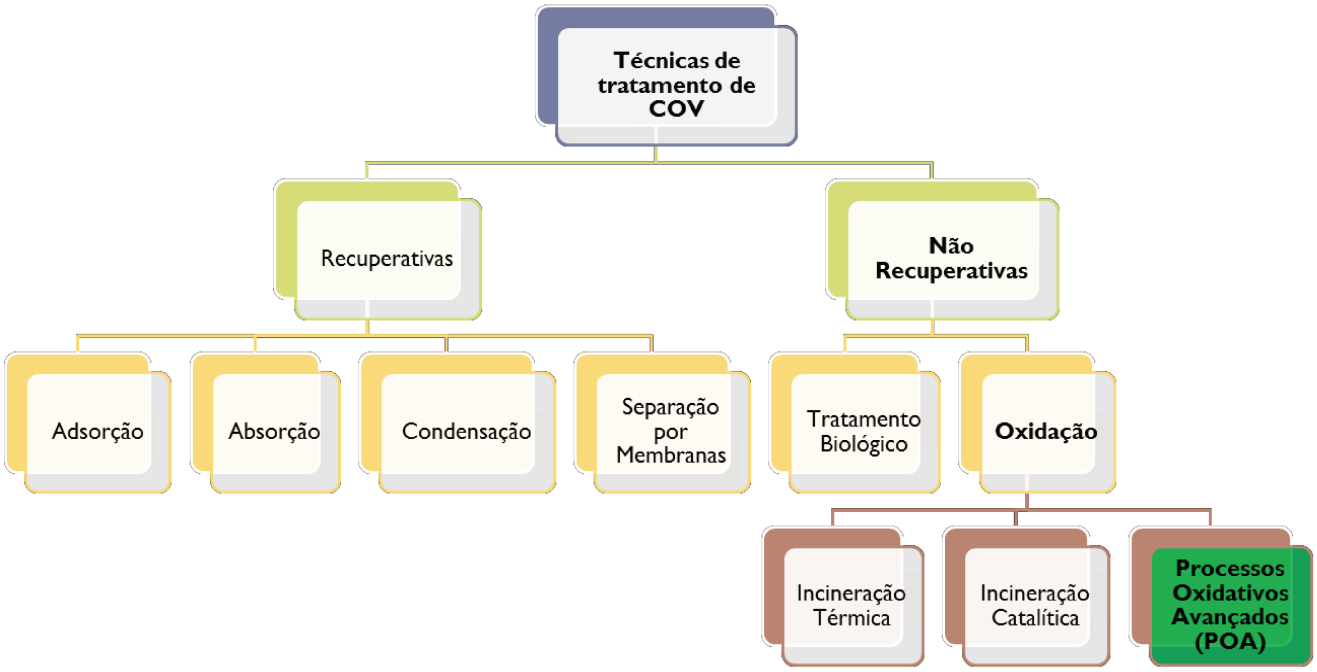


Figura 5: Técnicas de Tratamento de COV.
Fonte: KHAN e GHOSHAL (2000) adaptado.

O tratamento de COV pelas técnicas recuperativas pode ser classificado em: adsorção, absorção, condensação e separação por membranas.

Uma das tecnologias muito utilizadas para a recuperação de COV é a adsorção, geralmente com carvão ativado, embora existam outros tipos de adsorventes (alumina, zeólitas, siliga gel ou peneiras moleculares). Neste tipo de processo, as moléculas do gás residual aderem à superfície de um sólido (adsorvente), ou seja, o COV é adsorvido na superfície do carvão. Quando todas as superfícies dos poros de carbono forem ocupadas não haverá mais espaço para adsorver os COV, portanto, o adsorvente é trocado ou regenerado. A temperatura para essa tecnologia deve ser controlada, uma vez que o processo de adsorção é exotérmico. Entretanto, segundo Khan e Ghoshal (2000) é necessário estudar alguns parâmetros antes de se escolher o processo de adsorção (especialmente com o carbono), dentre eles: descrição do processo de emissão de COV, volume de escape, temperatura, pressão e umidade relativa do ar de exaustão, composição do COV e suas concentrações, água de refrigeração disponível, entre outros fatores.

A segunda técnica recuperativa, a absorção, é uma técnica que envolve a transferência de uma molécula de gás solúvel a um solvente líquido: tais como água ou hidrocarbonetos de baixa volatilidade. Utilizam-se torres denominadas *scrubbers* para aumentar a superfície de contato do processo de transferência dos compostos das fases gasosas para líquidas. Além disso, sistemas de absorção podem tratar resíduos contendo concentrações muito elevadas de COV, na faixa de 500 a 5.000 ppmv e capacidades de correntes contaminadas de 950 a 47.000 L/s (Khan e Ghoshal, 2000).

A terceira técnica é a de condensação que funciona bem para altas concentrações de COV. Ela é aplicável para a maioria dos poluentes orgânicos com pontos de ebulição relativamente elevados em relação às condições ambientes. Segundo Khan e Ghoshal (2000) a condensação atua para COV com pontos de ebulição acima de 100^{o}F ou 37,8^{o}C e concentrações acima de 5.000 ppmv. Nessa técnica a corrente gasosa é saturada até ocorrer a condensação do vapor, sendo realizada por meio de refrigeração, pressurização ou ambos.

A quarta e última técnica recuperativa consiste em sistemas que utilizam membranas para separar COV em correntes gasosas e baseia-se na diferença de pressão entre dois lados, o da alimentação e a do permeado. As separações por membranas mais comuns são: permeação gasosa e osmose reversa. Segundo Khan e Ghoshal (2000) essas são utilizadas na aplicação de recuperação de solventes (COV) do ar. Entretanto, alguns fatores são necessários para a adaptabilidade do sistema de membranas, tais como: manutenções das membranas, devido à suscetibilidade das condições de funcionamento, incrustações e crescimento bacteriano, custos da membrana e adaptabilidade para diferentes COV.

Dentre as técnicas não recuperativas, no tratamento biológico utilizam-se biofiltros que removem e degradam os COV em um manipulador de ar contaminado e contido (COV ou substâncias odoríferas) utilizando micro-organismos. Os contaminantes orgânicos gasosos atravessam um leito de materiais biologicamente ativos e adsorvidos na sua superfície, onde são subsequentemente degradados por bactérias específicas presentes no leito biologicamente ativo. À medida que os contaminantes são consumidos e não apenas adsorvidos, o leito do biofiltro mantém isenta de resíduos de compostos orgânicos originais.

Entretanto, a taxa de fluxo do contaminante está diretamente relacionada com o tamanho do biofiltro, o que pode resultar em requisitos de espaço relativamente grandes. Um grande volume de meio filtrante é geralmente necessário para fornecer o tempo de residência adequado para a degradação dos COV. Além disso, segundo Khan e Ghoshal (2000) compostos de origem industrial possuem estruturas complexas e podem ser resistentes à ação dos microrganismos, ou pode ocorrer oxidação incompleta resultando em subprodutos mais tóxicos que os compostos originais.

A outra técnica não recuperativa é a de oxidação. A incineração térmica é uma das tecnologias de oxidação muito utilizadas para o tratamento de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos clorados, embora possam ser oxidados para formar ácidos como subprodutos, necessitando de mais operações para os gases residuais (Passant, 1995). Geralmente, os incineradores são aplicáveis para concentrações de poluentes elevadas (> 1000 ppmv), onde são atingidas eficiências de controle entre 95 e 99 por cento, entretanto, para concentrações de poluentes menores (<1000 ppmv) a eficiência é menor, sendo necessária uma grande quantidade de calor o que implica na inviabilidade econômica.

Por outro lado, incineradores catalíticos operam semelhantes aos incineradores térmicos, sendo a principal diferença o gás, que após ter passado através da área de chama, passa pelo interior de um leito de catalisador. O catalisador tem o efeito de aumentar a taxa de reação de oxidação, que possibilita a reação de degradação em temperaturas mais baixas do que em unidades de incineração térmica. Segundo Khan e Ghoshal (2000) a faixa de concentração de COV nas correntes deve estar entre 100 a 2000 ppmv.

Finalmente, dentre as tecnologias desenvolvidas para o tratamento de COV, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA são considerados uma tecnologia promissora, devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes.

Segundo Rochetto (2012), os Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizam agentes oxidantes altamente reativos para desencadearem as reações de oxidação convertendo poluentes em compostos menos nocivos, como gás carbônico e água. São vários os agentes que possuem elevados potenciais de oxidação, como O_3, H_2O_2 ou Cl_2, entretanto, um dos agentes oxidantes muito utilizados é o radical hidroxila.

Os POA 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. Além disso, para cada uma dessas classificações existem os homogêneos, quando utilizam ozônio ou peróxido de hidrogênio em fase gasosa e os heterogêneos, quando utilizam catalisadores em fase diferente do composto a ser degradado, em geral na fase sólida. Exemplos dos processos oxidativos avançados são apresentados na **Figura 6**, conforme as classificações.

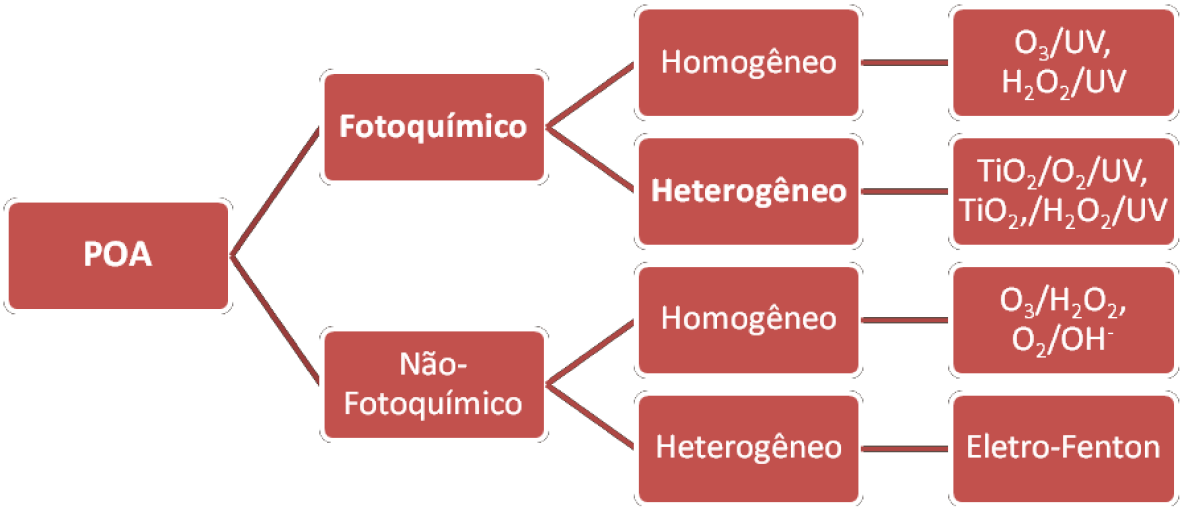


Figura 6: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Os processos que utilizam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, os demais são chamados homogêneos. Segundo Nogueira e Jardim (1997), a Fotocatálise Heterogênea tem sido muito estudada por diversos grupos de pesquisa do mundo, principalmente a partir da década de 80, devido à sua potencialidade de aplicação como método de mitigação de poluentes.

2.4 Fotocatálise Heterogênea

A incidência de luz ultravioleta (UV) em compostos orgânicos voláteis é capaz de causar uma degradação parcial ou total das moléculas, este fenômeno é 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). Entretando, a eficiência da fotólise é inferior quando comparado com processos oxidativos que utilizam agentes oxidantes, como é o caso da fotocatálise heterogênea.

O processo da fotocatálise heterogênea baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do *bandgap* do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação).

A principal característica de um semicondutor é sua divisão em bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. O semicondutor comumente utilizado em fotocatálise heterogênea é o TiO_2, entretanto, para se obter a atividade catalítica ele precisa ser ativado pela luz solar ou artificial.

A superfície do TiO_2 com a incidência de luz em comprimentos de ondas próximos ao *bandgap* da partícula do semicondutor é representada na **Figura 7**.

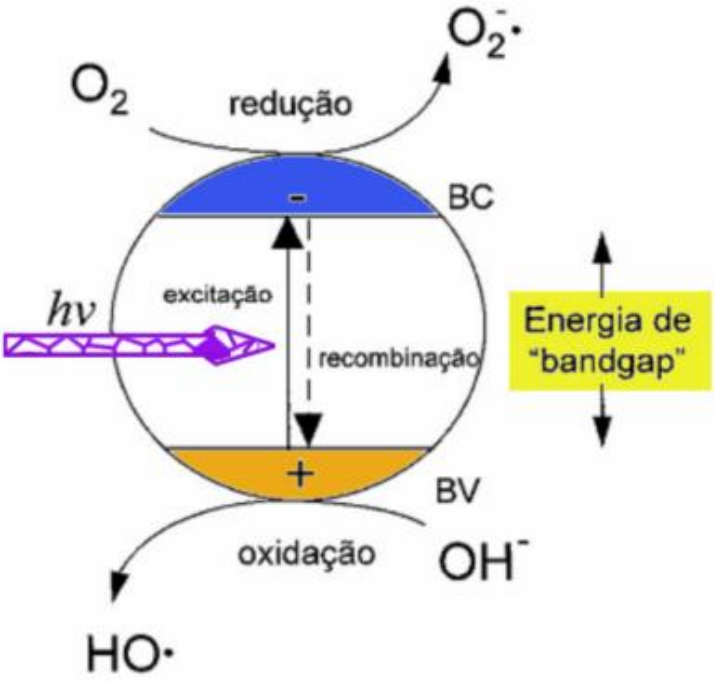


Figura 7: Esquema representativo da partícula de um semicondutor.
Fonte: NOGUEIRA e JARDIM (1998) adaptado.

Sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Ainda segundo os autores, a tecnologia de fotocatálise heterogênea começou a ser reconhecida em 1983 como potencial remediação ambiental, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno por intermédio da irradiação de suspensão de TiO_2. Desde então, a fotocatálise heterogênea tem sido bastante estudada como método de degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de usar a energia solar ou artificial como fonte de irradiação. A aplicação do processo fotocatalítico em fase gasosa estende-se por três grandes áreas: durante a remediação de solos e águas contaminadas, no tratamento de efluentes de chaminés em processos industriais e na descontaminação de interiores. (ALBERICI, 1996).

Desta forma, a absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* do TiO_2 resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração

de um espaço ou uma lacuna com potencial positivo na banda de valência, como é mostrado na Equação 1.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2(e^-_{BC} + h^+_{BV}) \qquad \textbf{Equação 1}$$

Como o *bandgap* do TiO_2 é de 3,2 eV, o rendimento do processo é limitado pela absorção de comprimentos de onda menores que 385 nm, o que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Desta forma, para aplicações em larga escala, utiliza-se energia artificial como fonte de irradiação a fim de obter melhores rendimentos, como por exemplo, a lâmpada ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm.

Segundo Nogueira e Jardim (1998) as lacunas geradas (Equação 1) apresentam potenciais de oxidação bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais livres, como as hidroxilas (HO•) com potencial de oxidação de 2,8 V. Os radicais são gerados a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. As reações são mostradas nas Equação 2 e Equação 3.

$$H_2O(ads) + h^+_{BV} \longrightarrow HO\bullet + H^+ \qquad \textbf{Equação 2}$$

$$OH^- + h^+_{BV} \longrightarrow HO\bullet \qquad \textbf{Equação 3}$$

Ainda, segundo os autores, a eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor, conforme Equação 4.

$$TiO_2(e^-_{BC} + h^+_{BV}) \longrightarrow TiO_2 + \Delta \qquad \textbf{Equação 4}$$

O mecanismo de degradação também pode envolver outras espécies radicais derivadas de oxigênio ($O_2^-\bullet$, $HO_2\bullet$, etc.), formadas pela captura de elétrons fotogerados, ou seja, forma-se o

íon superóxido pela captura do elétron (e-) da banda de condução realizada pelo oxigênio (O_2). O íon superóxido ($O_2^-\bullet$) desencadeia uma série de reações formando também o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cuja decomposição gera mais radicais hidroxila (ROCHETTO, 2012). Portanto, a presença de O_2 é imprescindível nas reações de fotoxidação.

Na Equação 5 é demonstrada o mecanismo de reação de formação do íon superóxido a partir de O_2 e as Equações 6, 7, 8 e 9 mostram a formação do peróxido de hidrogênio. Finalmente, a geração dos radicais hidroxilas pela decomposição do peróxido de hidrogênio é demonstrada pelas equações 10 e 11.

$$O_2 + e_{BC}^- \longrightarrow O_2^- \bullet \qquad \textbf{Equação 5}$$

$$O_2^- \bullet + H^+ \longrightarrow HO_2 \bullet \qquad \textbf{Equação 6}$$

$$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \textbf{Equação 7}$$

$$O_2^- \bullet + HO_2 \bullet \longrightarrow HO_2^- + O_2 \qquad \textbf{Equação 8}$$

$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2 \qquad \textbf{Equação 9}$$

$$H_2O_2 + e_{BC}^- \longrightarrow HO \bullet + OH^- \qquad \textbf{Equação 10}$$

$$H_2O_2 + O_2^- \bullet \longrightarrow HO \bullet + OH^- + O_2 \qquad \textbf{Equação 11}$$

Considera-se, pois, que a principal fonte de radicais hidroxilas (HO•) em fotocatálise heterogênea é a água, embora haja alternativas da formação de OH^- a partir das reações do íon superóxido ($O_2^-\bullet$) ou de espécies radicalares derivadas de oxigênio. Segundo Rochetto (2012), as hidroxilas são os oxidantes primários das reações e consequentemente são consumidos durante as

mesmas havendo, assim, a necessidade de hidratar-se o sistema continuamente para manter a formação de hidroxilas e a atividade catalítica do dióxido de titânio.

Conforme Litter (1999) a técnica de fotocatálise heterogênea possui uma grande eficiência na decomposição de compostos orgânicos, como por exemplo, dos hidrocarbonetos alcanos e alcenos, aromáticos, aldeídos e ácidos orgânicos. Esses compostos podem ser degradados por fotocatálise heterogênea formando CO_2 e H_2O. Entretanto, reforça a autora, uma investigação detalhada é fundamental para melhorar o desempenho do fotocatalisador, aumentar as baixas eficiências dos fótons, alcançar conversões altas e diminuir o tempo de conversão.

A deposição de metais inibe o acúmulo de compostos intermediários na superfície do catalisador, que causam a desativação do mesmo. Assim, a deposição de metal pode controlar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 (EINAGA, 2006).

A recombinação entre elétrons e lacunas formadas na superfície do TiO_2 é apontada como o principal limitante para a eficiência fotocatalítica, por isso, a adição de metais à estrutura de TiO_2 melhoram consideravelmente o seu desempenho fotocatalítico de diferentes produtos químicos orgânicos (ZHONG *et al*, 2009).

2.4.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um pigmento branco utilizado em várias aplicações, como por exemplo em processos de pintura, papel, protetor solar e corantes. É o semicondutor mais utilizado para a fotocatálise devido a sua fotoatividade, estabilidade química, atoxicidade e baixo custo.

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e bruquita, sendo as formas anatase e rutilo as mais comuns. Dados cristalográficos mostram que rutilo e

anatase possuem estrutura tetragonal, onde o átomo de Ti encontra-se coordenado octaedricamente por seis átomos de oxigênios equidistantes. Maiores detalhes sobre as propriedades físicas do TiO_2 constam do trabalho de Rochetto (2012).

Segundo os autores Thamaphat *et al* (2008), o rutilo é uma fase estável a alta temperatura e tem *bandgap* de 3,0 eV (415 nm) e a anatase é formada a uma temperatura inferior e tem *bandgap* de 3,2 eV (380 nm) (THAMAPHAT *et al*, 2008). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

No caso do TiO_2, na forma anatase, a energia de *bandgap* está em torno de 3,2 eV, que demanda radiações com comprimento de onda menores do que 384 nm (região do UV é suficiente) para que ocorra excitação eletrônica do semicondutor (HEWER, 2006).

Thamaphat *et al* (2008) salienta também que o tamanho das partículas de TiO_2 é um fator importante que afeta o desempenho deste material nas suas diversas aplicações. São vários os estudos dedicados na preparação de nanopartículas de TiO_2, como o método via sol-gel, precipitação homogênea, métodos hidrotermais e síntese pelo meio de sais fundidos (THAMAPHAT *et al*, 2008).

Entretanto, o TiO_2 é comercializado por diversos fabricantes, sendo os dois mais conhecidos o P25 da Degussa e o da Sigma *Aldrich*, possuindo ambos uma microestrutura cristalina preparada com, pelo menos, 80% da forma anatase.

2.4.2 Impregnação de metais ao TiO_2

Vários pesquisadores relatam que o estado de oxidação dos metais nobres na superfície de TiO_2 podem afetar o desempenho do fotocatalisador. Em geral, metais nobres possuem maior potencial de redução, atuando na separação de cargas e diminuindo a taxa de recombinação de elétrons (e^-) e lacunas (h^+).

Litter (1999) destaca os possíveis metais a serem adicionados no TiO_2 em fotocatálise heterogêna: cobre (Cu), ferro (Fe), prata (Ag), cromo (Cr), paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh), irídio (Ir), ósmio (Os), ouro (Au) e outros.

Ainda, de acordo com Paschoalino (2006) a eficiência do processo fotocatalítico pode ser otimizada pelo uso de dopantes como Ag, Au, Rh, Pt e Pd. Isto pode ser explicado pelo fato de metais de transição diminuirem o *bandgap* do semicondutor, favorecendo a transferência do elétron da BV para a BC, também podendo influenciar no fenômeno de recombinação elétron/lacuna que ocorre na superfície do fotocatalisador.

A impregnação de ródio (Rh) no TiO_2 foi estudado por Einaga (2004) para mineralização de hidrocarbonetos aromáticos. O autor observou, após 10 horas de atividade, a oxidação do Rh na superfície do TiO_2. O metal foi reativado por meio de uma corrente de H_2/N_2 gasoso, à 400^oC. Apesar da reativação, a sua aplicação em escala industrial seria inviável.

Einaga *et al* (2006) e Young *et al* (2008) realizam estudos do TiO_2 impregnados com Ag. Os resultados de Einaga (2006) apresentam um melhor rendimento dos catalisadores com TiO_2/Ag, enquanto Young *et al* (2008) demonstra que Ag tem efeito desprezível sobre o desempenho fotocatalisador.

Na mesma pesquisa de Young *et al* (2008) o estudo apresenta Pt impregnado no TiO_2 para a mineralização do tolueno, demonstrando que a presença de Pt sobre o fotocatalisador melhora sua capacidade para degradar o composto volátil, porém, há desativação do catalisador.

Sendo assim, a modificação de semicondutores por intermédio da impregnação de metais tem sido muito utilizada a fim de aumentar a atividade fotocatalítica. Paládio (Pd) em dióxido de titânio (TiO_2) é um catalisador potencialmente interessante para a eliminação de poluentes do ar, o paládio pode promover efetivamente a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (ZHONG *et al*, 2009). O autor cita ainda que Pd em TiO_2 absorve muito mais luz do que o TiO_2 na região da luz visível.

Zhong *et al* (2009) estudou o processo de decomposição do benzeno. Ele afirma que o TiO_2 puro desativa após 3,0 h com conversão de 28,2%. Entretanto, quando ele adiciona paládio ao dióxido de titânio (0,25% de Pd em TiO_2) há um aumento da atividade catalítica para 6,0 h alcançando a conversão de 65,3%. Somente após 6h é que há um declínio da atividade catalítica. Entretanto o uso de 0,25 % de Pd em TiO_2 demonstra uma atividade fotocatalítica de 2,32 vezes

maior comparado com o uso de TiO_2 puro e o tempo de duração é de 2,0 vezes mais do que de TiO_2 puro.

Belver *et al* (2003) comentam que metais preciosos do grupo da platina, como o paládio, são eficazes para o processo de oxidação de COV. Os autores utilizam o paládio impregnado no dióxido de titânio e demonstra que o uso deste catalisador (TiO_2/Pd) é altamente eficiente para a remoção de compostos orgânicos voláteis. Além disso, o principal efeito do paládio é impedir a desativação dos fotocatalisadores e aumentar a fotoatividade do dióxido de titânio.

Entretanto, mesmo considerando a eficiência dos metais no processo da fotocatálise, leva-se em consideração também a disponibilidade e custo dos metais. O custo médio de 1 grama do metal Pd é semelhante à Pt, 2 (duas) vezes mais barato que o Au, 5 (cinco) vezes mais barato que o Rh e 63(sessenta e três) vezes mais caro que a Ag.

Além disso, são vários os fatores estudados com a impregnação de metais ao TiO_2, dentre eles, o tipo de fonte de irradiação, compostos orgânicos selecionados e sistemas experimentais construídos. Como várias pesquisas demonstram que a adição de metais nobres na estrutura de dióxido de titânio melhoram o rendimento do catalisador, comparado com o TiO_2 puro, será explorado nesta pesquisa, o efeito do TiO_2 impregnado com paládio. As técnicas utilizadas para caracterização do catalisador são Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia foto-eletrônica de Raios X (XPS), UV-Vis com Refletância Difusa, Fisissorção de N_2 pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Quimissorção seletiva de Hidrogênio (H_2).

2.4.3 Variáveis e parâmetros do Processo

Em fotocatálise heterogênea é imprescindível avaliar e levar em consideração algumas variáveis que podem afetar o processo fotocatalítico e, consequentemente, a eficiência do processo de tratamento de compostos orgânicos voláteis. De acordo com Rochetto (2012), destacam-se as variáveis:

2.4.3.1 Oxigênio

A presença de O_2 é fundamental para a oxidação dos compostos orgânicos voláteis. O oxigênio molecular é um eficiente sequestrador de elétrons na banda de condução, evitando desta forma o processo de recombinação e^-/h^+.

"Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e transferência interfacial de cargas, são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semicondutor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação" (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

2.4.3.2 Umidade

Em fotocatálise heterogênea na fase gasosa a principal fonte de radicais hidroxilas é a umidade presente na corrente de entrada do reator. Como estes radicais são os oxidantes primários das reações e serão consumidos durante as mesmas, fica evidente a necessidade de reidratar o sistema continuamente para manter a atividade do catalisador (ROCHETTO, 2012). De acordo com Alberici (1996) a variação da umidade relativa na faixa de 23 a 80% não afeta a eficiência do processo, sendo suficiente para manter a eficiência do processo fotocatalítico gasoso.

Nos estudos de Alberici (1996), baixos e altos níveis de umidade interferem no processo de degradação do tolueno. Isso pode ser explicado pelo fato de que, em baixos níveis de umidade, o decréscimo da atividade catalítica com a diminuição da umidade pode ser explicado devido à redução do número de radicais OH• na superfície do catalisador, enquanto que em altos níveis de umidade, o decréscimo observado na atividade com o aumento da umidade do sistema pode ser atribuído à competição entre moléculas de água e o composto orgânico pelos sítios ativos da superfície.

2.4.3.3 Temperatura

A literatura tem proposto que a temperatura tem pouca influência sobre as velocidades de degradação. Peral e Ollis (1992) estudaram a degradação de 1-butanol em temperaturas acima da temperatura ambiente (61-62^{o}C ou 75-80^{o}C) e nenhuma diferença na velocidade de degradação foi observada. A Fotocatálise heterogênea é ativada por fótons, portanto não necessita de energia adicional para aquecimento e pode operar em temperatura ambiente (ROCHETTO, 2012).

2.4.3.4 Concentração Inicial do COV

Estudos da influência da concentração inicial dos COV na corrente de entrada são necessárias para avaliar a dependência do percentual de conversão desses compostos. No estudo de Alberici (1996) a fotodegradação do tricloroetileno (TCE) foi estudada numa faixa de concentração de 130 a 33500 ppmv e observou-se que a porcentagem de degradação foi em torno de 99% na faixa entre 130 a 15000 ppmv, já em concentrações mais elevadas, 33500 ppmv, a porcentagem de degradação foi de apenas 60%.

2.4.3.5 Transferência de Massa

Em sistemas onde o catalisador está imobilizado em um suporte estacionário, podem ocorrer limitações por transferência de massa, uma vez que as reações ocorrem na superfície do catalisador.

A transferência de massa de reagentes do fluido para a superfície do catalisador é dependente da velocidade do fluido, do diâmetro do tubo e das propriedades dos fluidos, como a massa específica e viscosidade. Dessa forma, a influência da transferência de massa pode ser estimada pelo cálculo do número de Reynolds, avaliando-se o tipo de escoamento (forma laminar ou turbulenta). O cálculo do número de Reynolds é expresso na Equação 12.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \times v \times D}{\mu} \qquad \textbf{Equação 12}$$

A limitação da transferência de massa ocorre quando a reação é muito rápida e a transferência de massa é lenta. Para tanto, faz-se necessário analisar a turbulência do escoamento do sistema para compreender a transferência de massa.

2.4.3.6 Atividade Fotocatalítica

A perda da atividade fotocatalítica do semicondutor inorgânico em fotocatálise heterogênea deve ser considerada, pois, compostos intermediários que são formados ao serem adsorvidos pelo catalisador prejudicam o alcance dos sítios ativos pelos compostos de interesse. Este fenômeno, também denominado de envenenamento do catalisador, é mais frequente em trabalhos em fase gasosa e em estudos de compostos com anéis aromáticos ou nitrogenados.

Uma das alternativas para evitar a perda da atividade fotocatalítica é o emprego de metais nobres na estrutura do TiO_2. Além disso, a atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser recuperada após iluminação UV do catalisador, em presença de ar puro durante algumas horas (PERAL e OLLIS, 1992).

2.4.3.7 Subprodutos da reação

A razão para a formação de subprodutos está ligada não só as variáveis das condições operacionais (umidade, concentração inicial do COV, fonte de luz e oxigênio), mas também a configuração de cada tipo de reator, ao mecanismo das reações de oxidação envolvidas e possivelmente as diferenças entre as diversas técnicas analíticas existentes (ROCHETTO, 2012).

2.4.3.8 Tempo de Residência

Em reatores em fluxo contínuo a razão entre o volume do reator (V) [cm^3] e a vazão total do fluido no reator (Q) [cm^3s^{-1}] é chamada de tempo espacial. O tempo espacial (τ) pode também ser chamado de tempo de residência médio quando a temperatura, pressão e massa específica não se alteram ao longo do reator (ALBERICI, 1996).

De acordo com Rochetto (2012) para fluxos turbulentos é esperado também que em tempos de residência mais elevados o percentual de degradação aumente, já que o poluente tem mais tempo de contato com o catalisador e, portanto pode reagir com mais eficiência dentro do sistema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada nesta dissertação terá abordagem quantitativa e qualitativa. A abordagem quantitativa considera uma visão sistemática da investigação, que requer a coleta e seleção de dados, aplicação de instrumentos técnicos para a análise do problema. A abordagem qualitativa procurará conhecer o comportamento intrínseco do problema, que se dá por meio de uma avaliação técnica do sistema experimental estudado.

O desenvolvimento da dissertação foi dividido em fases.

Na primeira fase selecionam-se os compostos orgânicos voláteis (COV) que serão estudados. A segunda fase apresenta o desenvolvimento da preparação do catalisador impregnado com paládio pelo método de redução com $NaBH_4$ e a caracterização do catalisador. A terceira fase detalha o reator utilizado no processo de degradação ou oxidação dos COV, dando ênfase ao tipo de reator, ao recobrimento do mesmo e a escolha da fonte de luz. Na quarta fase é apresentado o sistema experimental do processo, bem como os acessórios envolvidos. Por fim, a quinta fase consiste na coleta de dados do processo de oxidação dos COV, também denominado "tratamento dos COV".

A **Figura 8** ilustra as fases do procedimento metodológico.

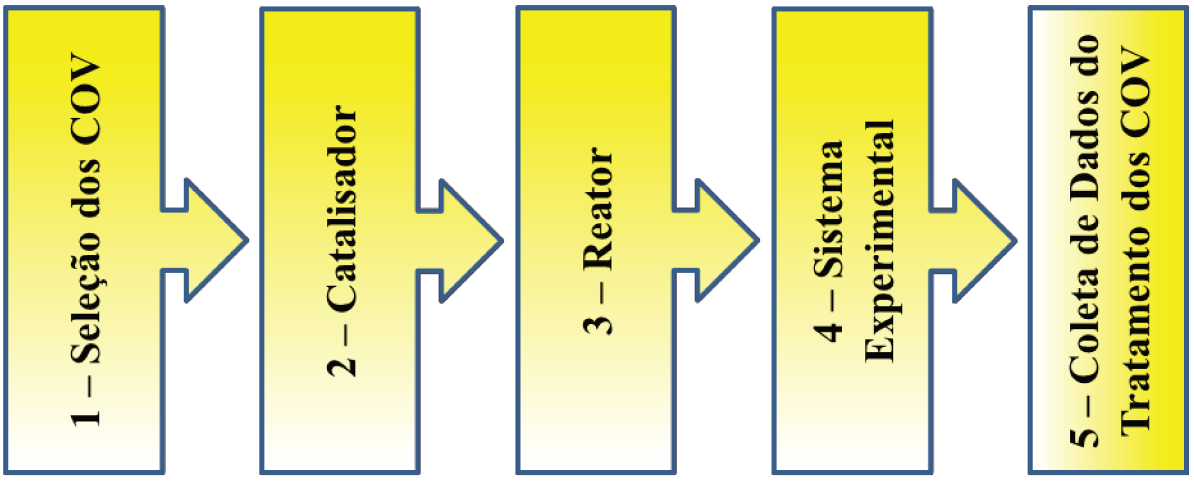


Figura 8: Interação das fases do procedimento metodológico.

3.1 Seleção dos COV

Os compostos orgânicos selecionados para o processo de degradação foram: n-octano, iso-octano, n-hexano, ciclohexano e metil-ciclohexano. Esses poluentes são de grande interesse ambiental devido ao uso em larga escala nos processos industriais (como solventes) e automobilísticos (combustíveis).

As emissões desses compostos contaminam o ar e são prejudiciais à saúde humana, portanto, a degradação dos COV selecionados é de suma importância.

Os reagentes utilizados, assim como suas especificações são:

- n-octano [C_8H_{18}], *Sigma Aldrich*., Lote #BCBG8172V;
- 2,2,4-trimetilpentano ou iso-octano [C_8H_{18}], *Sigma Aldrich*, Lote #BCBJ0805V;
- n-hexano P. A. [C_6H_{14}], *Merck*, Lote K33039974 412;
- metilciclohexano 99% [C_7H_{14}], *Acros Organics*, Lote A0272364;
- ciclohexano [C_6H_{12}], *Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda*.

3.2 Catalisador

O catalisador a ser utilizado no sistema experimental é o TiO_2 comercial da *Sigma Aldrich* (99% anatase). O TiO_2 será impregnado com paládio metálico (Pd^0). A fonte de Pd^0 é o $Pd(NO_3)_2$ da *Sigma Aldrich* (Lote#BCBJ8109V).

O catalisador, após preparação e caracterização, será imobilizado nas paredes internas de um reator tubular, de acordo com as referências que relatam que este sistema oferece maior eficiência de degradação e menor geração de subprodutos quando comparado, por exemplo, a reatores empacotados com sólidos em suspensão (Alberici, 1996; Rochetto, 2012).

3.2.1 Preparação do Catalisador

Os métodos de impregnação de metais em TiO_2 mais utilizados, de acordo com a literatura internacional, são: impregnação direta, foto-irradiação e redução com boroidreto de sódio ($NaBH_4$).

Pelo método da impregnação direta a solução aquosa do sal metálico é adicionado diretamente na suspensão de TiO_2. Os íons metálicos são adsorvidos na superfície do TiO_2. A suspensão é agitada, filtrada, a torta da filtração é seca e calcinada.

Pelo método da foto-irradiação a solução aquosa do sal metálico também é adicionado diretamente na suspensão de TiO_2 acrescentando uma solução doadora de elétrons, como o metanol (YOUNG *et al*, 2007) a fim de auxiliar na redução do metal. Após esse procedimento, a suspensão deve ser iluminada por uma lâmpada de mercúrio por várias horas. A suspensão é lavada, centrifugada e a fase sólida é seca. Einaga *et al* (2001) borbulharam N_2 na suspensão com o objetivo de remover o O_2 dissolvido antes da irradiação.

Fu *et al* (1995) demonstraram que TiO_2-Pt preparada pela redução de H_2PtCl_6 com $NaBH_4$ possui uma atividade muito maior para oxidação do benzeno. Os autores Vorontsov *et al* (2000), constataram que o TiO_2 platinizado preparado pelo método do $NaBH_4$ é mais ativo para a oxidação completa do gás acetona.

O método de redução com $NaBH_4$ foi a técnica escolhida para impregnação de Pd em TiO_2, pois pelas referências estudadas, Vorontsov *et al* (2000), Melo *et al* (2012), Naldoni *et al* (2013) e Zhou *et al* (2013) demonstram que esse método contribui para a formação de nanopartículas metálicas (neste caso, o paládio no estado de oxidação zero) em TiO_2 e por ser um método simplificado.

De acordo com Melo *et al* (2012) uma das principais dificuldades no experimento de síntese de nanopartículas metálicas é a obtenção de suspensões coloidais estáveis, já que as nanopartículas metálicas possuem uma alta energia superficial, favorecendo a agregação das nanopartículas.

Entretanto, de acordo com os autores, para evitar a agregação das nanopartículas, a preparação de sistemas coloidais geralmente é efetuada em presença de espécies denominadas estabilizadores. Desse modo, a estabilidade das suspensões pode ser garantida pela presença de

íons boroidreto que se adsorvem nas superfícies das nanopartículas, gerando repulsões eletrostáticas entre elas.

O boroidreto de sódio ($NaBH_4$) é um agente redutor forte muito utilizado para reduzir íons metálicos. O ânion boroidreto (BH_4^-) reage rapidamente com cátions metálicos como Ag, Pt e Pd. Além disso, o $NaBH_4$ é adicionado em excesso em relação ao sal durante a síntese, pois ele atua simultaneamente como agente redutor dos íons metálicos e na estabilização das nanopartículas que se formam.

Vale destacar que como o $NaBH_4$ é um agente redutor forte é necessário o resfriamento prévio da mistura reacional sob banho de gelo, assim como a adição gota a gota da solução de $NaBH_4$ gelada, a fim de controlar a velocidade de reação.

"*(...) uma energia favorável para o crescimento das partículas é fornecida pela formação do material em escala macroscópica; desta maneira, a remoção desta energia de ativação, pela diminuição da temperatura do sistema, interrompe o crescimento, permitindo um controle cinético mais preciso do tamanho destas partículas*". (MELO *et al*, 2012).

Sendo assim, uma solução aquosa do $Pd(NO_3)_2$ é adicionada à suspenção de TiO_2 e água, e deixada sob banho de gelo e agitação em ultrassom para que os metais sejam adsorvidos na superfície do TiO_2. Depois, é adicionada a solução aquosa de $NaBH_4$ gelada em quantidade 3 vezes maior a estequiométrica. A redução dos metais ocorre *in-situ*, ou seja, na superfície do TiO_2.

Após lavagem, filtração e secagem, os catalisadores TiO_2 e TiO_2/Pd foram caracterizados por DRX, XPS, UV –Vis com Refletância Difusa, BET, MEV e Quimissorção seletiva de H_2. Os métodos de caracterização realizam a validação do procedimento de síntese, pois confirmam a presença dos metais na forma reduzida, bem como a manutenção da cristalinidade do TiO_2. A seguir, serão demonstradas detalhadamente as etapas do processo de redução com $NaBH_4$.

Todas as vidrarias são previamente lavadas com água e detergente. Após o procedimento de lavagem normal, é realizada a limpeza com uma solução de potassa alcoólica (12 mL de água, 12 g de KOH e 100 mL de álcool etílico) e água destilada, a fim de eliminar qualquer impureza presente no meio que pode servir como sítio de nucleação e promover a agregação das nanopartículas em solução, de acordo com Melo *et al* (2012).

As etapas dos processos são divididas em:

- **Etapa 1**: Suspensão de TiO_2 e $Pd(NO_3)_2$

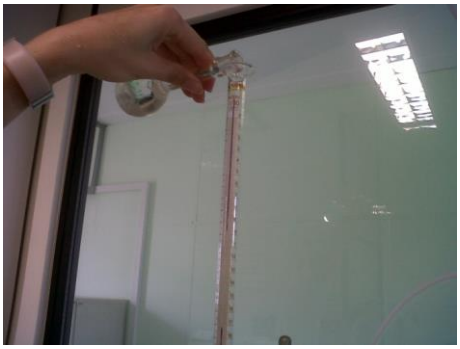
Na etapa 1 é realizado a pesagem do TiO_2 e, em seguida, é transferido para um balão volumétrico de 100 mL completando o volume com água deionizada. É realizado a pesagem do sal $Pd(NO_3)_2$ (massa do metal equivalente à 1% na mistura com TiO_2). O sal é transferido para um balão volumétrico de 100 mL completando o volume com água deionizada. A solução do sal é misturada ao erlenmeyer contendo a suspensão de TiO_2. A mistura de TiO_2 e o sal é agitada por aproximadamente 40 minutos no agitador magnético e mais 25 minutos no ultrassom. A **Figura 9** ilustra os processos da etapa 1 da preparação do catalisador.

(a) Suspensão de TiO_2 **(b) Solução de $Pd(NO_3)_2$** **(c) Mistura de $Pd(NO_3)_2$ em TiO_2**

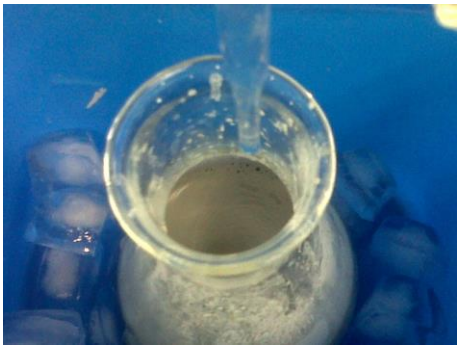
Figura 9: Processos da Etapa 1 da Preparação do Catalisador.

- **Etapa 2**: Adição de $NaBH_4$ em excesso na suspensão de TiO_2 e $Pd(NO_3)_2$

A solução de $NaBH_4$ é preparada com água deionizada suficiente para completar 100 mL num balão volumétrico. Essa mistura é refrigerada por aproximadamente 30 minutos na geladeira. A solução é transferida à bureta para iniciar o processo de redução do metal. Assim, a suspensão de TiO_2 com o sal, em banho de gelo e agitação constante, recebe o gotejamento da solução de $NaBH_4$ gelada pela bureta com uma vazão de, aproximadamente, 1 gota/segundo. Percebe-se que a coloração da mistura de TiO_2 com o sal é logo alterada para uma coloração café com leite. A **Figura 10** ilustra os processos da etapa 2 da preparação do catalisador.



(a) Adição de $NaBH_4$



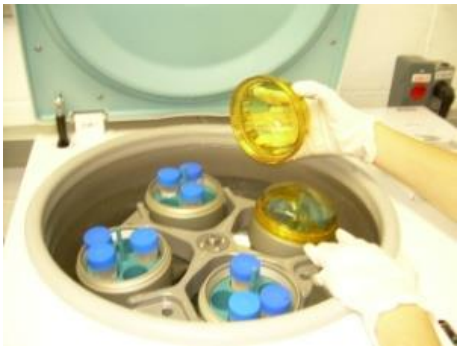
(b) Coloração da mistura com o gotejamento de $NaBH_4$

Figura 10: Processos da Etapa 2 da Preparação do Catalisador.

- **Etapa 3**: Lavagem com água destilada e centrifugação

Após o processo de redução (gotejamento do $NaBH_4$ na suspensão de TiO_2 com o sal) a suspensão é submetida à centrifugação. Divide-se a suspensão em vários tubos "falcon" e realiza-se, pelo menos, 4 lavagens com água destilada para eliminação de impurezas do processo reacional, num tempo de centrifugação de, aproximadamente, 10 à 12 minutos cada (**Figura 11**).

(a) Tubo "falcon"



(b) Centrífuga com os tubos "falcon"

Figura 11: Processos da Etapa 3 da Preparação do Catalisador.

- **Etapa 4**: Filtração à vácuo

A suspensão limpa é filtrada à vácuo (**Figura 12**).

Figura 12: Processos da Etapa 4 da Preparação do Catalisador.

- **Etapa 5**: Secagem

Após a Etapa 4, a mistura de TiO_2 impregnado com Pd é levada à estufa com a temperatura de 60ºC por, aproximadamente, 24 horas conforme é apresentado na **Figura 13**. Após esse período, a amostra seca é macerada.

(a) Estufa **(b) Amostra macerada**

Figura 13: Processos das Etapas 5 da Preparação do Catalisador.

Na **Figura 14** são ilustradas as etapas simplificadas do processo de redução com $NaBH_4$.

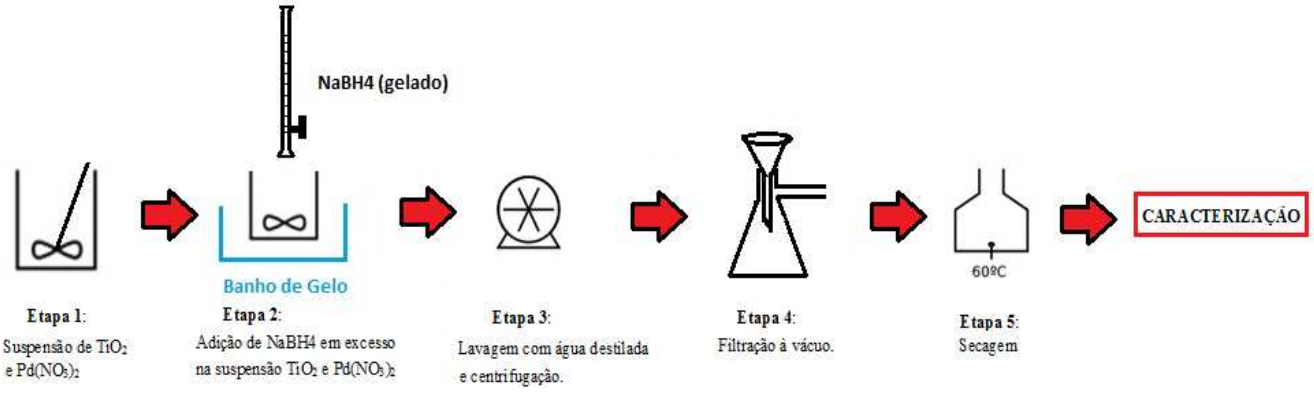


Figura 14: Procedimento experimental simplificado da redução com $NaBH_4$.

Os catalisadores secos e macerados foram utilizados para o recobrimento do reator empregando o mesmo procedimento para o TiO_2 puro.

3.2.2 Caracterização do Catalisador

Os catalisadores, TiO_2 e TiO_2/Pd foram caracterizados pelas técnicas Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia foto-eletrônica de Raios X (XPS), UV–Vis com Refletância Difusa, Brunauer, Emmett e Teller (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Quimissorção seletiva de H_2. Essas são as principais técnicas utilizadas para caracterizar os catalisadores utilizados em Fotocatálise.

3.2.2.1 Técnica de Difração de Raios X (DRX)

O DRX é uma técnica analítica para identificação e determinação quantitativa das formas cristalinas do TiO_2 e conhecimento das fases.

Essa técnica foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ, UNICAMP. O equipamento utilizado foi da marca Philips modelo X'Pert, com radiação Kα do Cu (λ = 1,5418 Å), 40 kV, 40 mA e velocidade de 1° min^{-1} e temperatura ambiente, para a determinação das fases obtidas. Os difratogramas foram obtidos na região 2θ variando de 10 a 90º. As amostras foram preparadas a partir da amostra em pó, prensando o sólido numa porta-amostra de alumínio.

3.2.2.2 Técnica de Espectroscopia foto-eletrônica de Raios X (XPS)

XPS é uma técnica superficial na qual constata-se o estado de oxidação dos elementos da superfície e a dispersão de paládio sobre o TiO_2.

Essa técnica foi realizada no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física (IFGW), UNICAMP. Os espectros de XPS foram obtidos num analisador esférico VSW HA-100 e radiação não monocromada AlKα radiation (hv=1486.6 eV). Os espectros de alta resolução

foram medidos com energias constantes do analidor de 44 eV. A pressão durante as medições foi sempre menor que $2x10^{-8}$ mbar. As amostras de pó foram prensadas em pallets e fixas a um suporte de amostras de aço inoxidável. Foi utilizada a curva de Gauss para a coleta de dados.

Espectros de energia de ligação foram registrados nas regiões de C1s, Ti2p, O1s, Pd3d. A calibração foi feita usando a linha do C1s 284,6 eV.

3.2.2.3 Técnica de UV-Vis com Reflectância Difusa.

UV-Vis com Reflectância Difusa é uma técnica que fornece informações do comportamento óptico dos materiais, muito utilizada em fotocatálise. Essa técnica estima os valores de *bandgap* para materiais contendo TiO_2. Os valores de *bandgap* foram estimados pelo método proposto por Tandon e Gupta (1970). Segundo os autores, para um semicondutor, calcula-se o *bandgap* extrapolando a porção linear da curva de absorção e a sua intersecção com o eixo de comprimento de onda.

Por intermédio da relação de Planck calcula-se se o *bandgap* dado pela Equação 13:

$$E = h \times \frac{c}{\lambda} \qquad \textbf{Equação 13}$$

Sendo "h" a constante de Planch ($4{,}1357x10^{-15}$eV.s), "c" a velocidade da luz ($2{,}9979x10^{17}$ nm/s) e "λ" o comprimento de onda, a energia de *bandgap* (E) pode ser obtida na Equação 14:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \qquad \textbf{Equação 14}$$

Essa técnica foi realizada pela Central Analítica no Instituto de Química, UNICAMP. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção de UV-Vis Varian Cary 5000. Os espectros foram analisados numa região entre 200 e 800 nm.

3.2.2.4 Técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

O BET é uma técnica para determinação da área superficial da amostra. Os materiais foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio em um analisador *Micromeritics ASAP* 2010, a 77 K. Antes de cada análise, as amostras foram tratadas a vácuo, por 16 h, a 150 ^{o}C.

Essa técnica foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ, UNICAMP.

3.2.2.5 Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV ilustra a superfície do material. Os materiais foram caracterizados por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Leo440i no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ, UNICAMP.

As amostras foram dispersas diretamente num porta amostra metálica. Uma cobertura fina de ouro foi aplicada sobre as amostras utilizando um *Sputter Coater*. O LRAC posui também um módulo de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), uma técnica de análise elementar que fornece um espectro com caracterização química e quantificação dos elementos de uma amostra.

3.2.2.6 Quimissorção seletiva de Hidrogênio (H_2)

A quimissorção com H_2 é uma técnica utilizada que fornece informações sobre o tamanho médio das partículas metálicas, da área metálica e da fração de átomos metálicos expostos. Essa é uma técnica muito utilizada na caracterização de catalisadores heterogêneos.

Os materiais foram caracterizados no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAQ) na FEQ, UNICAMP. O equipamento utilizado na realização das análises foi um *Micromeritics*, modelo ASAP 2020 C. A quimissorção seletiva de H_2 foi realizada à 343K (70^oC), de acordo com o experimento proposto por Tapin, B. *et al* (2014).

As etapas da técnica experimental foram:

1. Evacuação à 423 K por 2 h. Objetivo: Remover umidades e outras substâncias adsorvidas;
2. Fluxo de H_2 à 423 K por 1 h. Objetivo: Reduzir o metal Pd;
3. Evacuação à 423 K por 1 h. Objetivo: Retirar o H adsorvido na etapa anterior;
4. Evacuação à 343 K por 30 min. Objetivo: Resfriamento. Preparar para a análise;
5. Quimissorção de H_2 à 343 K. Análise com adsorção de H_2 nos sítios ativos do Pd.

Os cálculos foram realizados considerando que um átomo de hidrogênio é quimissorvido em um átomo superficial do paládio (H:Pd = 1).

3.3 Reator

Utilizou-se um reator tubular de titânio com 6,9 cm de diâmetro, 85 cm de comprimento e volume interno útil anular de 1.160 mL. No seu interior é inserido um cilindro de quartzo com 5,5 cm de diâmetro externo e 85 cm de comprimento.

Uma lâmpada UV do tipo germicida de 100 W de potência, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm foi instalada no interior do cilindro de quartzo para evitar o contato direto da lâmpada com os gases. Os fótons provenientes da lâmpada atravessam o tubo de quartzo (que não absorve radiação UV) e alcançam a superfície interna do tubo externo onde se encontra a camada de catalisador a ser irradiada. A reação fotocatalítica ocorre nesta superfície.

A corrente gasosa contendo COV entra pelo topo do reator, escoa na região anular entre o cilindro de titânio e o de quartzo e a saída ocorre pelo fundo, como demonstra a **Figura 15**. Um monitor contínuo de hidrocarbonetos (*Thermo Scientific* – Modelo 51i LT) com detector de ionização de chama (FID) foi utilizado para monitorar as concentrações de COV na entrada e na

saída do reator. O monitor forneceu os valores de concentração de hidrocarbonetos totais presentes na amostra, ou seja, o equipamento mede a completa mineralização do composto orgânico. Esta metodologia foi proposta por Rochetto (2012).

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 entrada a fim de modificar o tempo de residência no reator.

O cálculo da conversão pode ser realizado pela Equação 15.

$$X[\%] = \frac{C_i - C_{out}}{C_i} * 100 \qquad \textbf{Equação 15}$$

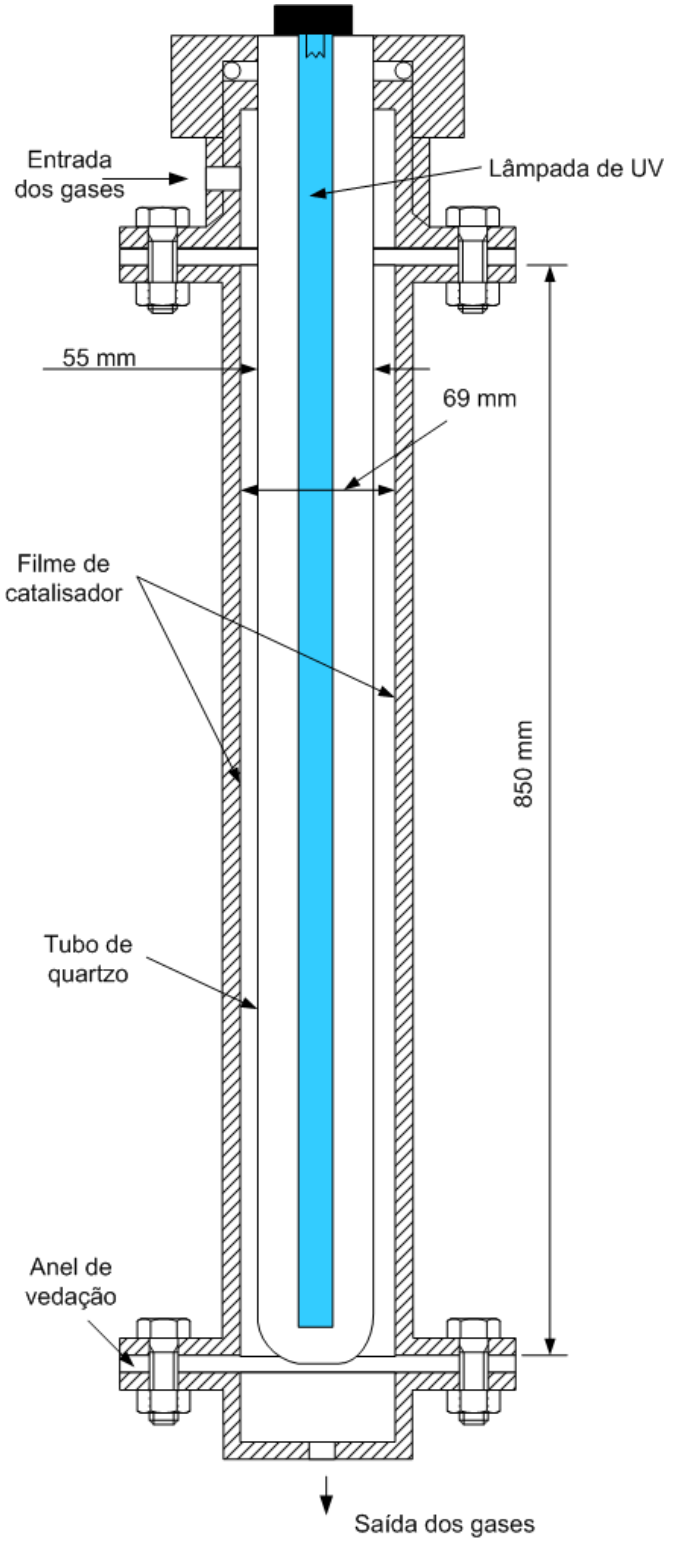


Figura 15: Desenho do reator.
Fonte: Rochetto, 2012.

3.3.1 Recobrimento do Reator

Para a impregnação do catalisador nas paredes internas do reator foi utilizado o método adotado por Rochetto (2012). Para o recobrimento do reator com TiO_2 puro, prepara-se uma suspensão contendo 10 g de TiO_2 comercial em 250 ml de água destilada e 250 ml de álcool etílico.

O reator foi posicionado horizontalmente sobre um apoio giratório para facilitar a distribuição do recobrimento do catalisador em sua parede. A suspensão foi aplicada às paredes internas do reator em diversas camadas, distribuindo-o homogeneamente. Para cada aplicação utilizou-se uma pistola de ar quente para a secagem do material. O catalisador formou um filme bem distribuído aderindo bem à superfície interna do reator. A **Figura 16** ilustra as etapas do processo de recobrimento do reator.

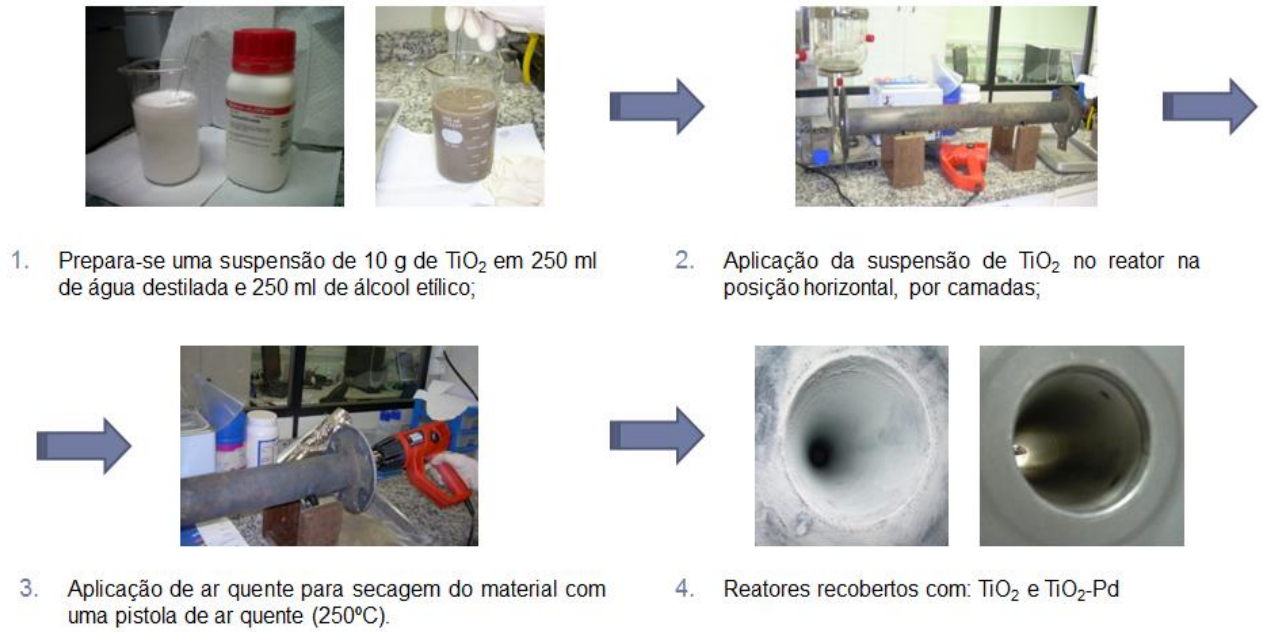


Figura 16: Etapas do processo de recobrimento do reator.

Foram recobertos dois reatores: um reator recoberto com TiO_2 puro e o outro recoberto com TiO_2 impregnado com paládio, sendo ambos preparados pela mesma metodologia e individualmente.

3.3.2 Fonte de Irradiação

A energia de *bandgap* do catalisador TiO_2 está em torno de 3,2 eV, que demanda radiações com comprimento de onda menores do que 384 nm, para que ocorra excitação eletrônica do semicondutor (Hewer, 2006).

Sendo assim, a fonte de irradiação utilizada é uma lâmpada UV do tipo germicida de 100 W com emissão típica na banda UV-C, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (*Trojan Technologies Company,* n° 602654-004, modelo 602807), sendo esta suficiente para excitar os elétrons do dióxido de titânio.

Segundo Rochetto (2012) a radiação ultravioleta encontra-se no espectro eletromagnético em comprimentos de onda intermediários entre a luz visível e os raios-X, variando de 100 a 400 nm, conforme exposto na **Figura 17**.

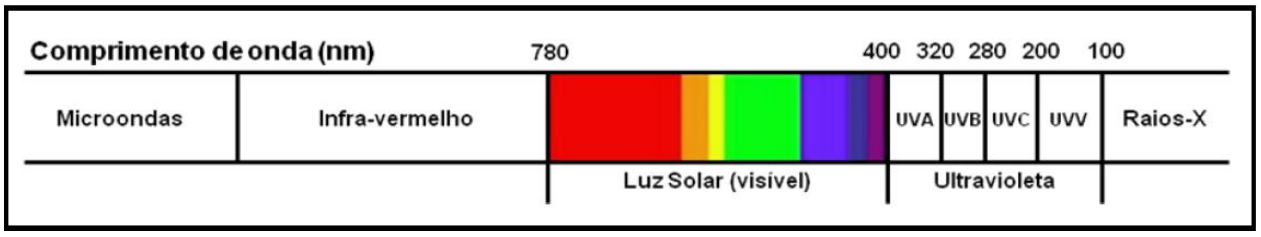


Figura 17: Espectro Eletromagnético.
Fonte: Rochetto, 2012.

Pela **Figura 17**, como o TiO_2 na forma anatase demanda radiações com comprimento de ondas menores do que 384 nm, a região do UV é suficiente. No caso da luz solar (comprimento de onda acima de 400 nm) o seu uso neste procedimento experimental não é viável, pois não seria suficiente para excitar os elétrons do TiO_2.

3.4 Sistema Experimental

O sistema experimental é composto, além do reator detalhado no item 3.3, de componentes auxiliares como compressor, válvulas, rotâmetros de alta precisão e o analisador de hidrocarbonetos totais.

Utiliza-se ar ambiente, o qual é tratado num leito com sílica gel para remoção da umidade e, em seguida, num filtro de carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos. Esse ar purificado alimenta as correntes de diluição, de saturação dos COV, o borbulhador de água para obter umidade no sistema e o funcionamento do detector de ionização de chama (FID).

O ar atmosférico tratado passa por um sistema de borbulhamento de água líquida gerando uma corrente de vapor d'água. O fluxo foi controlado em 100 mL/min, condição suficiente para obter umidade no sistema, conforme Rochetto (2012).

O COV que será tratado no reator é preparado ao longo de uma saturação dos reagentes líquidos. Então, para compostos de maior massa molecular, como o n-octano e iso-octano foi construído um sistema com a técnica de borbulhamento, onde introduz-se uma corrente de ar no interior de um recipiente contendo o composto no estado líquido. Para compostos mais voláteis, como n-hexano, metil-ciclohexano e ciclohexano, foi utilizado a técnica de difusão molecular, onde a corrente de ar percorre um fluxo contínuo pela camada estagnada acima do composto no estado líquido.

As linhas de COV e umidade 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 6900 mL/min (para tempos de residência mínimo de 10 segundos) e à 1700 mL/min (para tempos de residência máximo de 40 segundos).

Finalmente, a corrente de entrada no reator (contendo o COV a ser tratado acrescido de umidade) inicia o contato com o catalisador que está imobilizado na parede do reator. O monitor contínuo de hidrocarbonetos fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais, não englobando neste estudo a especiação química de subprodutos gerados.

O sistema experimental é visualizado na **Figura 18**.

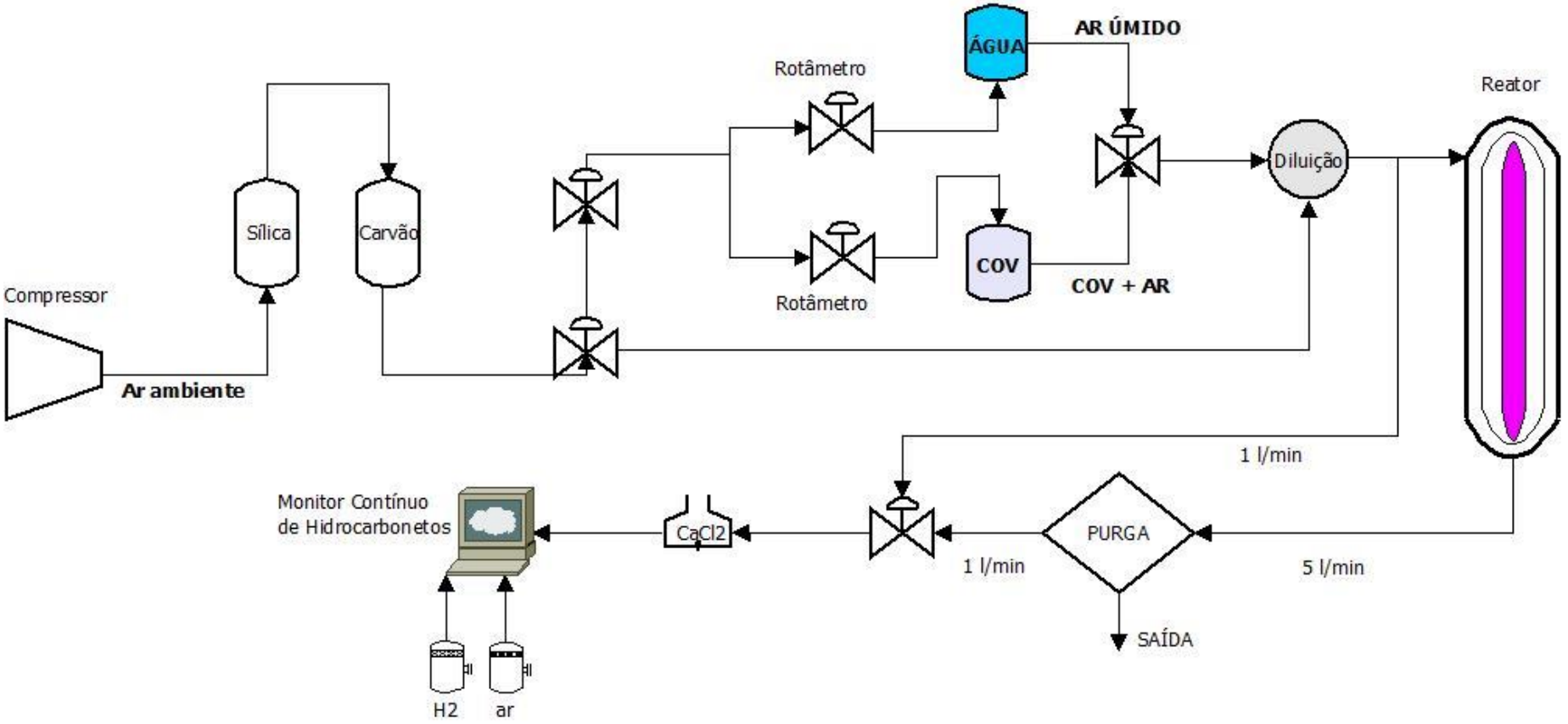


Figura 18: Sistema Experimental Completo para Tratamento dos COV.

3.5 Coleta de Dados da Oxidação dos COV

Para a coleta de dados de oxidação dos COV selecionados, foram realizadas as seguintes etapas experimentais:

Etapa 1) Fotólise

Etapa 2) Fotocatálise com cobertura interna do reator com TiO_2.

Etapa 3) Fotocatálise com cobertura interna do reator com TiO_2 impregnado com Pd.

Na primeira etapa experimental, o reator é polido para eliminar eventuais contaminantes aderidos às paredes e o processo envolve somente a interação irreversível da luz com moléculas causando a sua destruição parcial ou total (fotólise). Na segunda etapa, a coleta de dados é realizada no reator que também é polido, porém, recoberto com TiO_2. E na terceira etapa, a coleta de dados é realizada no reator polido, porém, recoberto com TiO_2 impregnado com o Pd.

A fim de se obter a eficiência fotocatalítica, segundo os autores Alberici (1996), Einaga (2006), Rochetto (2012) e Sano *et al* (2003) é necessário o sistema atingir o estado estacionário para se coletar os dados experimentais.

Contudo, ao ligar o sistema com o ar, umidade e COV por, aproximadamente 1 hora, a concentração dos contaminantes na entrada e na saída do reator são medidas antes de iniciar o processo da reação com a fonte luminosa. Ao se comprovar que ambos os valores são idênticos nesse período (atingido o estado estacionário), a lâmpada de UV é ligada. Aguardava-se, aproximadamente, 1 hora para o início da coleta dos dados quantitativos.

Ao término de cada tratamento, o sistema é submetido a uma corrente de ar e umidade com presença de luz UV por cerca de 10 a 12 horas para limpeza do equipamento e evitar contaminação do catalisador por possíveis compostos intermediários gerados durante a degradação dos COV.

Neste experimento o tempo de residência do COV no reator é variado. O tempo de residência é calculado dividindo-se o volume do reator (V_{reator}), de 1.160 mL, pela vazão volumétrica (Q) na entrada, conforme a Equação 16. O tempo de residência analisado está na faixa entre 10 e 40 segundos.

$$\tau\ [s] = \frac{V_{reator}}{Q}\left[\frac{mL}{mL/s}\right] \qquad \textbf{Equação 16}$$

A influência da variação da concentração inicial na corrente de entrada também é analisada para diferentes valores, conforme cada composto estudado. Para isso, a vazão de entrada é mantida constante, coletando-se pontos para tempos de residência pré-estabelecidos. Repetia-se essa operação alterando a concentração de entrada, ou seja, aumentando a vazão do COV.

Ao se comparar os estudos de fotocatálise do TiO_2 (etapa 2) e TiO_2 com Pd (etapa 3) os resultados experimentais foram analisados também pelos estudos cinéticos dos modelos de primeira e segunda ordem e de adsorção de *Langmuir-Hinshelwood.*

Para sistemas contínuos (PFR), de acordo com Fogler (2006) o estudo da taxa de reação é avaliado para os casos de reação de 1ª, 2ª ordem e o mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*. Então, para essas hipóteses, propõe-se um método de linearização gráfica com o objetivo de se analisar o ajuste dos dados experimentais. Por exemplo, se a ordem assumida estiver correta, o gráfico dos dados de concentração pelo tempo apresentará um bom ajuste.

Segundo Fogler (2006) e utilizando a mesma metodologia proposta por Rochetto (2012), as equações de reação de primeira ordem, segunda ordem para o reator tubular (PFR) e o de *Langmuir-Hinshelwood* para os ajustes do modelo cinético são demonstradas pelas Equação 17, Equação 18 e Equação 19, respectivamente, sendo C_{in} a concentração de entrada e C_{out} a concentração de saída.

O modelo cinético de 1ª ordem pode ser ajustado aos dados experimentais por meio de uma curva $\ln(C_{out}/C_i)$ em função do tempo de residência (τ), sendo o valor da constante de 1ª ordem k obtido pelo coeficiente angular da reta.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_{out}}\right) = k \times \tau \qquad \textbf{Equação 17}$$

O modelo cinético de 2ª ordem pode ser ajustado aos dados experimentais por meio de uma curva ($1/C_{out}$-$1/C_i$) em função do tempo de residência (τ), sendo o valor da constante de 2ª ordem k obtido pelo coeficiente angular da reta.

$$\frac{1}{C_{out}} - \frac{1}{C_i} = k \times \tau \qquad \textbf{Equação 18}$$

O modelo *Langmuir-Hinshelwood* pode ser ajustado aos dados experimentais por meio de uma curva $\tau/(C_i-C_{out})$ em função de $\ln(C_i/C_{out})/(C_i-C_{out})$, sendo k1 e k2 as constantes cinéticas e de adsorção, respectivamente, obtidos pelos coeficientes linear (1/k1) e angular (1/k1k2) da reta.

Esse mecanismo considera que a reação na fase gasosa por um sólido ocorre entre espécies adsorvidas nos sítios ativos da superfície do catalisador.

$$\frac{\tau}{C_i - C_{out}} = \frac{1}{k1k2} \times \frac{\ln\left(\frac{C_i}{C_{out}}\right)}{\left(C_i - C_{out}\right)} + \frac{1}{k1} \qquad \textbf{Equação 19}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados da Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Pela técnica de DRX identificou-se a forma alotrópica do TiO_2, se anatase ou rutilo, bem como a manutenção da cristalinidade das amostras. Os espectros de difração de raios X podem ser visualizados pela Figura 19.

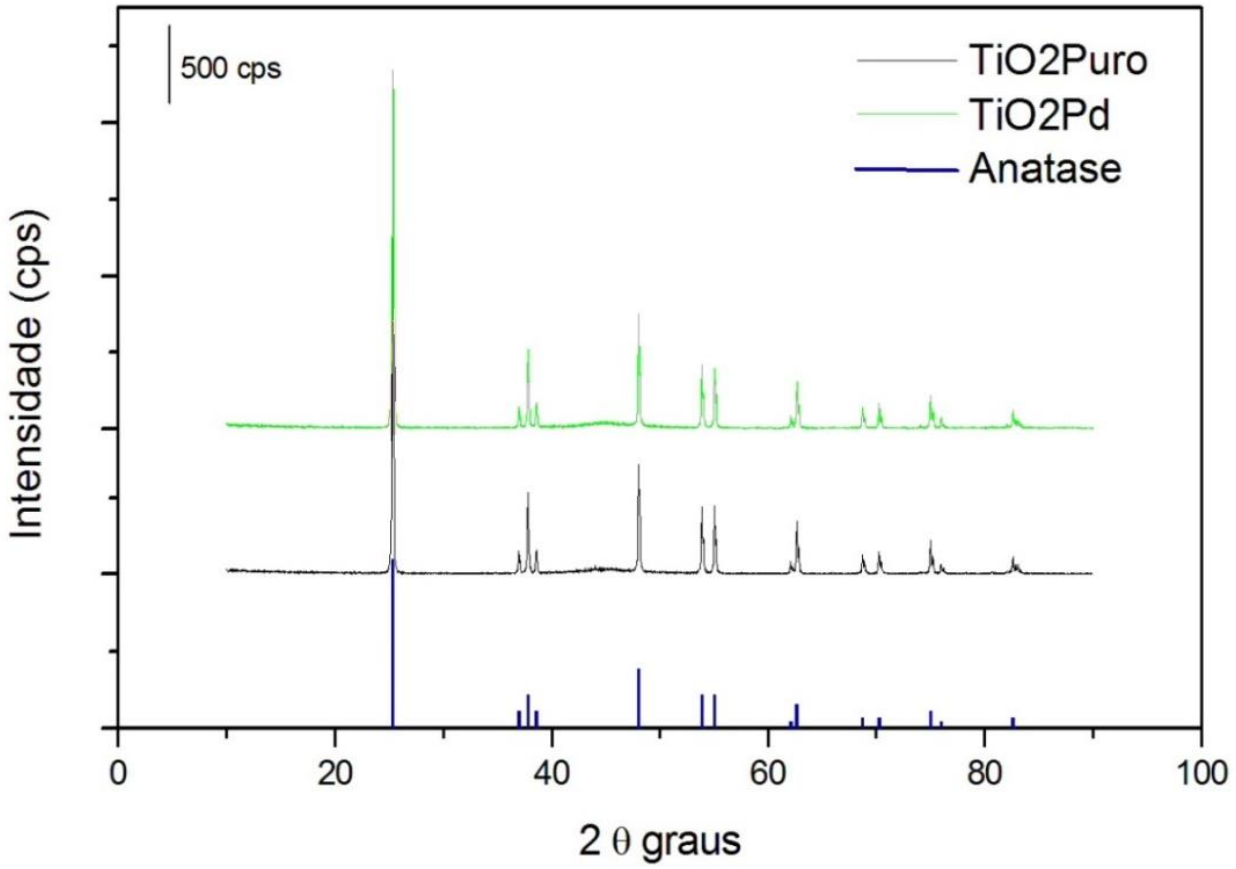


Figura 19: Difração de Raios-X com o espectro padrão da JCPDS para a anatase.

Comparando os difratogramas de TiO_2 puro e TiO_2 impregnado com Pd, verifica-se padrões muito semelhantes, indicando que o processo de deposição de metal na matriz de TiO_2 pela técnica de redução com $NaBH_4$ não modifica as fases cristalinas do material.

Todos os picos estão em boa concordância com o espectro padrão (JCPDS) referente à anatase. Além disso, não foram encontrados picos característicos da fase rutilo, demonstrando não haver TiO_2 nesta forma cristalina.

4.1.2 Espectroscopia foto-eletrônica de Raios-X (XPS)

A técnica de XPS identifica as espécies químicas, por intermédio do estado de oxidação, fornecendo informações da dispersão do paládio na superfície do TiO_2. O resultado da espectrometria foto-eletrônica de raios X pode ser visualizado na **Figura 20**.

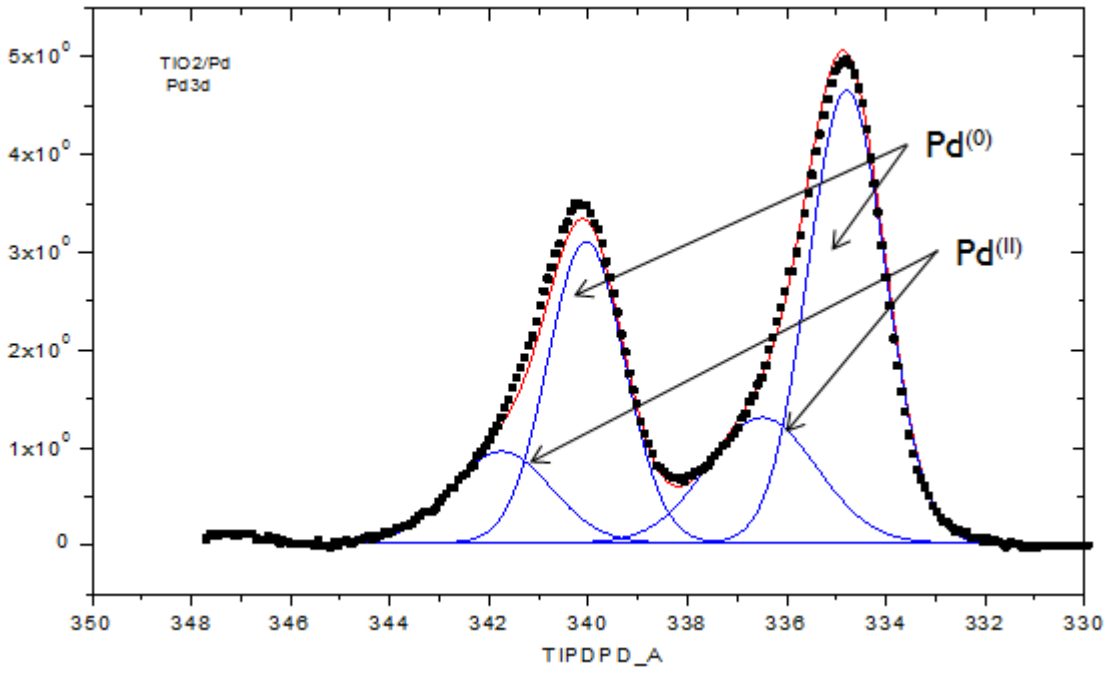


Figura 20: Espectro de XPS para Pd3d.

O espectro inclui picos de deconvolução para identificar os diferentes estados de oxidação do metal. Constata-se a identificação de dois dubletos um de maior e outro de menor intensidade. Os dubletos mais intensos correspondem ao estado reduzido, 340 e 334,8 eV do $Pd^{(0)}$. Os outros dubletos 341,75 e 336,5 eV para o paládio, estão associados ao estado oxidado, Pd^{2+}.

Conclui-se, portanto, que o método de impregnação do metal em TiO_2 pela redução com $NaBH_4$ mostrou-se adequado, pois há a impregnação do metal, em sua forma elementar, na superfície do catalisador sem promover modificações estruturais no TiO_2.

4.1.3 Absorção de luz UV e visível com Reflectância Difusa

A técnica de UV-Vis identifica os espectros de absorção de luz UV e visível dos materiais (absorbância versus comprimento de onda). A **Figura 21** ilustra os espectros de absorção de luz UV.

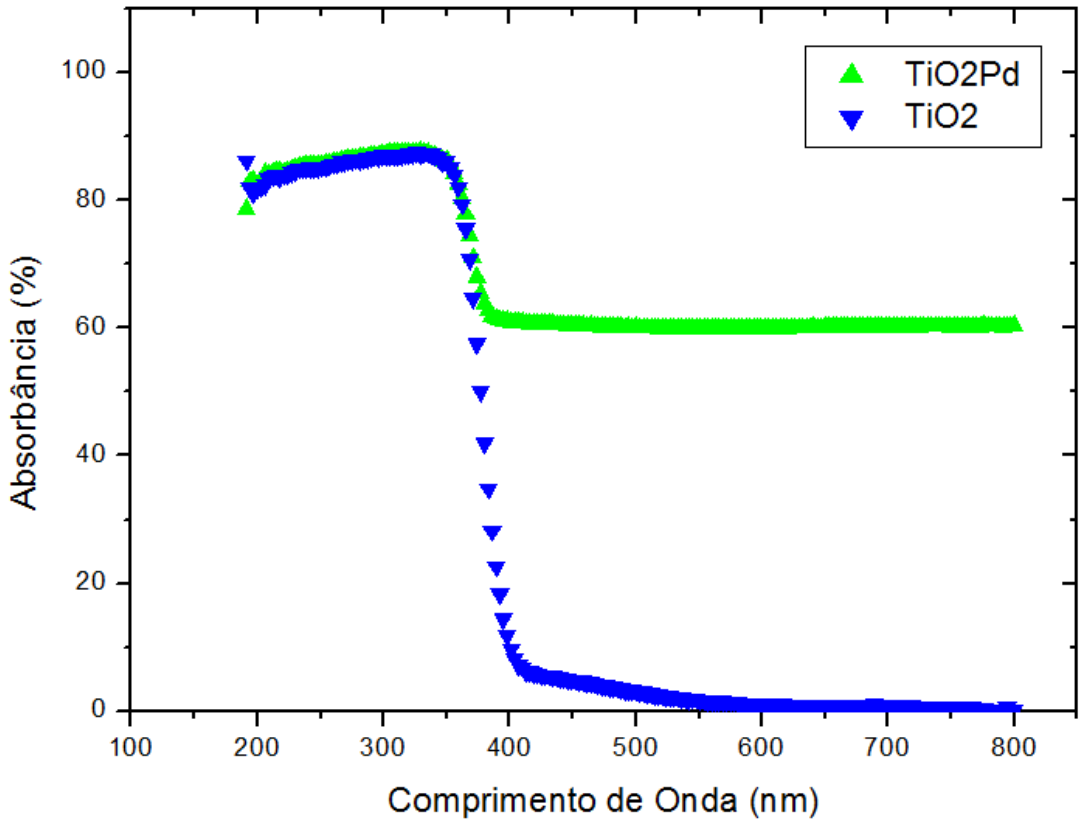


Figura 21: UV-Vis com Reflectância Difusa.

Observou-se a partir do espectro de absorção de luz, que na faixa de 200 a 400 nm, todos os materiais absorvem/refletem a luz do mesmo modo, e em mais de 80%. Somente a partir de 400 nm, na gama de luz visível (400 a 800 nm), os materiais absorvem menos luz, no entanto, a

presença de paládio muda claramente o espectro de TiO_2 na região da luz visível, permitindo uma absorção de cerca de 60%.

Calculou-se o *bandgap* pelo método proposto por Tandon e Gupta (1970), extrapolando a porção linear da curva de absorção e a sua intersecção com o eixo de comprimento de onda. Os valores de *bandgap* para TiO_2 puro foi 3,1 eV (λ=400nm), coerentes com os cálculos realizados por Naldoni *et al* (2013) e para o TiO_2 impregnado com Pd foi 2,8 eV (λ=440nm).

4.1.4 Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A técnica BET determina a área superficial das amostras de TiO_2 e TiO_2/Pd. Os resultados podem ser visualizados pela Tabela 2.

Tabela 2: Área superficial dos catalisadores.

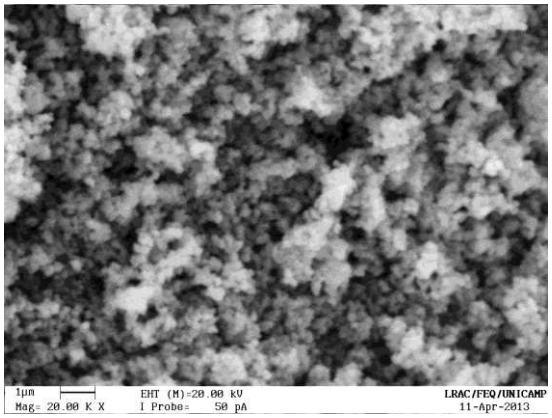
Catalisador	Fornecedor	Área Superficial BET [m^2/g]	Área Superficial Langmuir [m^2/g]	Diâmetro Médio dos poros BET [Å]
TiO_2	Degussa	57,5676	81,1467	115,8577
TiO_2	*Sigma-Aldrich*	5,1890	7,3470	195,8723
TiO_2/Pd	*Sigma-Aldrich*	6,5955	9,6984	151,1371

Observou-se que os resultados das áreas superficiais das amostras de TiO_2 e TiO_2/Pd do *Sigma Aldrich* são muito próximas o que permite concluir que não houve alterações na área superficial do TiO_2 impregnado com o metal (Pd), quando comparado com o TiO_2 puro.

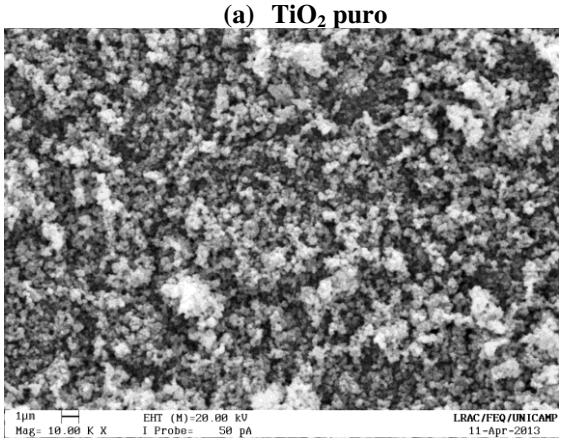
Vários estudos fotocatalíticos utilizam o TiO_2 proveniente do fornecedor Degussa. Entretanto, vale ressaltar que o TiO_2 utilizado neste trabalho foi proveniente do fornecedor *Sigma Aldrich* (5,1890 m²/g) com área superficial quase 10 vezes menor que o TiO_2 proveniente do fornecedor Degussa (57,5676 m²/g).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV é uma técnica que ilustra a superfície do material.



(a) TiO_2 puro



(b) TiO_2/Pd

Figura 22: MEV do TiO_2 puro (a) e TiO_2 impregnado com Pd (b), respectivamente.

Na **Figura 22** são ilustradas imagens ampliadas do TiO_2 (puro) e TiO_2 com Pd pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Foi possível diagnosticar, por exemplo, que 1 grão de TiO_2 possui um diâmetro de aproximadamente 250 nm, numa resolução de 1µm. Ao longo dessa técnica, não foi possível visualizar a dispersão do Pd na superfície do TiO_2.

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) acoplada ao MEV foi utilizada para identificar os elementos químicos presentes na amostra, entretanto, não foi possível detectar paládio na superfície do TiO_2, possivelmente devido ao tamanho reduzido das partículas metálicas. Portanto, verificou-se que as partículas possuem dimensão de ordem nanométrica.

4.1.6 Quimissorção de H_2

A quimissorção seletiva de H_2 é uma técnica que fornece informações sobre o tamanho médio das partículas metálicas (diâmetro de partícula), da área superficial metálica e da fração de átomos metálicos expostos, ou seja, da dispersão do metal. Os resultados podem ser visualizados pela Tabela 3.

Tabela 3: Diâmetro de partícula, Área superficial e dispersão do metal.

Diâmetro de partícula [nm]	Área Superficial metálica por grama de amostra [m^2/g]	Área Superficial metálica por grama de metal [m^2/g]	Dispersão de metal [%]
9,8	0,5091	50,9142	11,4

Conforme a Tabela 3, as partículas de paládio (Pd) impregnadas na superfície do dióxido de tiânio (TiO_2) possuem um diâmetro médio de 9,8 nm e dispersão de 11,4%.

Nos estudos realizados por Rieck e Bell (1986) foram avaliados a dispersão do Pd no TiO_2 com o aumento da temperatura de redução de quimissorção de 473K para 773K. Os resultados mostram que a dispersão de 1,7% de impregnação de Pd no TiO_2 (fornecedor Degussa) foi de 51% para temperatura de redução à 473K e 39% de dispersão para temperatura de redução à 773K.

Kang *et al* (2002) compara a a dispersão do Pd em suportes distintos: TiO_2 e em SiO_2. Ele afirma que as partículas de Pd possui uma dispersão menor quando comparado ao suporte de SiO_2 numa temperatura de redução de 300^oC.

Weerachawanasak *et al* (2009) estudam a dispersão de 1% de Pd para vários tamanhos do TiO_2, no intervalo de 9 à 23nm e diferentes temperaturas de reação. Para a área superficial do catalisador (BET) de 47 m²/g, a dispersão de Pd foi de 19,1% e área superficial metálica (Pd) de 9,73 m² por grama da amostra.

Finalmente, Panpranot *et al* (2006) realizou experimentos de impregnação de 1% de Pd (fornecedor Wako) em TiO_2 (fornecedor *Aldrich*) para diferentes composições das fases cristalinas do TiO_2 (rutilo/anatase). Em seus resultados, os autores também confirmam que o

tamanho e a forma do TiO_2 não é afetada pela impregnação do paládio, pois, as áreas de superfície do catalisador foram bem próximas. Eles demonstraram que a presença da fase rutilo do TiO_2 diminui significativamente a dispersão de Pd sobre o suporte de TiO_2, ou seja, a dispersão varia de 4% à 2,73% para amostras de TiO_2 entre 0 à 100% da fase rutilo, respectivamente.

Vale ressaltar que o TiO_2 utilizado nesta pesquisa possui área superficial de aproximadamente 5 m^2/g, enquanto que o TiO_2 do fornecedor Degussa, avaliado por diversos autores, possui uma área superficial dez vez maior, o que permite uma dispersão melhor do metal na superfície do catalisador. Pela técnica de quimissorção seletiva de H_2 pode-se confirmar que a partícula metálica é da ordem nanométrica e a dispersão do metal possui relação com a área superficial do catalisador utilizado, de acordo com os estudos de Belver *et al* (2003).

4.2 Resultados da Oxidação dos COV

Os resultados das conversões obtidas pela fotocatálise heterogênea em fase gasosa, assim como os estudos cinéticos são demonstrados para cada composto orgânico selecionado.

4.2.1 n-hexano

4.2.1.1 Fotólise do n-hexano

Nesta etapa experimental, o reator é primeiramente polido para eliminar eventuais contaminantes aderidos às paredes e o processo da fotólise envolve somente a interação irreversível da luz com o COV causando a sua destruição parcial ou total.

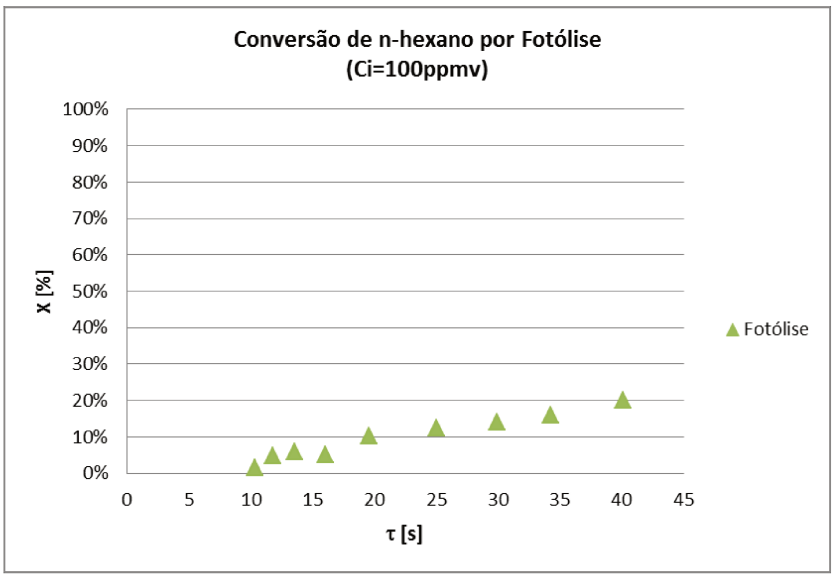


Figura 23: Conversão de n-hexano por fotólise em função do tempo de residência para Ci=100ppmv.

De acordo com a **Figura 23** a conversão para a Fotólise do n-hexano foi baixa mesmo com o aumento do tempo de residência, ou seja, com o alcance máximo de 20% para o maior tempo de residência, 40 segundos.

4.2.1.2 Fotocatálise do n-hexano

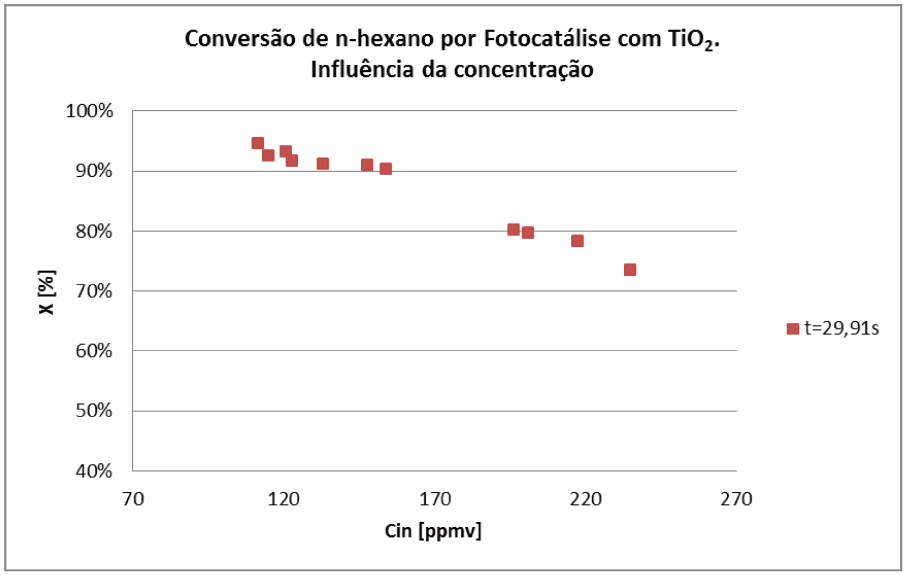


Figura 24: Conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2 em função da concentração de entrada para τ=29,9s.

Na conversão de n-hexano por fotocatálise com catalisador de TiO_2 (**Figura 24**) o efeito da concentração de entrada foi analisada numa faixa entre 110 e 235 ppmv e o tempo de residência pré-estabelecido constante de 29,91s.

De acordo com Alberici (1997) para baixas concentrações a reação não depende da concentração inicial do composto orgânico volátil. Portanto, verificou-se, a partir da **Figura 24** que para a faixa de concentração próxima a 100 ppmv a conversão independe da concentração de entrada. Entretanto, a partir de 150 ppmv (faixa mais ampla de concentração), há uma influência da concentração nos valores de conversão, ou seja, aumentando-se a concentração de 150ppmv à 235 ppmv a conversão reduz de 90% para 72%.

A taxa de reação em reações catalíticas é geralmente expressa em função da área da superfície da reação, pois as moléculas de gás interagem com a superfície do catalisador sólido. Por isso que com uma concentração maior, mantendo a mesma quantidade de catalisador, a conversão diminui.

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados da degradação de n-hexano por fotocatálise com TiO_2 e TiO_2/Pd em função do tempo de residência, respectivamente.

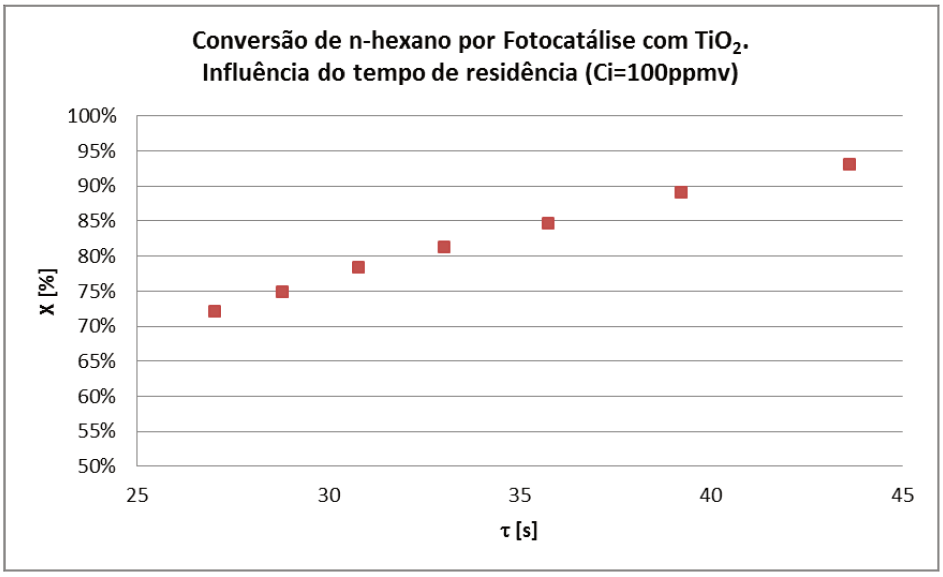


Figura 25: Conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=100ppmv.

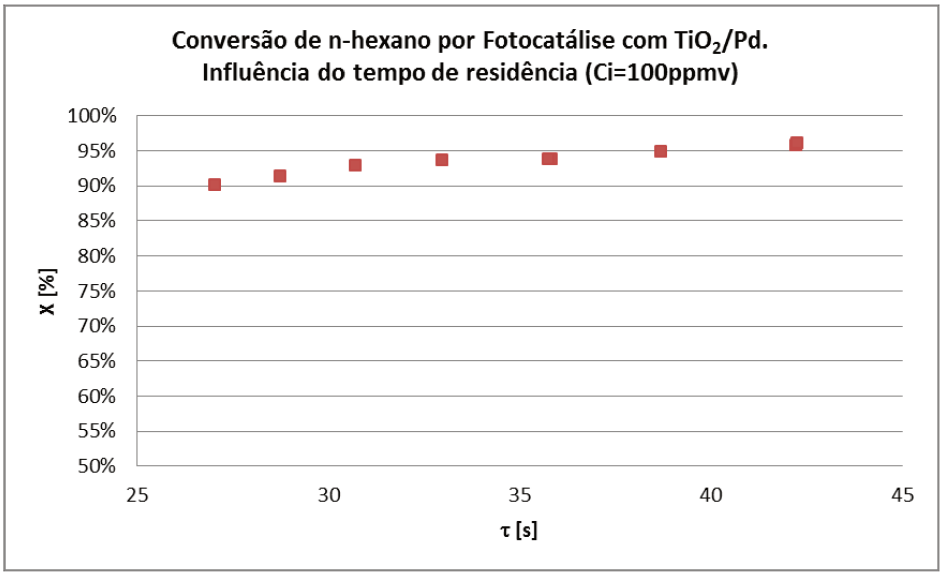


Figura 26: Conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função do tempo de residência para Ci=100ppmv.

Na conversão de n-hexano por fotocatálise com TiO_2, os tempos de residência foram analisados numa faixa entre 27,04 e 43,62 segundos e para a fotocatálise com TiO_2-Pd numa faixa entre 27,04 e 42,25 segundos. A concentração de entrada foi mantida constante em 100 ppmv para ambos.

Observou-se em ambas as figuras (**Figura 25** e **Figura 26**) que houve o aumento da conversão da reação com o aumento do tempo de residência, alcançando 93,02% de conversão para o catalisador com TiO_2 e 96,13% de conversão para o catalisador com TiO_2/Pd.

No caso deste composto (n-hexano), pode-se observar também que para o primeiro tempo de residência testado, ou seja, para 27,04 segundos, a conversão para os catalisadores com TiO_2 e TiO_2/Pd foram de 72,04% e 90,14%, respectivamente.

4.2.1.3 Estudos cinéticos do n-hexano

As cinéticas de reação de poluentes orgânicos em fotocatálise heterogênea podem ser analisadas pelo modelo de *Langmuir-Hinshelwood*. Esse mecanismo considera que a reação na fase gasosa por um sólido ocorre entre espécies adsorvidas nos sítios ativos da superfície do catalisador.

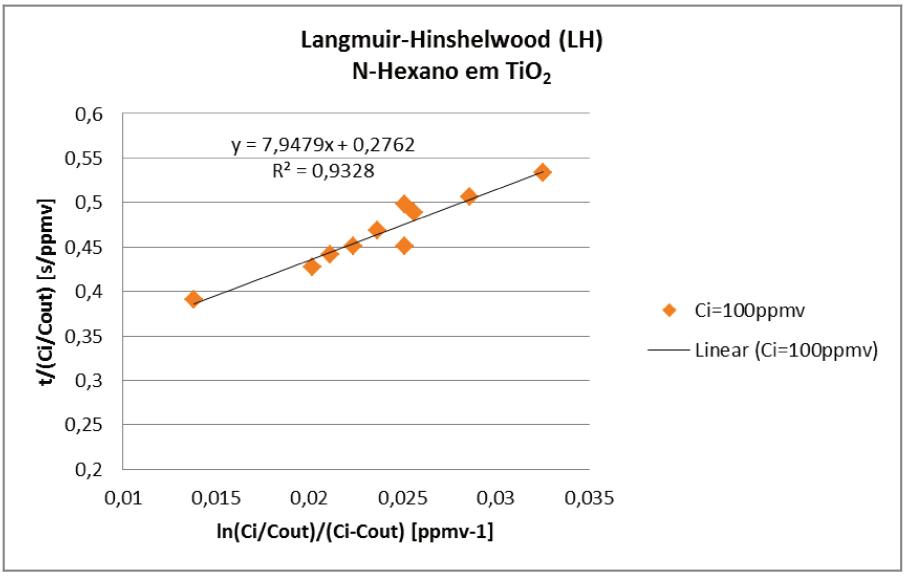


Figura 27: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2 para Ci=100 ppmv.

Na **Figura 27** podem ser vistos os dados experimentais para os ajustes lineares do modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* na fotocatálise do n-hexano no reator recoberto com TiO_2

para a concentração de entrada de 100 ppmv. Os dados experimentais se ajustam a uma reta com R^2 de 0,9328.

Na **Figura 28** são apresentados os dados experimentais para os ajustes lineares do modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* na fotocatálise do n-hexano no reator recoberto com TiO_2/Pd.

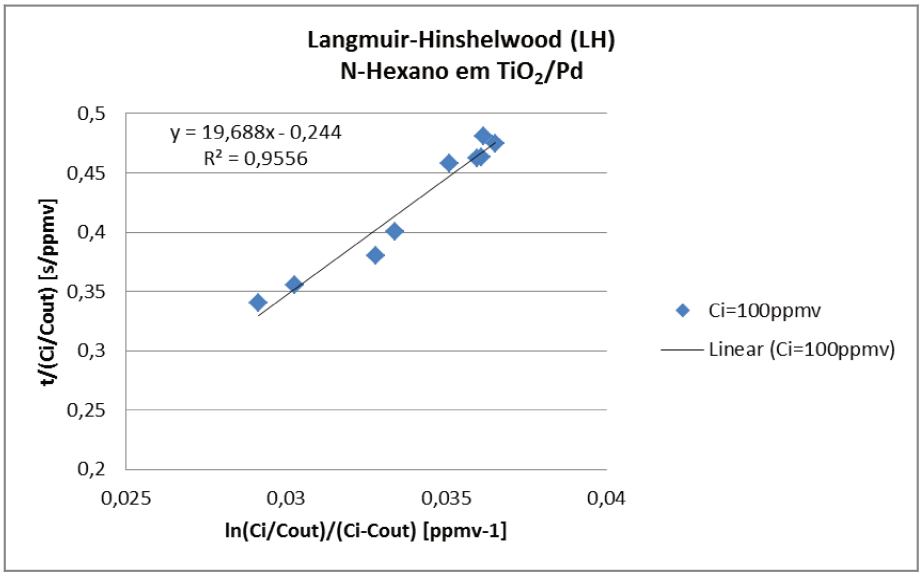


Figura 28: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2/Pd para Ci=100 ppmv.

É possível observar pelo modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* que os dados experimentais se ajustam a uma reta com R^2 de 0,9556, ou seja, possui um ajuste linear melhor quando comparado ao reator recoberto com TiO_2.

Outro estudo é o teste do modelo cinético de primeira ordem que pode ser ajustado aos dados experimentais por meio de uma curva $\ln(C_{in}/C_{0ut})$ em função do tempo de residência, sendo o valor da constante de primeira ordem k obtido pelo coeficiente angular da reta. Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as curvas para a fotocatálise de n-hexano no reator recoberto com TiO_2 e reator recoberto com TiO_2/Pd, respectivamente, com concentração de entrada de 100 ppmv.

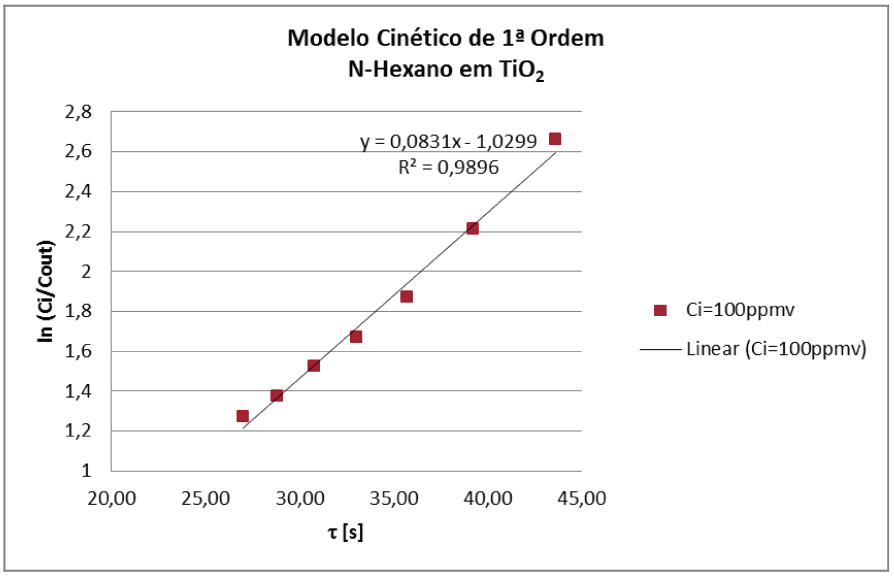


Figura 29: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2 para Ci=100ppmv.

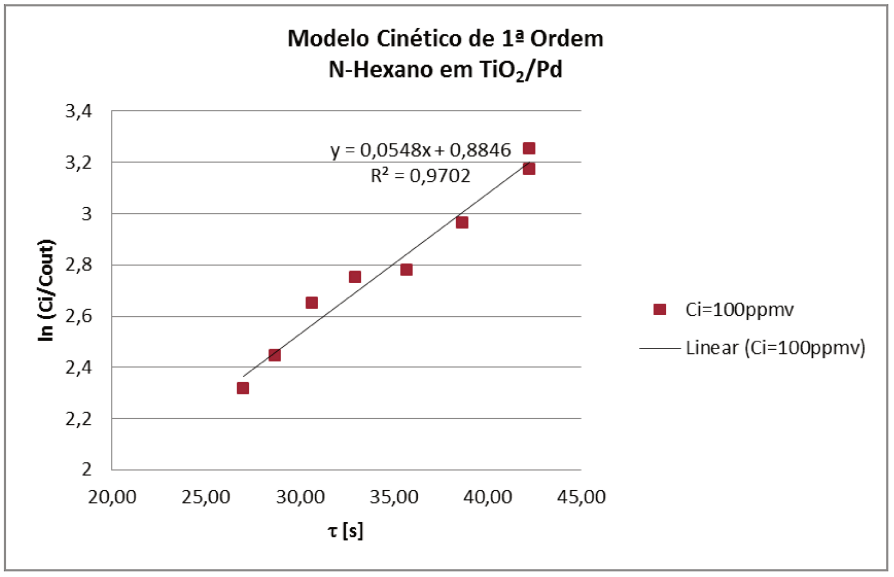


Figura 30: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

É possível observar que nos estudos cinético de 1ª Ordem (**Figura 29** e **Figura 30**), os dados experimentais se ajustaram a uma reta com R^2=0,9896 para o reator recoberto com TiO_2 e R^2=0,9702 para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

O teste do modelo cinético de segunda ordem pode ser ajustado aos dados experimentais coletados por meio de uma curva ($1/C_{out}$ - $1/C_{in}$) em função do tempo de residência, sendo o valor da constante de segunda ordem k obtido pelo coeficiente angular da reta. Nas Figuras 31 e 32 são apresentadas as curvas para a fotocatálise de n-hexano no reator recoberto com TiO_2 e reator recoberto com TiO_2/Pd, respectivamente, com concentração de entrada de 100 ppmv.

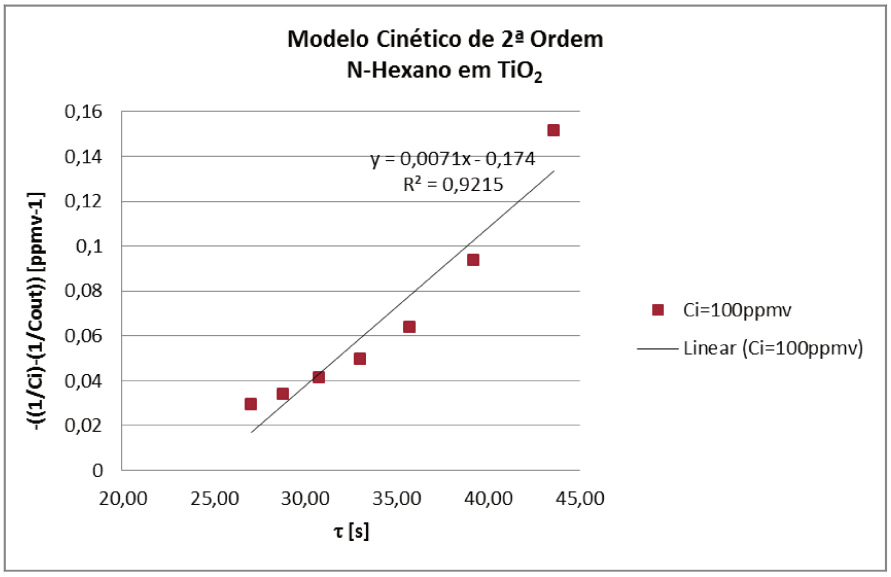


Figura 31: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2 para Ci=100ppmv.

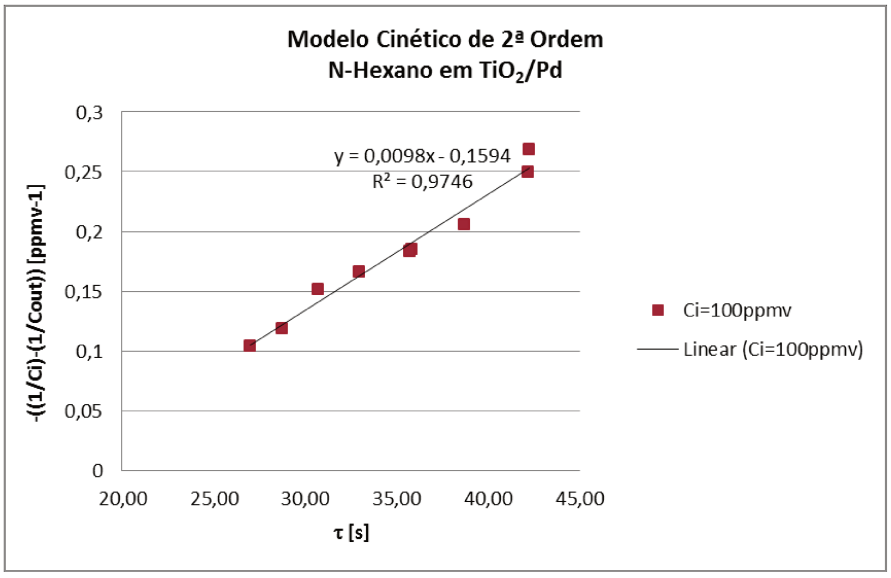


Figura 32: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-hexano no reator de TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

É possível observar que ambos os estudos cinético de 2ª Ordem (**Figura 31** e **Figura 32**), os dados experimentais se ajustam a uma reta com R^2=0,9215 para o reator recoberto com TiO_2 e R^2=0,9746 para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

4.2.2 Ciclohexano

4.2.2.1 Fotólise do Ciclohexano

Foi realizado o experimento da fotólise para o composto ciclohexano.

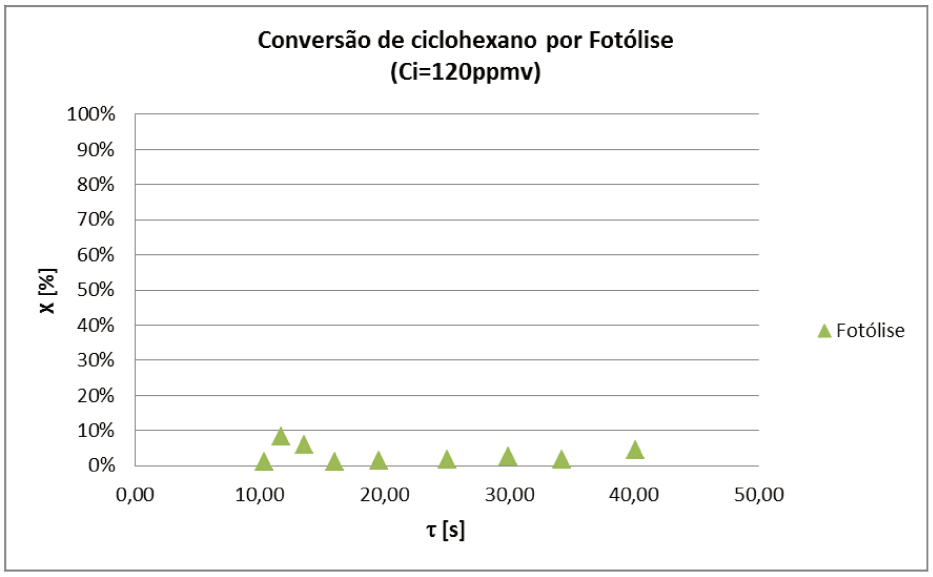


Figura 33: Conversão de ciclohexano por fotólise em função do tempo de residência para Ci=120 ppmv.

De acordo com a **Figura 33** a conversão do ciclohexano por fotólise foi baixa mesmo para grandes tempos de residência, ou seja, com o alcance máximo de 10% de conversão.

Portanto, com base nos dados da fotólise do n-hexano (**Figura 23**) e do ciclohexano (**Figura 33**) pode-se concluir que as conversões de oxidação desta 1ª etapa foram muito baixas (alcance máximo de 20%), sugerindo a necessidade do estudo das etapas fotocatalíticas, ou seja, das 2ª e 3ª etapas de coletas de dados.

4.2.2.2 Fotocatálise do Ciclohexano

Na **Figura 34** pode-se observar a variação da conversão com a concentração de entrada.

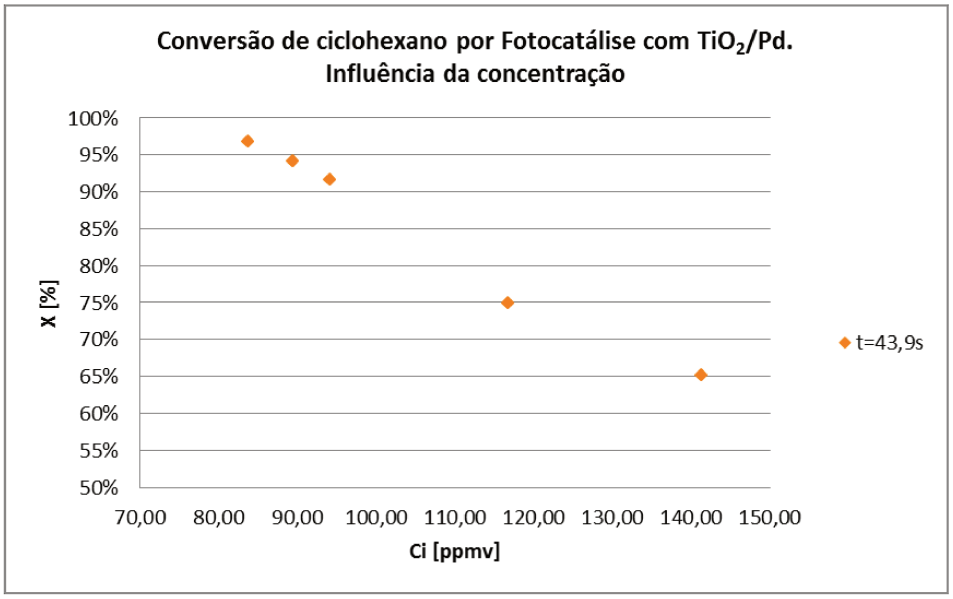


Figura 34: Conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=43,9s.

Observou-se, a partir da **Figura 34** que para a faixa de concentração próxima a 100 ppmv a conversão não depende da concentração de entrada. Entretanto, para concentrações maiores que 100 ppmv há influência da concentração nos valores de conversão, ou seja, aumentando-se a concentração de 100ppmv à 140 ppmv, a conversão reduz de 92% para 65%.

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os resultados da conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2 e TiO_2/Pd em função do tempo de residência, respectivamente.

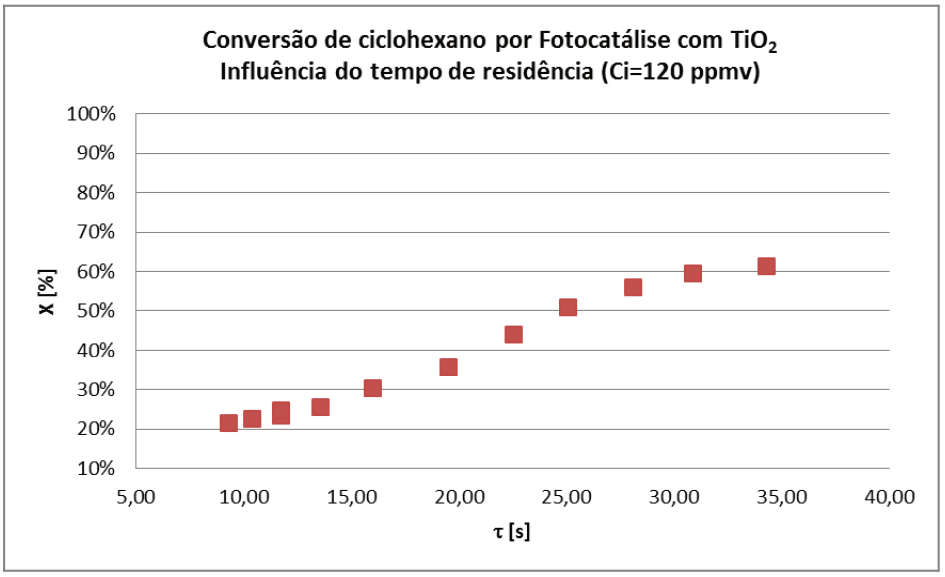


Figura 35: Conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=120ppmv.

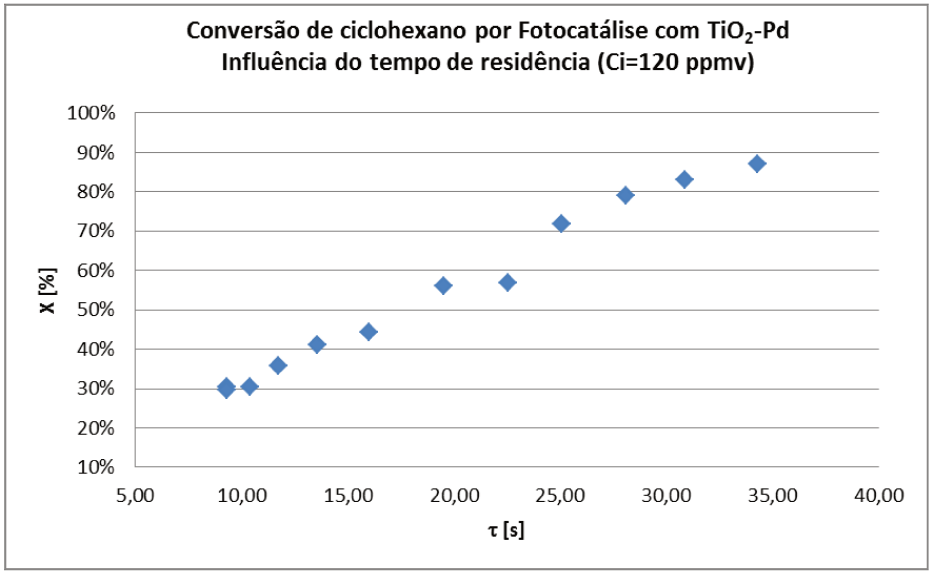


Figura 36: Conversão de ciclohexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função do tempo de residência para Ci=120ppmv.

Para tempos de residência entre 9,29 e 34,27 segundos e com concentração de entrada constante, mantida em 120 ppmv, observou-se em ambas as figuras (**Figura 35** e **Figura 36**) que houve o aumento da conversão da reação com o aumento do tempo de residência, alcançando 61,48% de conversão para o catalisador com TiO_2 e 87,04% de conversão para o catalisador com TiO_2/Pd.

No caso deste composto (ciclohexano), pode-se observar também que para o tempo de residência de 9,29 segundos, a conversão para os catalisadores com TiO_2 e TiO_2/Pd foram de 21,60% e 30,43% respectivamente.

4.2.2.3 Estudos cinéticos do ciclohexano

Nas Figuras 37 e 38 podem ser vistos os dados experimentais para os ajustes lineares do modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* na fotocatálise do ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente, para a concentração de entrada de 120 ppmv.

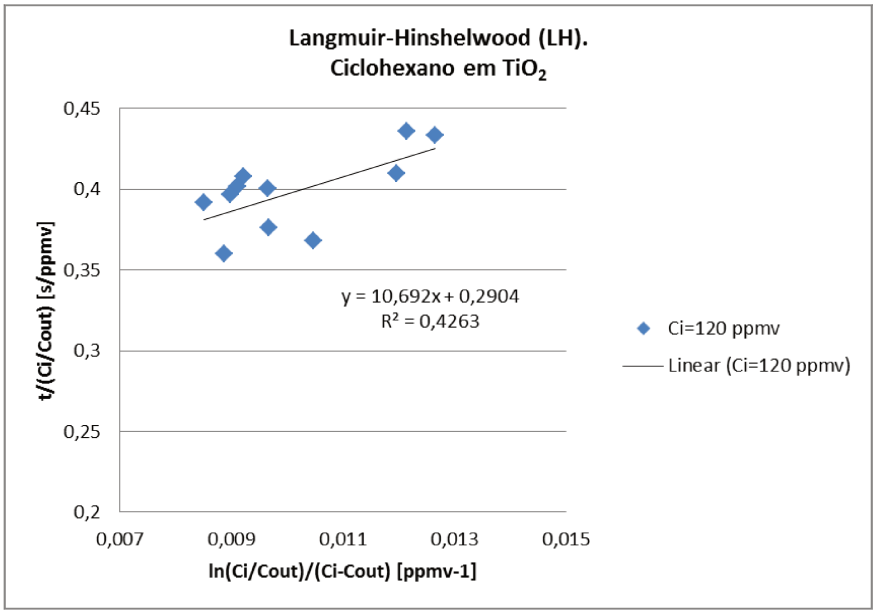


Figura 37: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=120ppmv.

É possível observar pelo modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* que os dados experimentais não se ajustam a uma reta, apresentando R^2 de 0,4263.

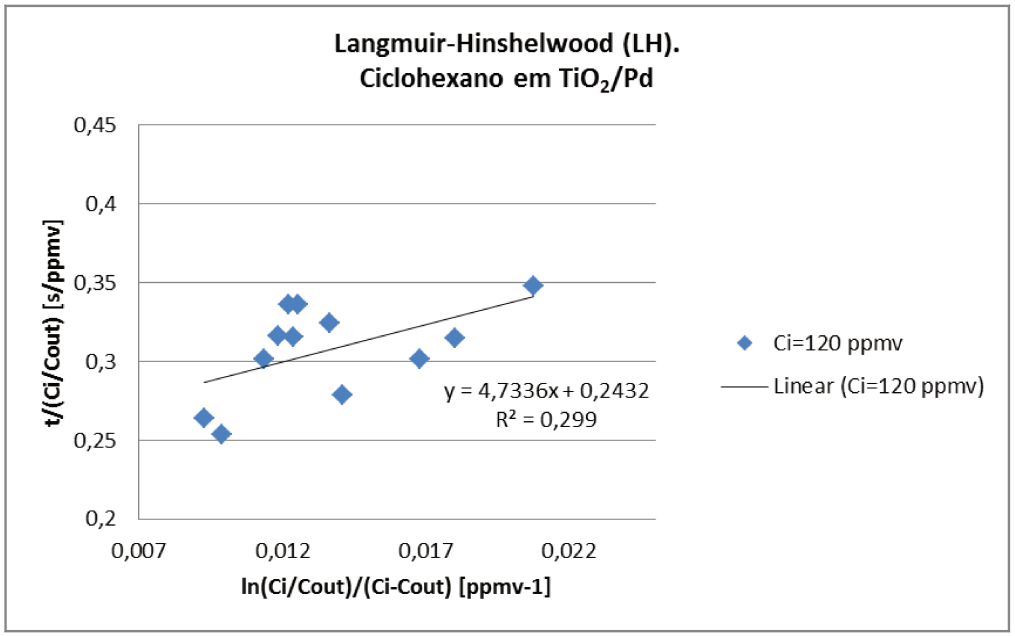


Figura 38: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=120ppmv.

Pela **Figura 38** os dados experimentais não se ajustam a uma reta, tendo R^2 de 0,299. Pode-se afirmar que não houve um bom ajuste dos dados no modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* para o ciclohexano nos reatores com TiO_2 (**Figura 37**) e TiO_2/Pd (**Figura 38**).

Nas Figuras 39 e 40 podem ser vistos os dados experimentais e o ajuste ao modelo cinético de 1ª ordem na fotocatálise do ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente, para a concentração de entrada de 120 ppmv.

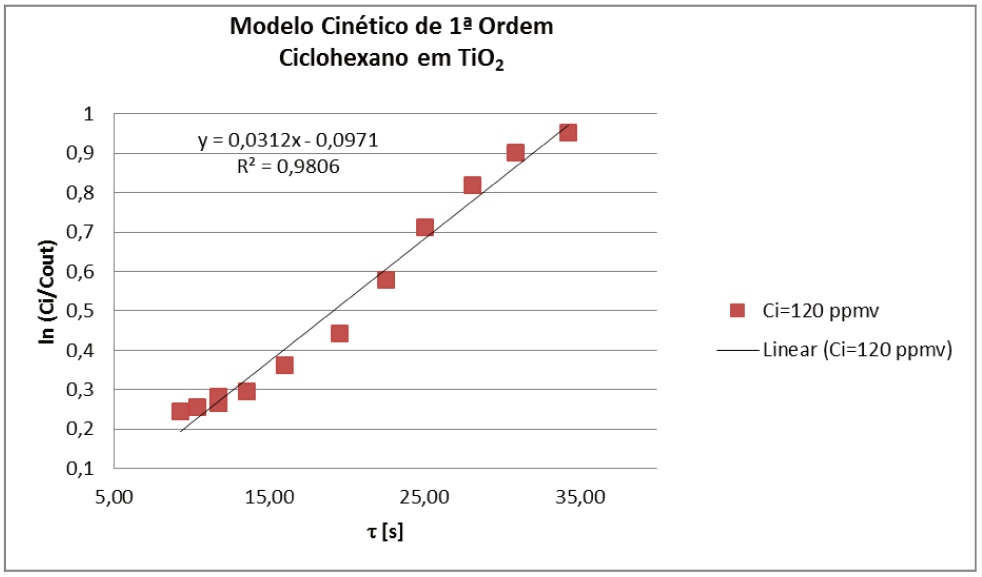


Figura 39: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=120ppmv.

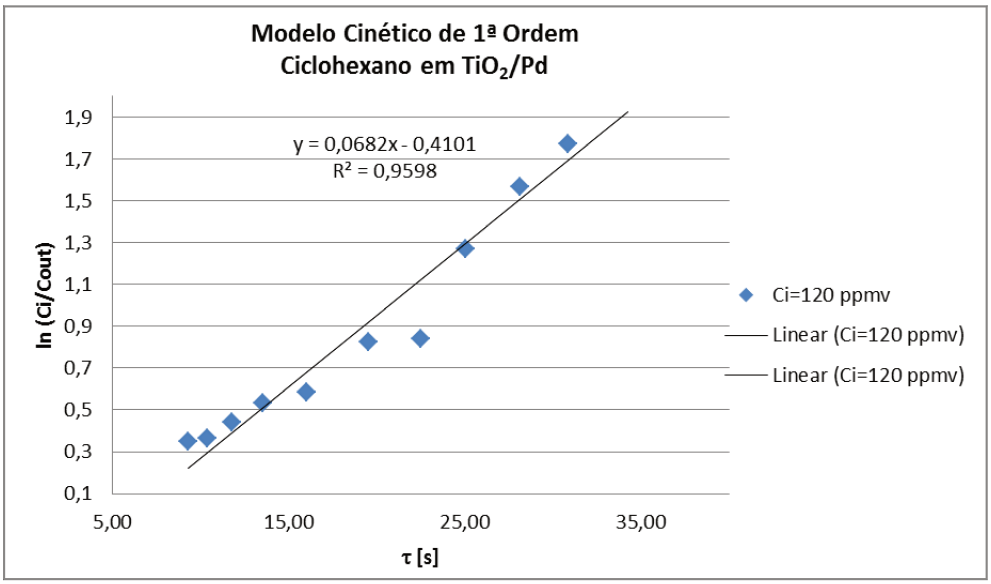


Figura 40: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=120ppmv.

Observa-se pelas **Figura 39** e **Figura 40** que os dados experimentais se ajustam ao modelo cinético de 1ª ordem com R^2 de 0,9806 para o reator recoberto com TiO_2 e R^2 de 0,9598 para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas os dados experimentais e o ajuste ao modelo cinético de 2ª ordem na fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 e reator recoberto com TiO_2/Pd, respectivamente, com concentração de entrada de 120 ppmv.

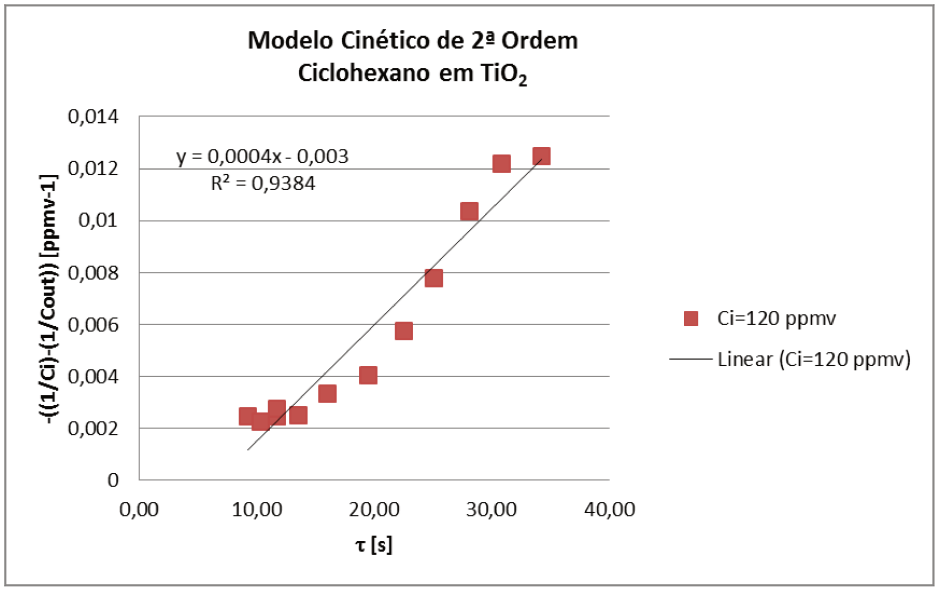


Figura 41: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=120ppmv.

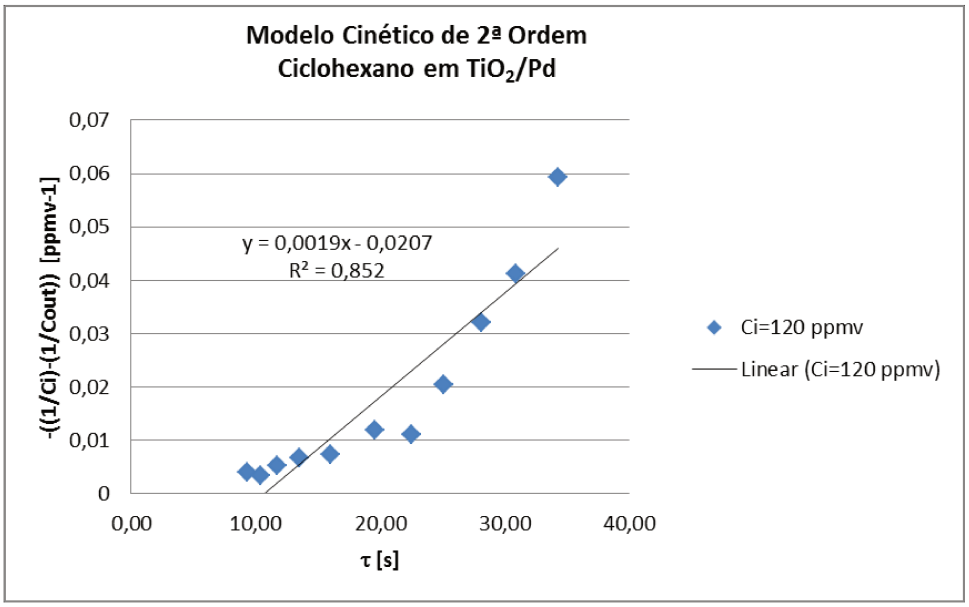


Figura 42: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=120ppmv.

De acordo com as **Figura 41** e **Figura 42** os dados experimentais se ajustam a uma reta com R^2=0,9384 para o reator recoberto com TiO_2 e R^2=0,852 para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

Conclui-se que os dados experimentais do ciclohexano se ajustam melhor ao modelo cinético de 1ª ordem.

4.2.3 Metil-ciclohexano

4.2.3.1 Fotocatálise do metil-ciclohexano com catalisador de TiO_2 com Pd

A **Figura 43** apresenta a conversão de fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada, numa faixa entre entre 80 e 600 ppmv no tempo de residência de 40,13s.

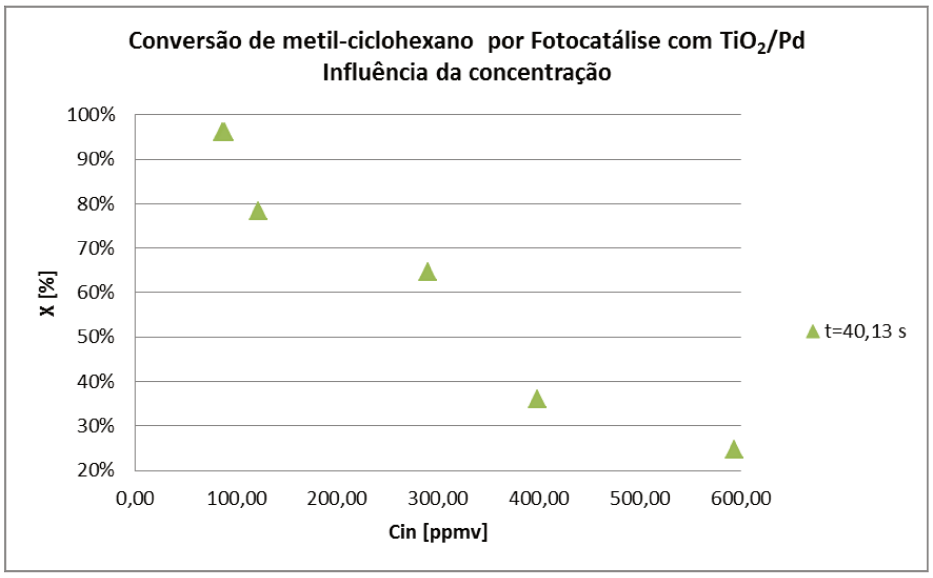


Figura 43: Conversão de metil-ciclohexano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=40,13s.

Pode-se observar uma larga faixa de valores de concentração de entrada para o reator recoberto com TiO_2/Pd. Verifica-se, portanto, que um aumento da concentração de aproximadamente 86ppmv à 595ppmv a conversão da reação diminui de 97% para 24%.

A **Figura 44** apresenta a conversão de fotocatálise de metil-ciclohexano para diferentes tempos de residência, numa faixa entre 28,12 e 43,90 segundos para concentração de entrada de 50 ppmv.

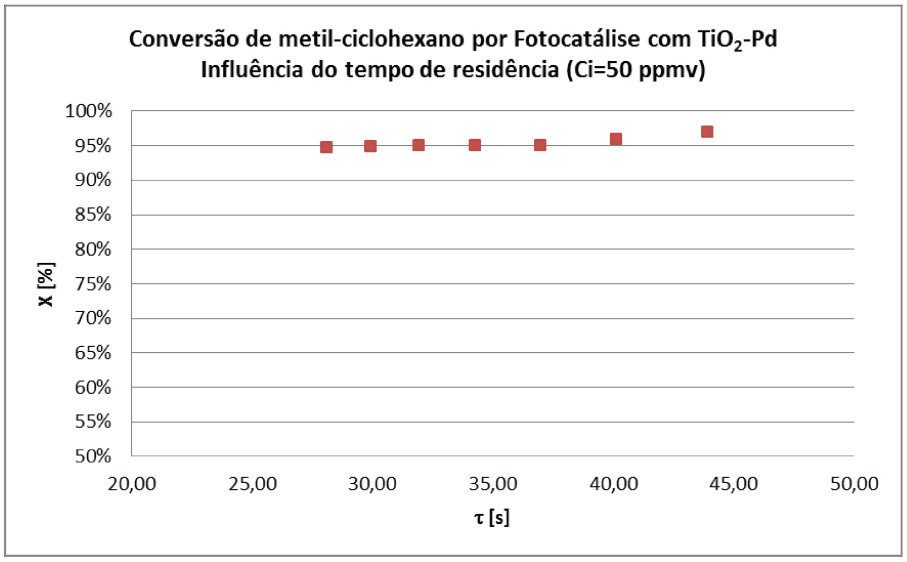


Figura 44: Conversão de metil-ciclohexano por fotocatálise com TiO_2-Pd em função do tempo de residência para Ci=50ppmv.

Observa-se um leve incremento da conversão da reação com o aumento do tempo de residência para a concentração de entrada de 50 ppmv, ou seja, entre 28,12 e 43,90 segundos, há um aumento de 94% a 97% de conversão.

4.2.3.2 Estudos cinéticos do metil-ciclohexano

Na **Figura 45** são apresentados os dados experimentais e o ajuste ao modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood*.

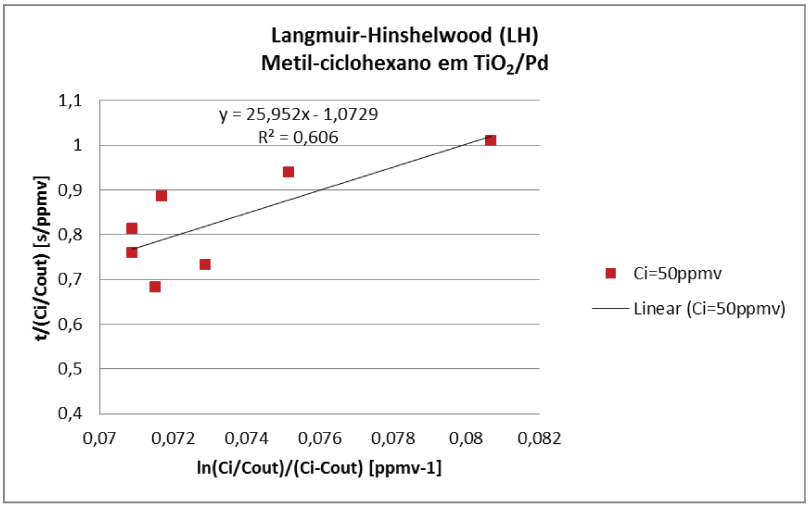


Figura 45: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=50ppmv.

Pode-se afirmar que não houve um bom ajuste dos dados experimentais no modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* para o metil-ciclohexano no reator com TiO_2/Pd, sendo R^2 de 0,606.

Nas **Figura 46** e **Figura 47** podem ser vistos os dados experimentais e os ajustes lineares aos modelos cinético de 1ª ordem e 2ª ordem na fotocatálise do metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd, para a concentração de entrada de 50 ppmv.

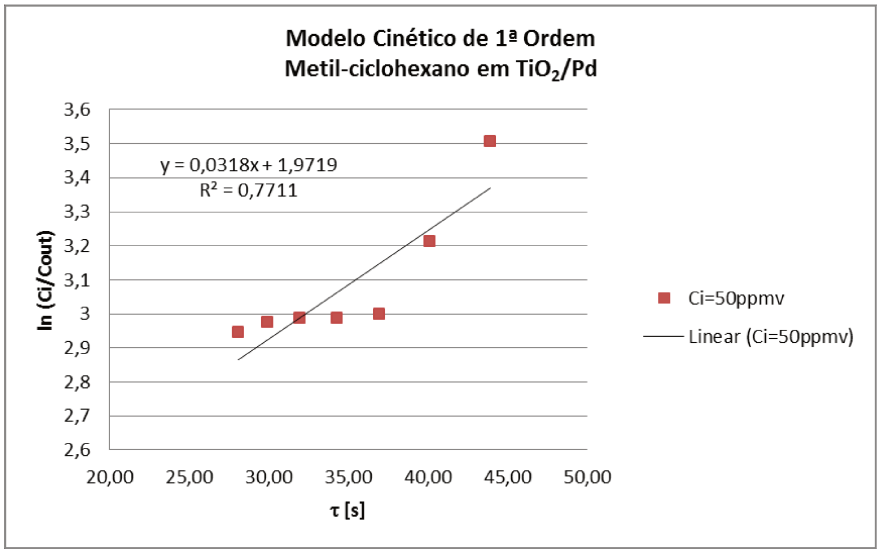


Figura 46: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=50ppmv.

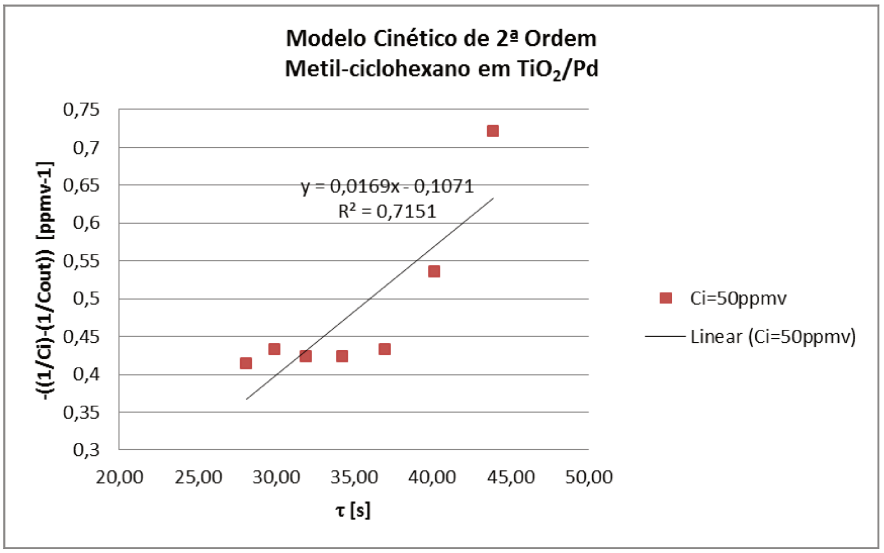


Figura 47: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de metil-ciclohexano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=50ppmv.

É possível observar que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo cinético de 1ª ordem, sendo R^2=0,7711.

4.2.4 N-octano

4.2.4.1 Fotocatálise do n-octano

Na **Figura 48** pode-se observar a variação da conversão com a concentração de entrada numa faixa entre 80 e 170 ppmv.

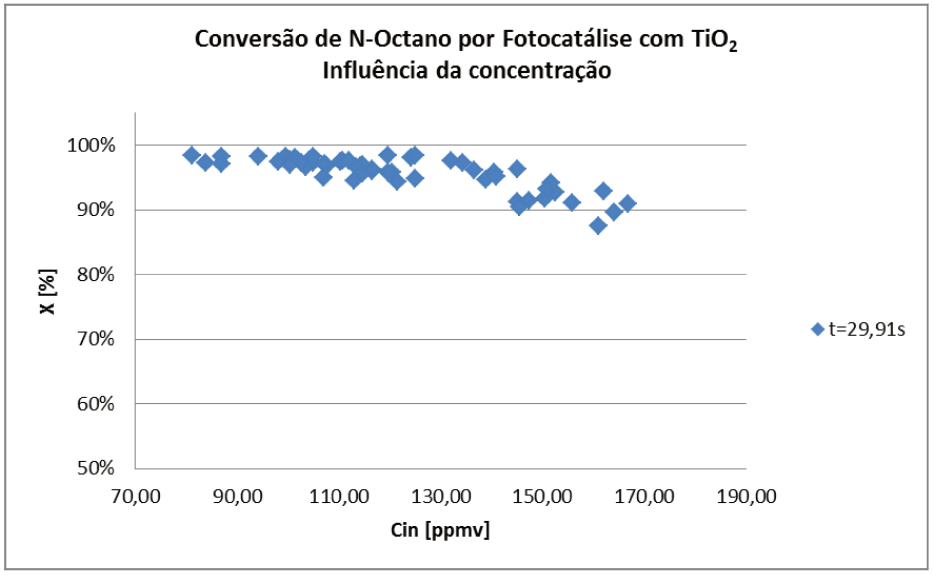


Figura 48: Conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2 em função da concentração de entrada para τ=29,9s.

Foram realizados vários testes para o composto n-octano a fim de se analisar a dependência da conversão com a concentração de entrada. Pela **Figura 48** verificou-se que a concentração inicial não afeta a conversão, o que era esperado de acordo com a literatura e, somente a partir de 150 ppmv, é que há uma influência da concentração de entrada nos valores de conversão.

Ademais, foram testados a variação da conversão com a concentração de entrada numa faixa maior, entre 80 e 500 ppmv para a fotocatálise do n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd, conforme **Figura 49**.

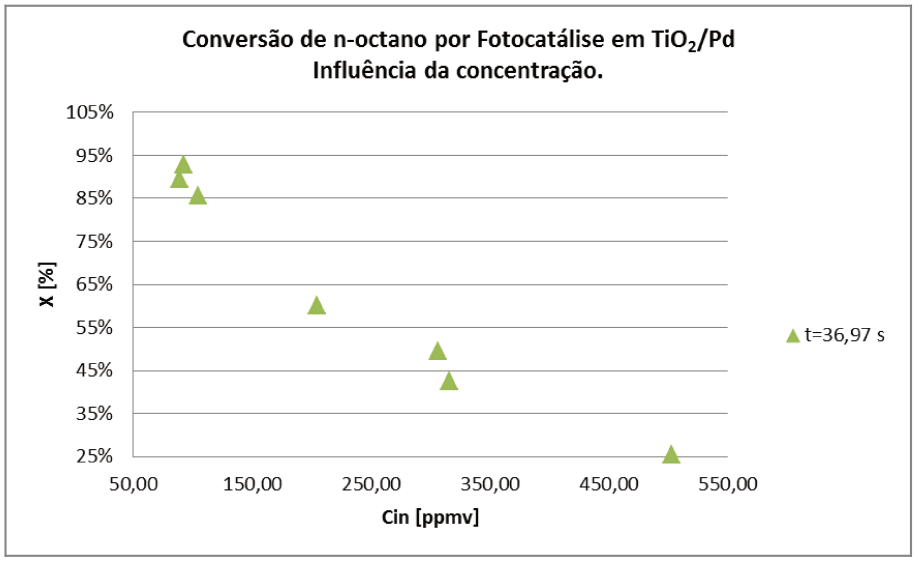


Figura 49: Conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=36,97s.

Pode-se observar uma larga faixa de valores de concentração de entrada para o reator recoberto com TiO_2/Pd. Verifica-se, portanto, que um aumento da concentração de aproximadamente 80 ppmv a 500 ppmv, a conversão de n-octano por fotocatálise é reduzida o que comprova a influência da concentração de entrada para valores superiores a 100 ppmv.

Nas Figuras 50 e 51 são apresentadas os resultados da conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2 e TiO_2/Pd em função do tempo de residência, respectivamente.

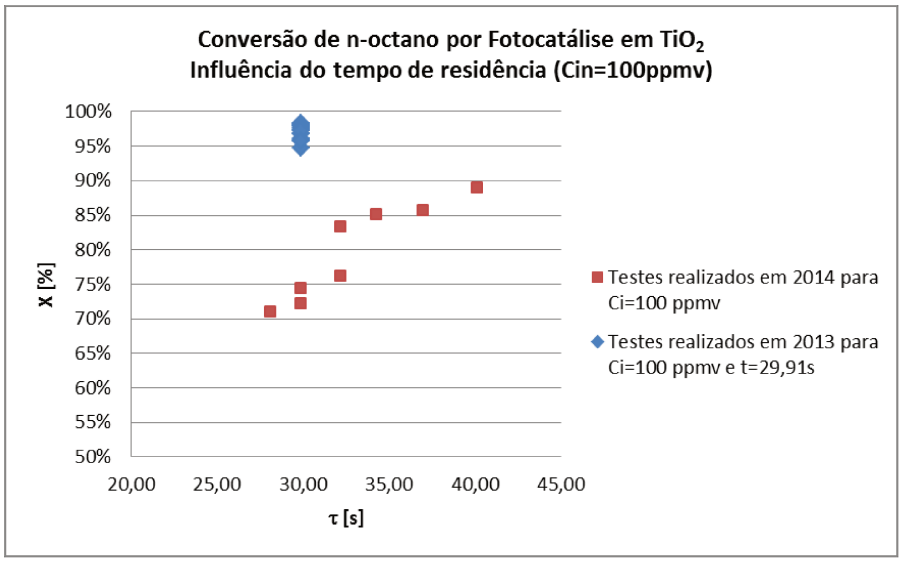


Figura 50: Conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=100ppmv.

Pode-se verificar pela **Figura 50** a influência do tempo de residência, ou seja, a conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2 aumentou em função do aumento do tempo de residência.

Vale ressaltar que os testes realizados em 2013 (em azul) referem-se às coletas experimentais realizadas para um único tempo de residência (τ=29,9s) e concentração de entrada de 100 ppmv. Esses testes demonstraram a reprodutibilidade do sistema, ou seja, para 29,9 segundos na mesma concentração, a conversão foi em média 95% para as 14 coletas realizadas.

Entretanto, novos testes foram realizados em 2014, porém, para diferentes tempos de residência, entre 28,12 e 40,13 segundos.

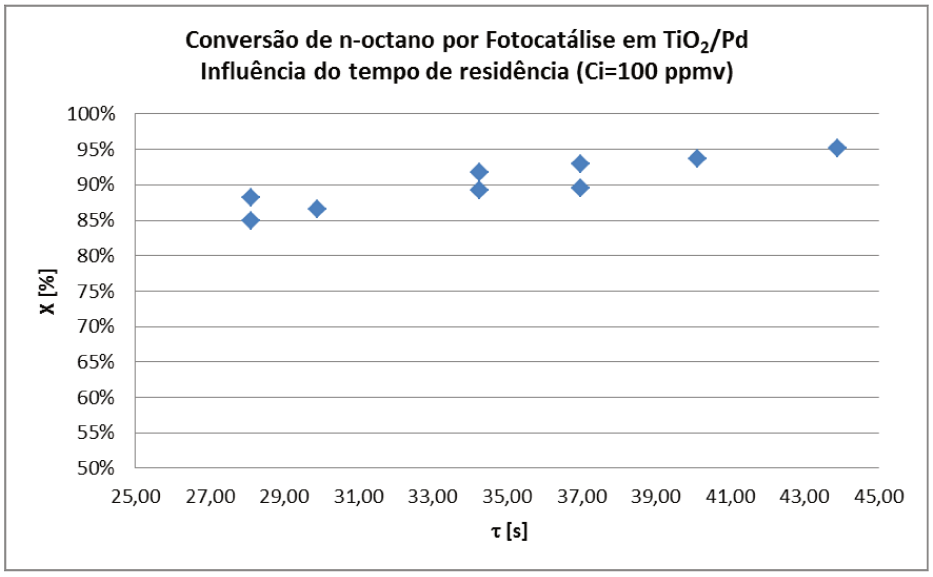


Figura 51: Conversão de n-octano por fotocatálise no reator TiO2/Pd em função do tempo de residência para Ci=100ppmv.

Na conversão de n-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd (**Figura 51**), os testes experimentais foram realizados nos tempos de residência entre 28,12 e 43,88 segundos e a concentração de entrada constante de 100ppmv. Observa-se, pois, o aumento da conversão de n-octano com o aumento do tempo de residência.

4.2.4.2 Estudos cinéticos do n-octano

Nas Figuras 52 e 53 são apresentados os dados experimentais e os ajustes ao modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* na fotocatálise do n-octano no reator recoberto com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente, para a concentração de entrada de 100 ppmv.

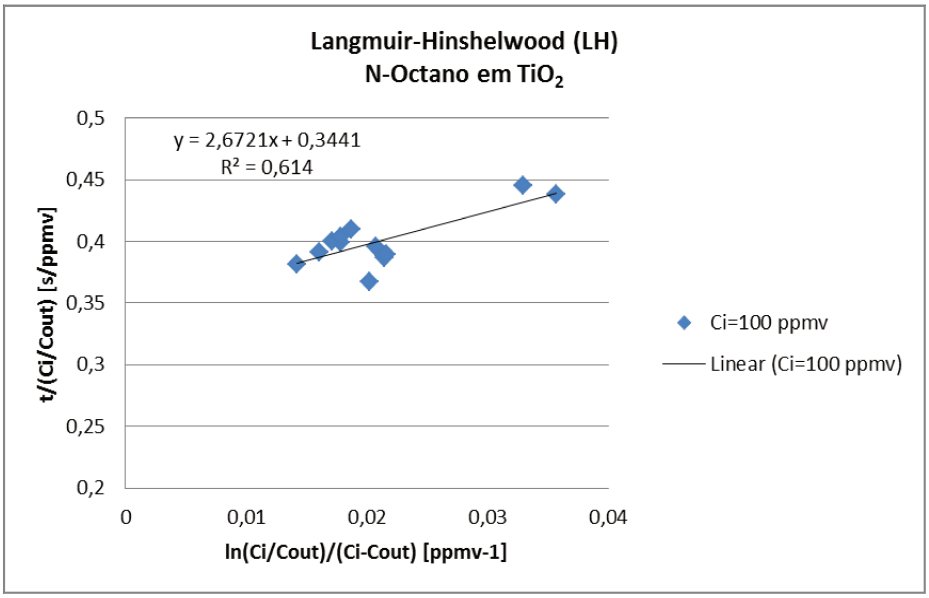


Figura 52: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv.

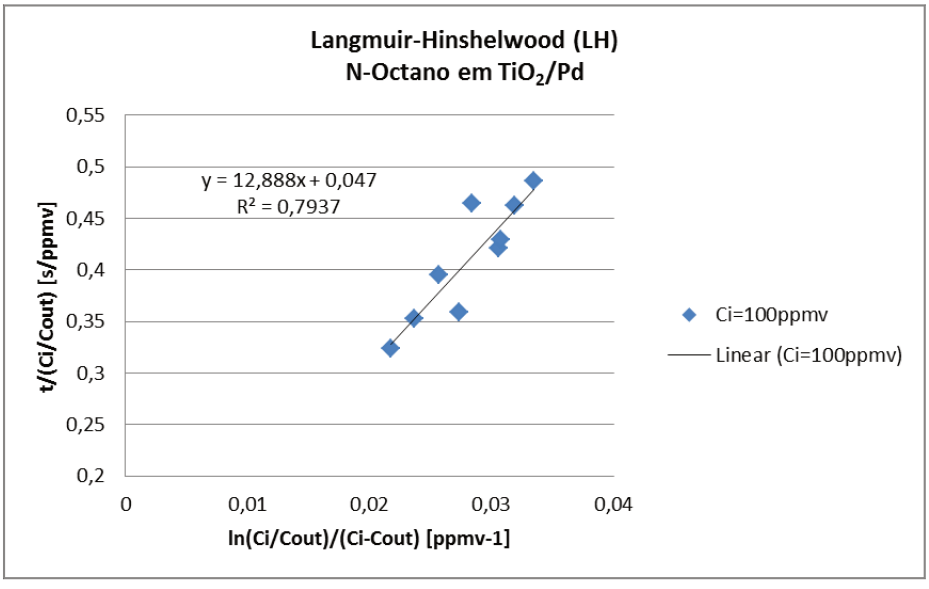


Figura 53: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

É possível observar pelas **Figura 52** e **Figura 53** que não houve um bom ajuste dos dados no modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* para o n-octano nos reatores com TiO_2 e TiO_2/Pd, sendo R^2 de 0,6143 e R^2 de 0,7937, respectivamente.

Nas Figuras 54 e 55 são apresentados os dados experimentais e o ajuste ao modelo cinético de 1ª ordem na fotocatálise do n-octano com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente.

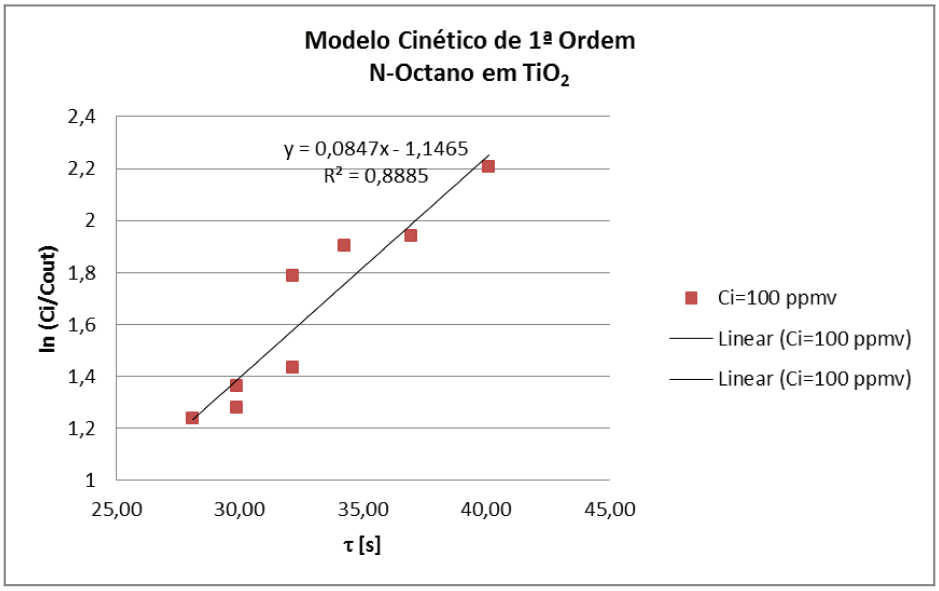


Figura 54: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv.

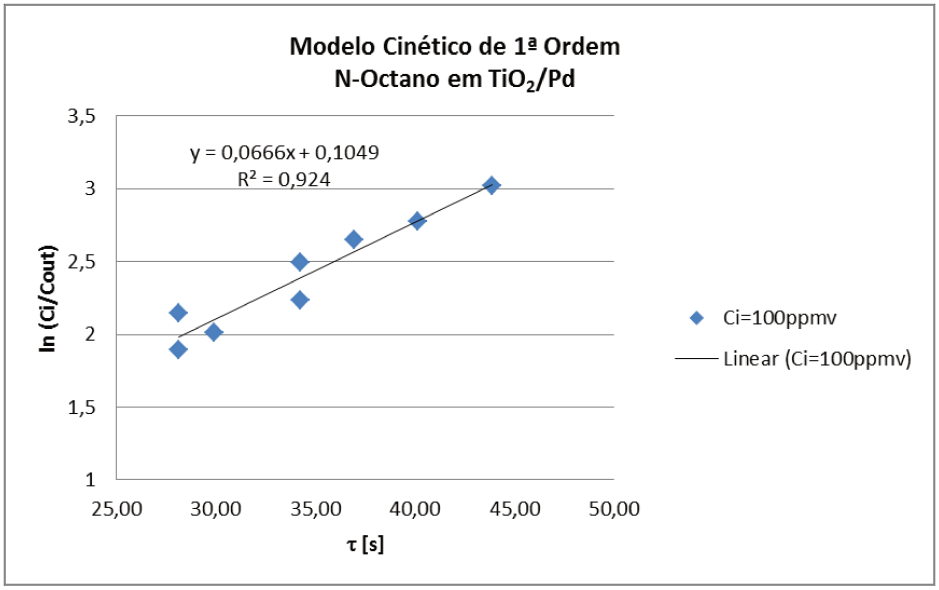


Figura 55: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

É possível observar pelas **Figura 54** e **Figura 55** que os dados experimentais se ajustam ao modelo cinético de 1ª ordem com R^2=0,8885 para o reator recoberto com TiO_2 e R^2=0,924 para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

Nas **Figura 56** e **Figura 57** são apresentados os dados experimentais e o ajuste ao modelo cinético de 2ª ordem na fotocatálise do n-octano com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente.

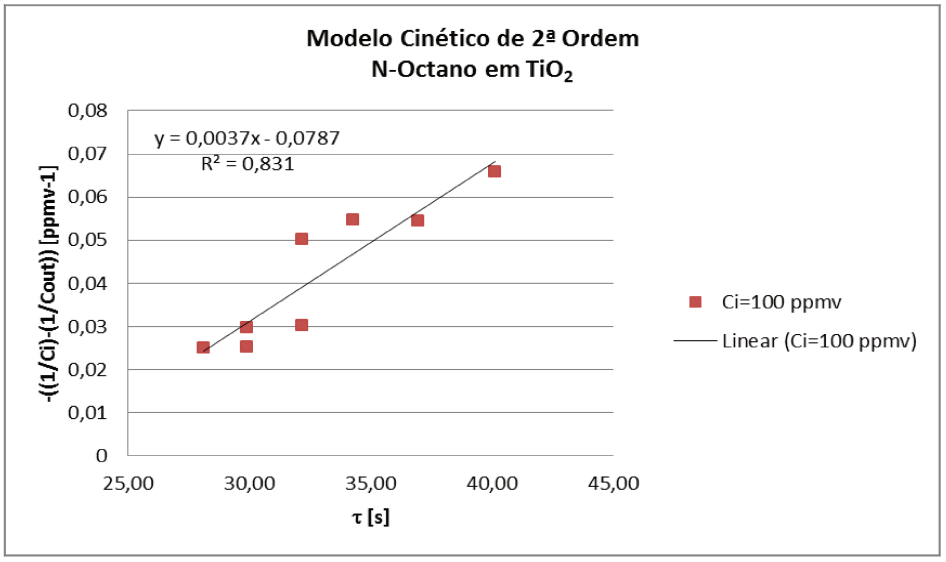


Figura 56: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv.

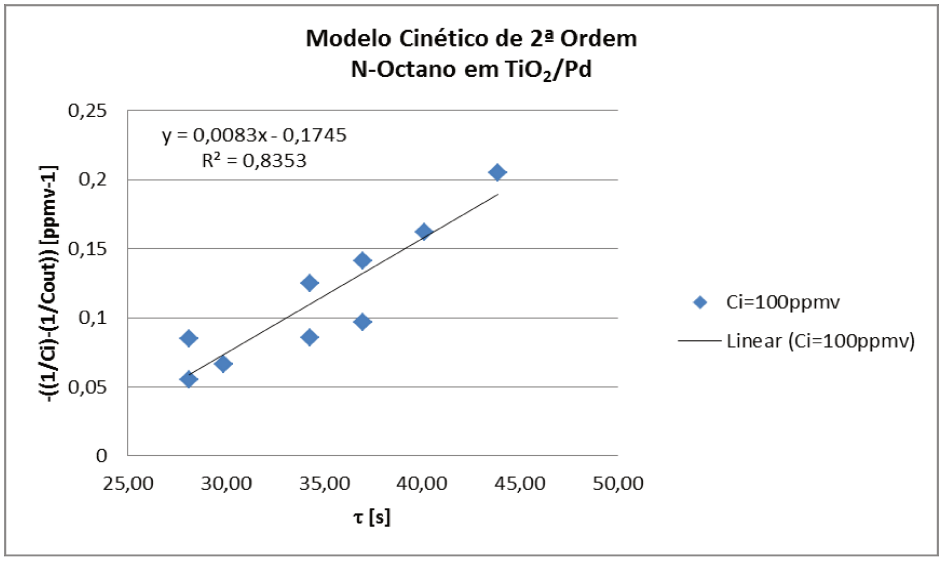


Figura 57: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de n-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

Conclui-se que os dados experimentais do n-octano se ajustam melhor ao modelo cinético de 1ª ordem.

4.2.5 Iso-octano

4.2.5.1 Fotocatálise do iso-octano

As Figuras 58 e 59 apresentam os resultados da conversão de iso-octano com a variação da concentração de entrada.

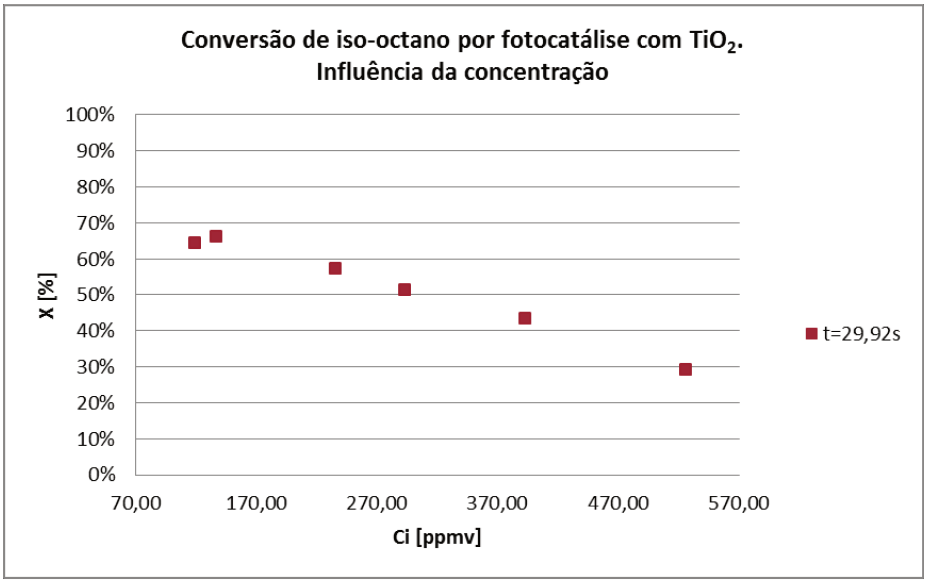


Figura 58: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2 em função da concentração de entrada para τ=29,9s.

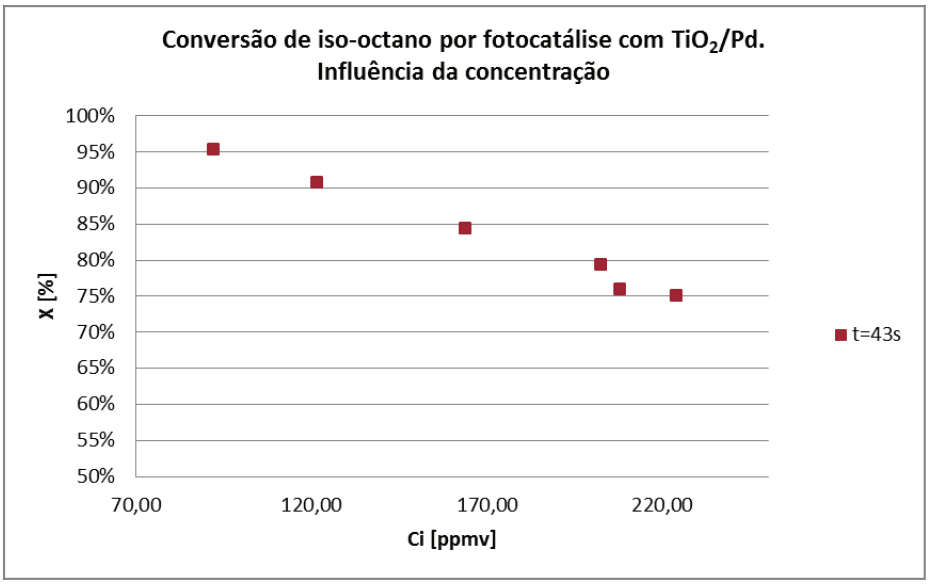


Figura 59: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função da concentração de entrada para τ=43s.

Na **Figura 58** a faixa de valores da concentração de entrada foi de 100 a 525 ppmv e tempo de residência constante de 29,92s. A partir de 150 ppmv (faixa mais ampla de concentração), há uma influência da concentração nos valores de conversão, ou seja, aumentando-se a concentração de 150ppmv à 525 ppmv a conversão reduz de 66% para 29%.

Na **Figura 59** a faixa de valores da concentração de entrada foi de 90 a 225 ppmv e tempo de residência constante de 43s. A conversão de fotocatálise da reação diminui para 75%. Conclui-se que os melhores resultados são para concentrações de entrada menores.

Nas Figuras 60 e 61 são apresentadas os resultados da conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente.

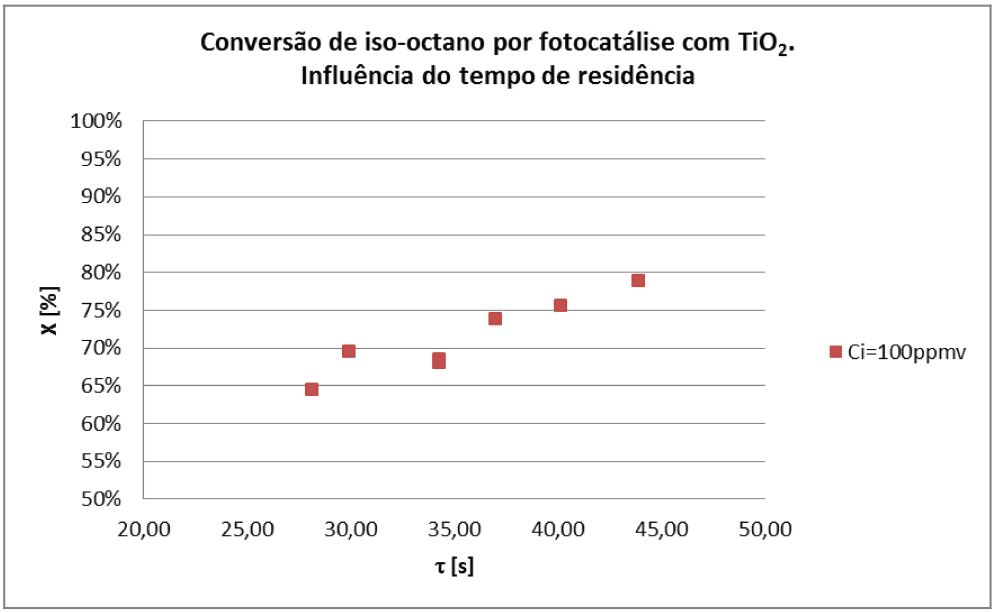


Figura 60: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2 em função do tempo de residência para Ci=100 ppmv.

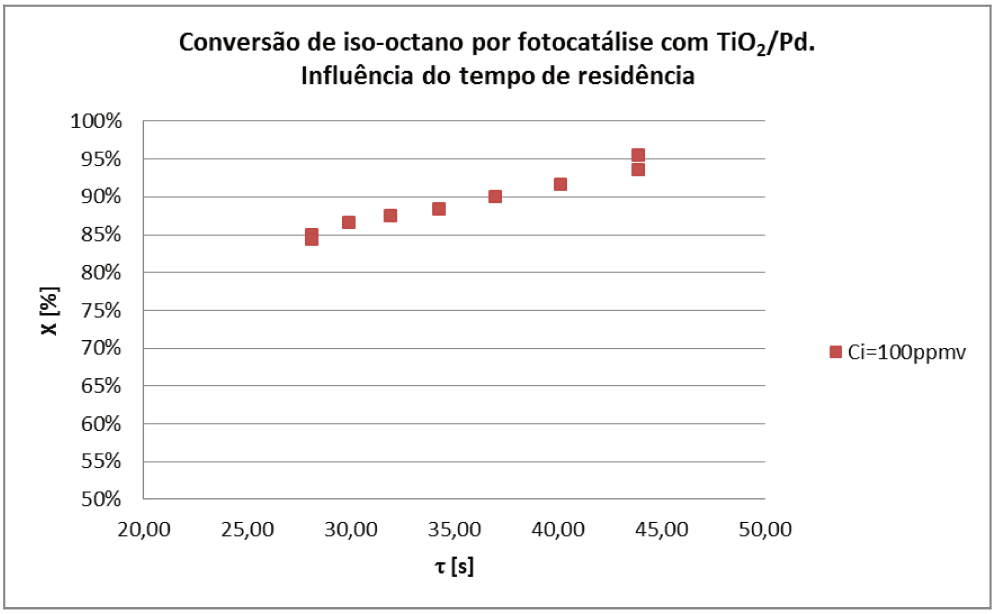


Figura 61: Conversão de iso-octano por fotocatálise com TiO_2/Pd em função do tempo de residência para Ci=100 ppmv.

Observou-se em ambas as figuras que há um aumento da conversão da reação com o aumento do tempo de residência para uma concentração de entrada de 100 ppmv. Os tempos de residência analisados (**Figura 60** e **Figura 61**) foram entre 28,12 e 43,90 segundos, alcançando uma conversão máxima de 79% para o reator com TiO_2 e 96% para o reator com TiO_2/Pd.

4.2.5.2 Estudos cinéticos do iso-octano

Nas Figuras 62 e 63 são apresentados os dados experimentais e os ajustes ao modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* na fotocatálise do iso-octano no reator recoberto com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente, para a concentração de entrada de 100 ppmv.

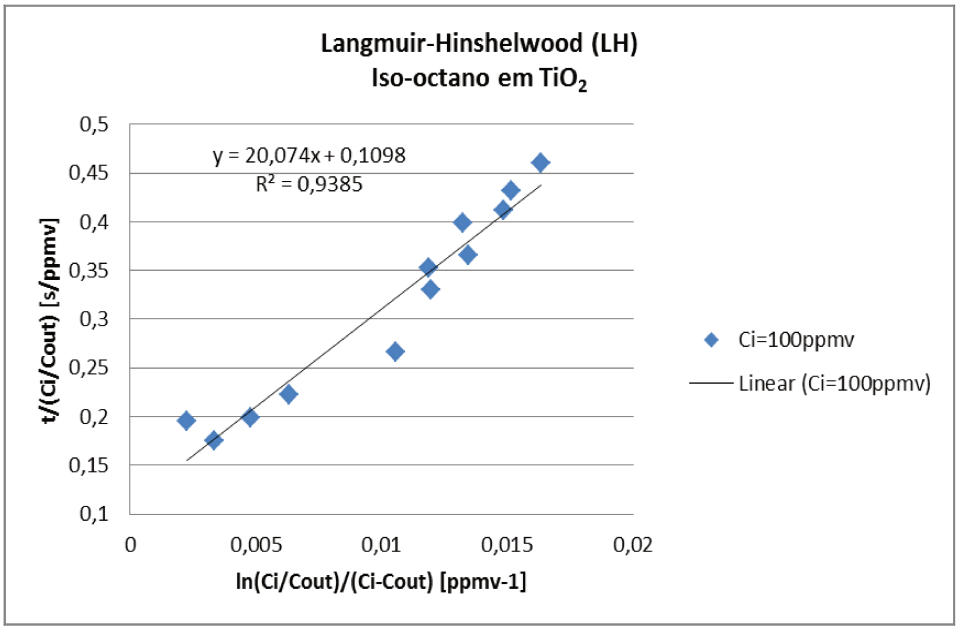


Figura 62: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv.

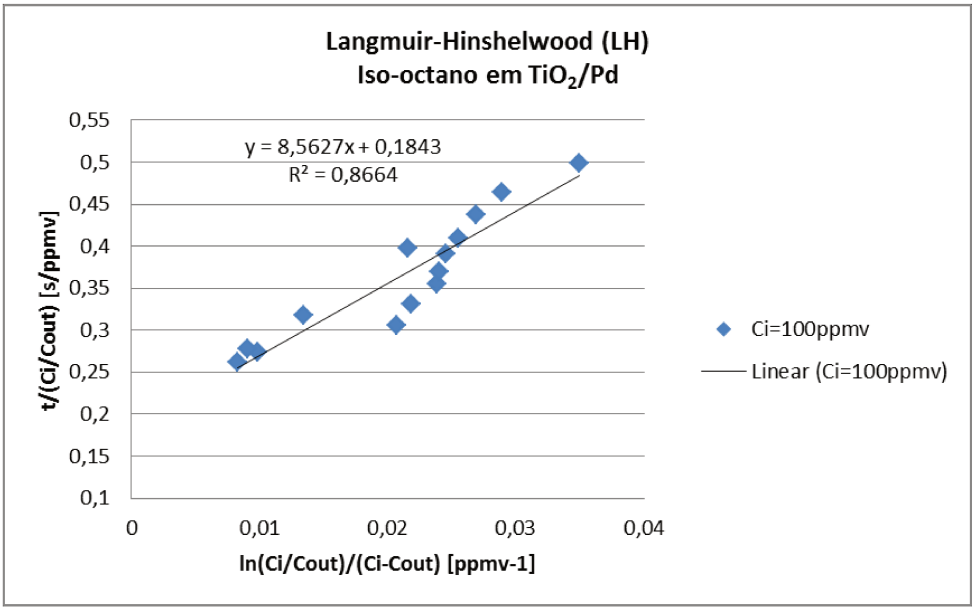


Figura 63: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

É possível observar pelo modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* que os dados experimentais se ajustam a uma reta com R^2 de 0,9385 no reator recoberto com TiO_2 e R^2 de 0,8664 no reator recoberto com TiO_2/Pd.

Nas Figuras 64 e 65 são apresentados os dados experimentais e os ajustes ao modelo cinético de 1ª ordem na fotocatálise do iso-octano no reator recoberto com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente, para a concentração de entrada de 100 ppmv.

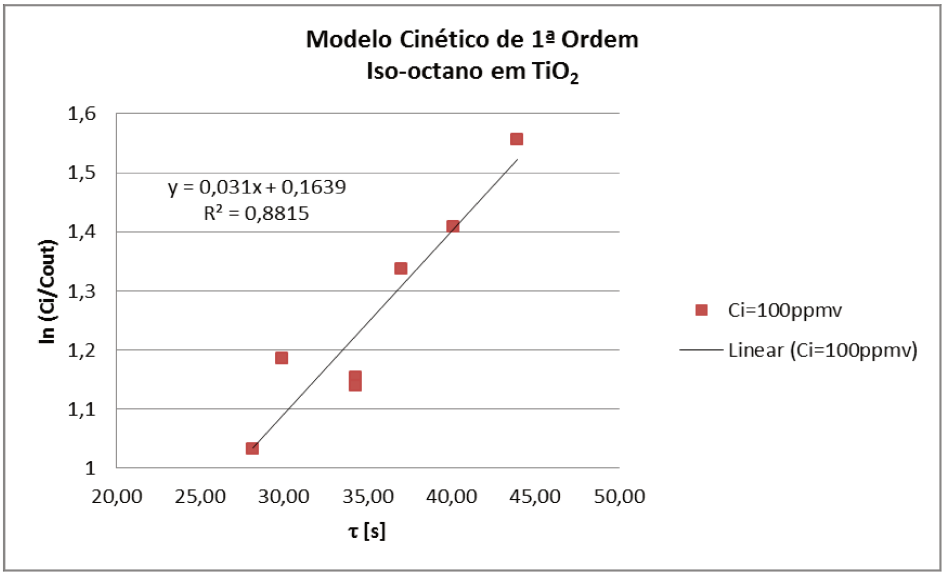


Figura 64: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv.

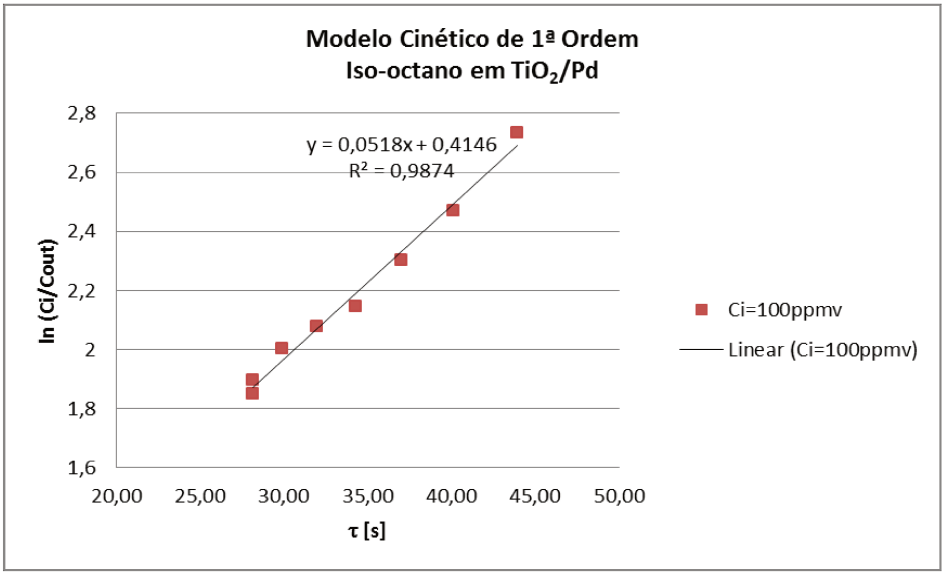


Figura 65: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

É possível observar que ambos os estudos cinético de 1ª Ordem (**Figura 64** e **Figura 65**), os dados experimentais se ajustam a uma reta com R^2=0,8815 para o reator recoberto com TiO_2 e R^2=0,9874 para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

Nas Figuras 66 e 67 são apresentados os dados experimentais e os ajustes ao modelo cinético de 2ª ordem na fotocatálise do iso-octano no reator recoberto com TiO_2 e TiO_2/Pd, respectivamente, para a concentração de entrada de 100 ppmv.

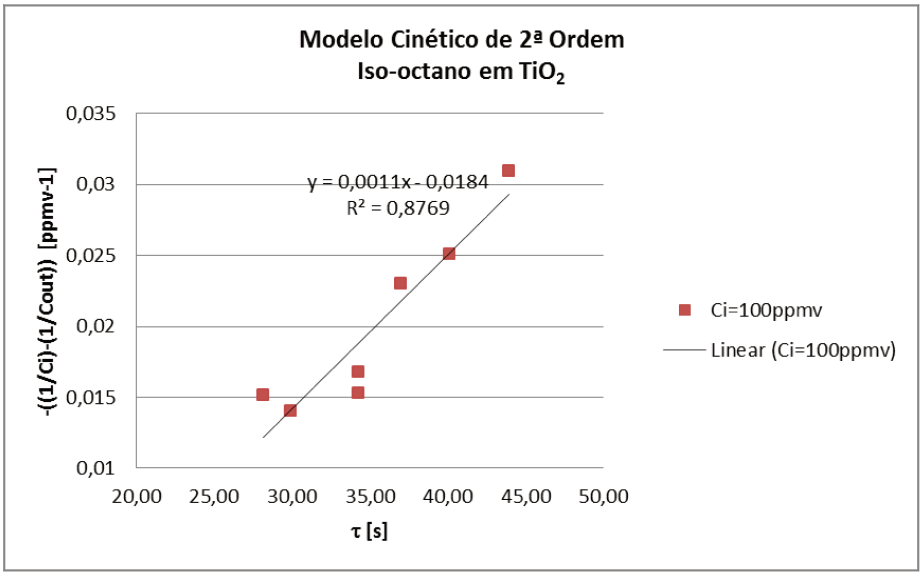


Figura 66: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2 para Ci=100ppmv.

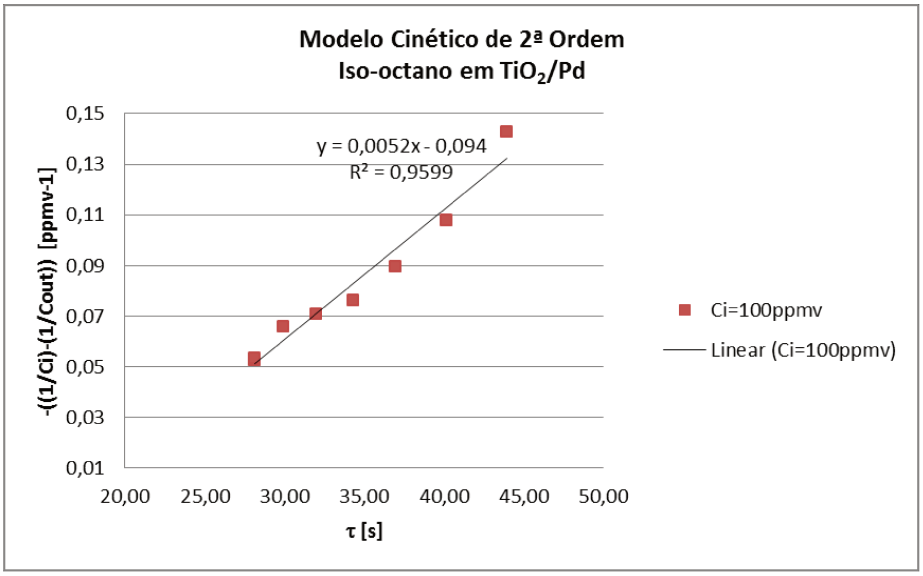


Figura 67: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotocatálise de iso-octano no reator recoberto com TiO_2/Pd para Ci=100ppmv.

4.2.6 Considerações dos resultados das conversões dos COV

Pode-se constatar pelos resultados experimentais de oxidação dos COV (vazões utilizadas de 1700 mL/min à 6900 mL/min) que foram obtidos conversões altas para tempos de residência baixos.

Ao se comparar os resultados de conversão dos compostos selecionados por fotocatálise heterogênea nos reatores recobertos com TiO_2 e TiO_2/Pd pode-se verificar que:

- A conversão de 90% do n-hexano ocorreu em 27 segundos no reator recoberto com TiO_2/Pd, sendo a mesma conversão obtida somente após 44 segundos no reator recoberto com TiO_2 (puro);
- A conversão de 90% do n-octano ocorreu em 28 segundos no reator recoberto com TiO_2/Pd, sendo a mesma conversão obtida somente após 40 segundos no reator recoberto com TiO_2 (puro);
- A conversão de 90% do ciclohexano ocorreu em 34 segundos no reator recoberto com TiO_2/Pd, sendo que esta conversão não foi alcançada para o reator recoberto com TiO_2 (puro). A conversão máxima obtida para o reator recoberto com TiO_2 (puro) foi de 60% após 34 segundos.
- A conversão de 90% do iso-octano ocorreu em 36 segundos no reator recoberto com TiO_2/Pd, sendo que esta conversão não foi alcançada para o reator recoberto com TiO_2 (puro). A conversão máxima obtida para o reator recoberto com TiO_2 (puro) foi de 79% após 44 segundos.

Os resultados de conversão do metil-ciclohexano (Ci=50 ppmv) foram superiores à 90%, sendo o primeiro dado experimental testado com 28 segundos e a conversão obtida foi de 95%.

Portanto, os resultados de conversões dos COV nos reatores recobertos com TiO_2/Pd foram melhores quando comparado ao TiO_2 (puro) num menor tempo de residência. Na **Figura 68** é apresentado o resumo geral das conversões dos COV selecionados nos reatores com TiO_2 e TiO_2/Pd.

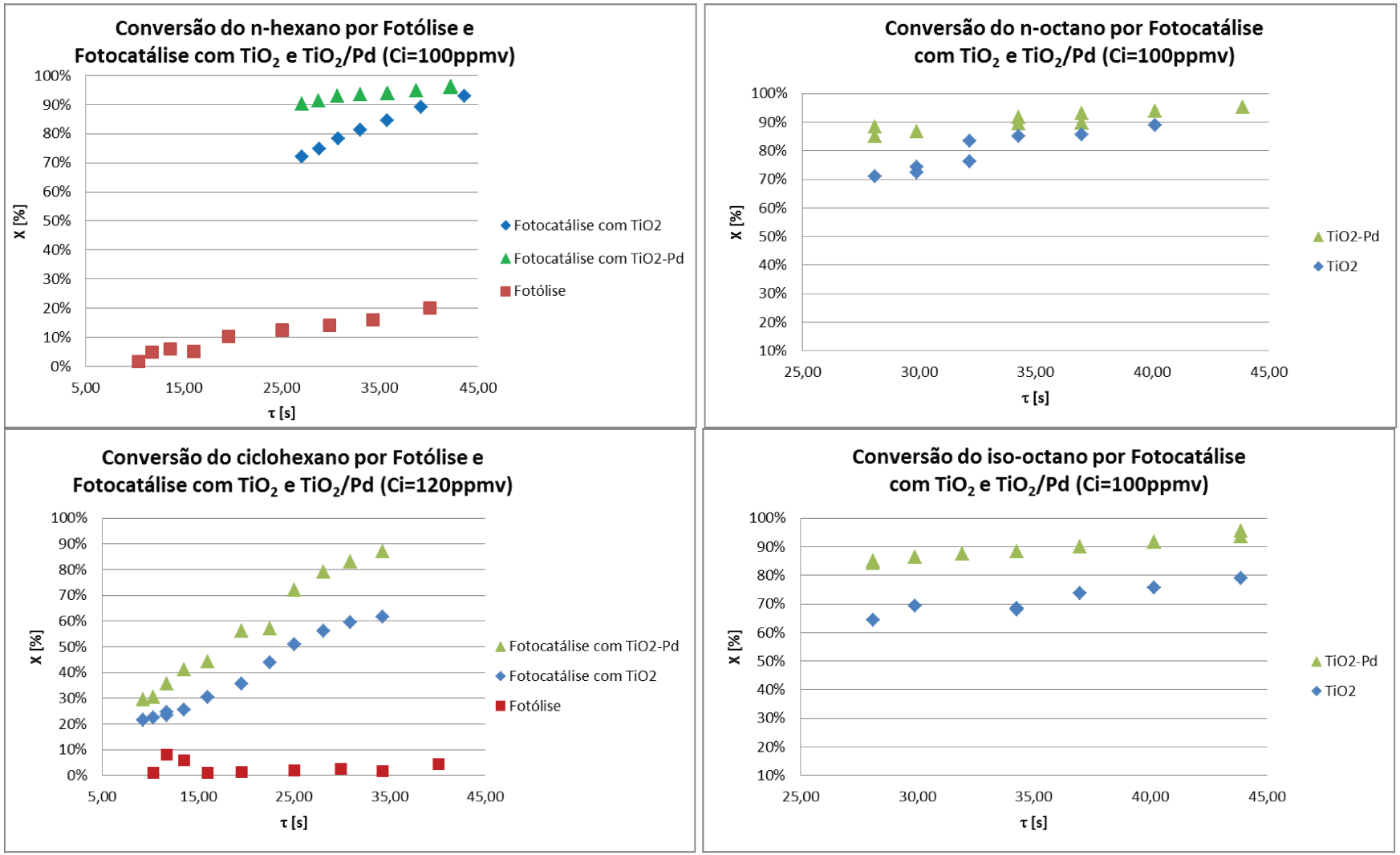


Figura 68: Resumo Geral das conversões dos compostos orgânicos voláteis estudados nos reatores com TiO_2 (puro) e TiO_2 com Pd.

Ademais, os máximos tempos de residências (44 segundos) foram menores quando comparado com outras literaturas, como por exemplo, Alberici (1996) e Boulamanti e Philippopoulos (2009) que selecionaram os compostos iso-octano e n-hexano em reatores recobertos com TiO_2, respectivamente.

Na Tabela 4 é apresentada as principais variáveis e parâmetros experimentais da literatura para os reatores recobertos com TiO_2 e TiO_2/Pd.

Tabela 4: 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)**	**TRABALHO ATUAL (comparativo)**
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 (λ=365nm)	Luz negra (λ=365nm)	3 lâmpadas luz negra (λ=365nm)	3 lâmpadas luz negra (λ=365nm)	Lâmpada germicida (λ=254nm)	Lâmpada germicida (λ=254nm)	Lâmpada germicida (λ=254nm)
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%

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.

Conforme os resultados das conversões dos COV desta pesquisa, observou-se que para o reator recoberto com TiO_2/Pd os compostos tiveram conversões entre 80 e 97%, próximos entre si, conforme revelam as Figuras 69 e 70.

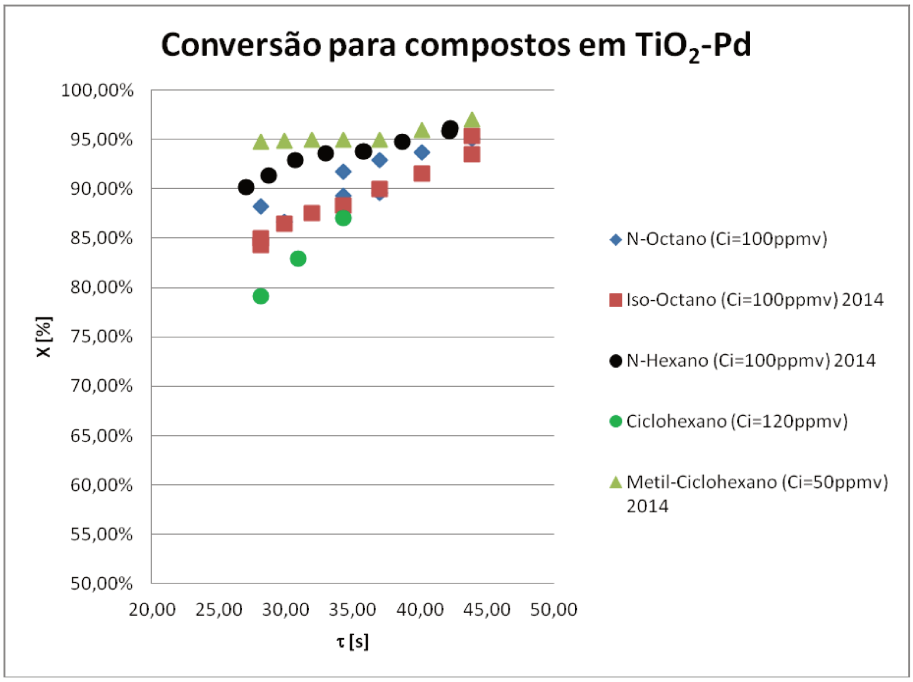


Figura 69: Conversão para os compostos com TiO_2/Pd.

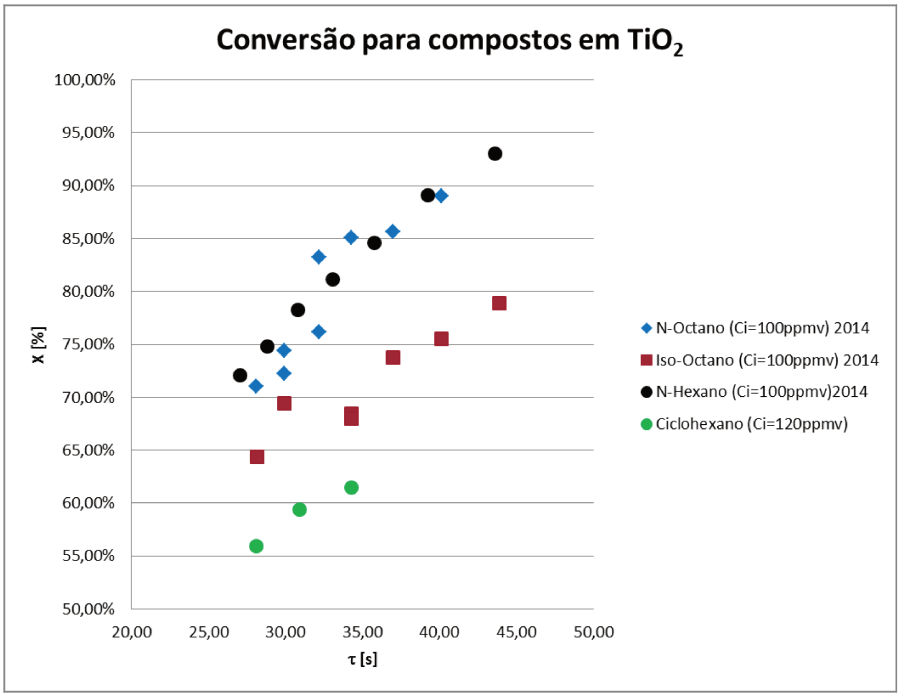


Figura 70: Conversão para os compostos com TiO_2 (puro).

Com base nos estudos cinéticos avaliados, as Tabelas 5 e 6 resumem as constantes cinéticas e de coeficiente de correlação, respectivamente, para os modelos de *Langmuir-Hinshelwood* e os de 1ª e 2ª ordem.

Tabela 5: Constantes do Estudo Cinético para os COV

COV	Catalisador	1ªordem	2ªordem	LH
n-hexano	TiO_2	0,0831	0,0071	K1=3,6206 K2=0,0348
	TiO_2/Pd	0,0548	0,0098	K1=-4,0982 K2=-0,0124
ciclohexano	TiO_2	0,0312	0,0004	K1=3,4435 K2=0,0272
	TiO_2/Pd	0,0680	0,0019	K1=4,1123 K2=0,0514
n-octano	TiO_2	0,085	0,0037	K1=2,91 K2=0,13
	TiO_2/Pd	0.067	0,0083	K1=21,26 K2=0,003
iso-octano	TiO_2	0,0310	0,0011	K1=9,1073 K2=0,0055
	TiO_2/Pd	0,0518	0,0051	K1=5,4260 K2=0,0215

Tabela 6: Coeficientes de correlação para os COV

COV	Catalisador	1ªordem	2ªordem	LH
n-hexano	TiO_2	0,9896	0,9215	0,9328
	TiO_2/Pd	0,9702	0,9746	0,9556
ciclohexano	TiO_2	0,9806	0,9384	0,4263
	TiO_2/Pd	0,9598	0,8520	0,2990
n-octano	TiO_2	0,8885	0,8310	0,6140
	TiO_2/Pd	0,9240	0,8353	0,7937
iso-octano	TiO_2	0,8815	0,8769	0,9385
	TiO_2/Pd	0,9874	0,9599	0,8664

O modelo cinético que teve um melhor ajuste dos dados experimentais foi o modelo cinético de 1ª ordem, tanto para o reator recoberto com TiO_2 como para o TiO_2/Pd em uma concentração de entrada próxima de 100 ppmv. Conforme demonstrado na Tabela 6, o melhor ajuste matemático foi para o modelo cinético de 1ª ordem, supondo que este deve ser o mecanismo da reação global.

Deve-se ressaltar que os mecanismos das reações de oxidação são complexos, envolvendo uma série de etapas intermediárias que não são bem conhecidas, portanto o modelo cinético é um ajuste dos dados experimentais para que se possa analisar quantitativamente o processo.

A inclinação da reta representa a constante da taxa, e é consideravelmente maior para TiO_2/Pd comparados com TiO_2 puro, demonstrando que as taxas de reação são mais rápidas. Isso pode ser verificado principalmente pelo coeficiente angular do composto ciclohexano (Tabela 5 e Figura 68) que para os menores tempos de residência testados, a inclinação da reta é maior para o reator recoberto com TiO_2/Pd.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A oxidação de compostos orgânicos voláteis por meio da fotocatálise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação para a fase gasosa. Conclui-se que a adição do metal nobre paládio ao TiO_2 promove uma melhoria na eficiência fotocatalítica nas reações de oxidação de COV.

A impregnação do catalisador com o paládio (Pd) resultou num aumento significativo da conversão dos COV, pois foram obtidos valores acima de 90% em tempos de residência de aproximadamente 35 s.

Os máximos tempos de residências (44 segundos) foram menores quando comparado com outras literaturas, como por exemplo, o alcance de 97,2% de conversão após 85,7 segundos do tempo de residência para o n-hexano (Boulamanti and Philippopoulos, 2007) e 95% de conversão para 120 segundos do tempo de residência para o iso-octano (Alberici, 1997).

Nos resultados da fotocatálise com TiO_2 e TiO_2/Pd foram realizados vários testes para os compostos selecionados a fim de se analisar a dependência da conversão com a concentração de entrada. Constatou-se que para baixas concentrações, entre 100 ppmv e 150 ppmv a concentração de entrada não afeta a conversão, o que era esperado de acordo com a literatura e, somente a partir de 150 ppmv (aproximadamente), é que há influência da concentração nos valores de conversão.

Afirma-se, portanto, que a taxa de reação em reações catalíticas é geralmente expressa em função da área da superfície da reação, pois as moléculas de gás interagem com a superfície do catalisador sólido. Por isso que com uma concentração maior, mantendo a mesma quantidade de catalisador, a conversão diminui.

Com a avaliação dos estudos cinéticos verificou-se que os dados experimentais se ajustam ao modelo cinético de primeira ordem com concentrações de entrada de 100 ppmv.

O método de impregnação de paládio em TiO_2 pela redução com $NaBH_4$ mostrou-se adequado pelas técnicas de caracterização por DRX, XPS, UV –Vis, BET, MEV e Quimissorção

de H_2, pois há a impregnação do metal na superfície do catalisador sem promover modificações estruturais no TiO_2 e não ocorreu alterações na razão de anatase/rutilo (DRX). Pela técnica de XPS confirmou-se a presença de metal em sua forma elementar.

Calculou-se o *bandgap* pelo método proposto por Tandon e Gupta (1970), extrapolando a porção linear da curva de absorção e a sua intersecção com o eixo de comprimento de onda do espectro de absorção de luz UV e visível. Os valores de *bandgap* para TiO_2 puro foi 3,1 eV (λ=400nm), coerentes com os cálculos realizados por Naldoni *et al* (2013) e para o TiO_2 impregnado com Pd foi 2,8 eV (λ=440nm). Constatou-se, também, a partir de 400 nm, na gama de luz visível, o TiO_2 impregnado com Pd absorve mais luz do que o TiO_2 puro.

Os resultados das áreas superficiais por BET dos catalisadores TiO_2 e TiO_2/Pd são muito próximas o que permite concluir que não houve alterações na área superficial do TiO_2 impregnado com o metal (Pd), quando comparado com o TiO_2 puro.

Os catalisadores possuem dimensão de ordem manométrica (MEV) e pela técnica de quimissorção seletiva de H_2 confirmou-se que a dispersão do metal possui relação com a área superficial do catalisador utilizado, ou seja, quanto maior a área superficial do TiO_2, melhor será a dispersão do metal impregnado.

Com isso, conclui-se que adicionar metal nobre, como o paládio, à estrutura do TiO_2 é uma alternativa que pode ser explorada para o tratamento de COV, já que os resultados experimentais apresentaram melhor conversão para o catalisador modificado.

Como sugestões para próximos trabalhos sugerem-se:

- analisar a turbulência do escoamento do fluido no sistema a fim de compreender a transferência de massa;
- aumentar a atividade fotocatalítica com o emprego da adição de ozônio que é altamente oxidante, sem a necessidade das hidroxilas da água;
- estudar a oxidação dos COV utilizando uma lâmpada de luz negra, pois, pelos resultados da técnica de caracterização do UV-Vis verificou-se que a partir de 400 nm, a absorção da luz do catalisador TiO_2/Pd é bem superior ao TiO_2 (puro);

- estudar a influência da quantidade de metal impregnado ao TiO_2 na oxidação dos COV;
- avaliar a atividade fotocatalítica do TiO_2/Pd na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos, como por exemplo, o tolueno.
- avaliar o oxidação dos COV para uma mistura de hidrocarbonetos (iso-octano, ciclohexano e n-octano, por exemplo) para aproximar-se das condições operacionais reais dos gases emitidos pela indústria.

Referências

ALBERICI, R. M. **Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatálise heterogênea**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 112 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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e Documentação: trabalhos acadêmicos - apresentação. Rio de Janeiro, 2011. 11p.

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)

BARONI, P. **Degradação de fenol por processo electroquímico foto-assistido em escala piloto**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 98 p.

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.

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 2013**.Londres, Reino Unido. Disponível em: <www.bp.com/statisticalreview>. Acessado em Janeiro de 2014.

BRUNDTLAND G.; Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente E Desenvolvimento (Ed.). **Nosso Futuro Comum**. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1988.

CANELA, M. C.; ALBERICI, R. M.; SOFIA, R. C.; EBERLIN, M. N.; JARDIM, W. F. Destruction of malodorous compounds using heterogeneous photocatalysis. **Environ. Sci. Technology,** 33 (1999) 2788-2792.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO (CETESB) -**Histórico** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/52-Hist%C3%B3rico>. Acessado em Novembro de 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO (CETESB). **Poluentes**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes>. Acessado em Setembro de 2012.

_____, **Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo** 2010 - São Paulo, CETESB, 2011.

_____, **Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo** 2014- São Paulo, CETESB, 2011.

COLÓN, G; MAICU, M; HIDALGO, M.C; NAVIO, J.A.; KUBACKA, A; FERNANDEZ-GARCIA, M. Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO2. **Journal Of Molecular Catalysis A:** Chemical, Elsevier, n. , 2010.

COVEY, S. R.; **Os 7 hábitos das pessoas altamente eficazes**. Tradução de: The 7 habits of highly effective people. 38ª ed. Rio de Janeiro: Best Seller, 2010.

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. *et al*. Complete Oxidation of Benzene in Gas Phase by Platinized Titania Photocatalysts. **Environmental Science & Technology, American Chemical Society,** v. 35, n. 9, p.1880-1884, 2001.

EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO2 in photooxidation of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 1, Jan 1 2004. 285-289.

EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. **Environmental Science & Technology**, v. 38, 2004.

EINAGA, H. EFFECT OF SILVER DEPOSITION ON TiO2 FOR PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF BENZENE IN THE GAS PHASE. **Reaction Kinetics And Catalysis Letters**, Budapest, v. 88, n. 2, p.357-362, 2006.

FOGLER, H. Scott. **Elements of chemical reaction engineering.** 4th ed Upper Saddle River. Nj: Pearson Education, 2006. 1080 p.

FRANK, A.J. *et al*. Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles. **Journal of Chemical Education.** Vol. 87, n.10, 2010.

Fu, X., Zeltner, W. A., and Anderson, M.A., The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. **Appl. Catal**. B: Environ. 6, 209 (1995).

FUJIMOTO, Roberto Kenji. **Roteiro para avaliação do desempenho de sistemas de captação de biogás em aterro sanitário: oportunidades de utilização como mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL)**. 2007. 123f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental)- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, 2007. 123p.

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.

HE, C. *et al*. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO2)–TiO2 hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1–2, p. 1-7, 2006.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO2 visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.109 p.

HOSSEINI, M. *et al*. Promotional effect of gold added to palladium supported on a new mesoporous TiO2 for total oxidation of volatile organic compounds. **Catalysis Today**: C, Elsevier, v. 122, n. , p.391-396, 2007.

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;

KANG, J.H.; SHIN, E.W.; KIM, W.J; PARK, J.D; MOON, S.H. Selective Hydrogenation of Acetylene on TiO2-Added Pd Catalysts. **Journal of Catalysis 208**, 310–320 (2002).

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.

Le CLOIREC, P. **Les composés organiques volatils dans l'environnement.** Nantes, França : Ecole des Mines de Nantes, Lavoisier TEC & DOC editora, 1998, 734p.

LI, Y.; JANG, B.W.L. Non-thermal RF plasma effects on surface properties of Pd/TiO2 catalysts for selective hydrogenation of acetylene. **Applied Catalysis A**: General 392 (2011) 173–179

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B**: Environmental 23, 1999, p.89–114.

LOVÓN QUINTANA, J.J. **Estudo da influência das variáveis de preparação nas propriedades estruturais e na hidrogenação de benzeno em catalisadores de Pt/γ -Al_2O_3**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.

MAJOLI, L. **Elaboration, caracterisation et etude des performances de nouveuax adsorbants hydrophobe :** Application aux atmosphéres odorantes ou/e chargées en composés organiques volatils. Alès, França : Ecole des Mines d'Alès, 2005, 241p.

MELO, A.M., *et al*. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Quim. Nova**, Vol. 35, No. 9, 1872-1878, 2012.

NALDONI, A., *et al*. Pt and Au/TiO2 photocatalysts for methanol reforming: Role of metal nanoparticles in tuning charge trapping properties and photoefficiency. **Applied Catalysis B**: Environmental 130– 131 (2013) 239– 248.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, Jan-Feb 1998

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, 1997.

PANPRANOT, J.; KONTAPAKDEE, K; PRASERTHDAM, P. Effect of TiO2 Crystalline Phase Composition on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/TiO2 in Selective Acetylene Hydrogenation. **J. Phys. Chem. B**, 2006, 110, 8019-8024.

PASCHOALINO, M. P. **Utilização da fotocatálise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas**. Dissertação (Mestrado); Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 89 p.

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

PERAL, J.; OLLIS, D. F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification. **Journal of Catalysis** 136, 1992, 554-565.

PRELAZZI, G.; CERBONI, M.; LEOFANTI,G. Comparison of H2 Adsorption, O2 Adsorption, H2 Tritation, and O2 Tritation on Supported Palladium Catalysts. **Journal of Catalysis** 181, 73-79, 1999.

RIECK, J.S.; BELL, A.T. Studies of the Interactions of H2 and CO with Pd/TiO2 and TiO2-Promoted Pd/SiO2. **Journal of Catalysis** 99 (262-277), 1986.

ROCHETTO, Ursula Luana. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatálise heterogênea com TiO2/UV**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012

SANO, T.; *et al*. Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO2 with photodeposited metals and metal oxides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry 160 (2003) 93–98

TANDOM, S.P., GUPTA, J.P.. Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique. **Phys. Stat. Sol.** 38 (1970) 363.

TAPIN, B., EPRON, F., ESPECEL, C., LY, B.K, PINEL, C., BESSON, M. Influence of the Re introduction method onto Pd/TiO2catalystsfor the selective hydrogenation of succinic acid in aqueous-phase. **Catalysis Today**, 2014.

THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P.; NGOTAWORNCHAI, B. Phase Characterization of TiO2 Powder by XRD and TEM. **Kasetsart J. (Nat. Sci.)** 42: 357 - 361 (2008).

VORONTSOV, A. V. *et al*. Kinetics of the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Acetone over Platinized Titanium Dioxide. **Journal Of Catalysis**, Academic Press, v. 189, n. , p.360-369, 2000.

THELOCKE, J. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. **Atmospheric Environment 41** (2007) 4148–4160.

THOMSON, V. E.; JONES, A.; HAEMISEGGER, E.; STEIGERWALD, B. The air toxics problem in the United States - an analysis of cancer risks posed by selected air-pollutants. **Journal of The Air Pollution Control Association,** 35 (1985) 535-540.

TOMAZ, E. **Poluição do Ar**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2011. Notas de aula.

TRESMONDI, Ana Claudia Camargo de Lima. **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia - SP**. 2003. 303f. Tese de Doutorado.Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

UEDA, A.C. **Estudo de compostos orgânicos voláteis na atmosfera da região metropolitana de Campinas.** 256 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

USEPA. Volatile Organic Compound Emissions. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/eroe/index.cfm?fuseaction=detail.viewInd&lv= list.listByAlpha&r=219697&subtop=341> Acessado em Setembro de 2012.

VORONTSOV, A. V.; STOYANOVA; *et al*. Kinetics of the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Acetone over Platinized Titanium Dioxide. **Journal of Catalysis** 189, (2000) 360–369.

VORONTSOV, A. V.; DUBOVITSKAYA, V. P.. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO2. **Journal Of Catalysis**, Elsevier, v. 221, n. , p.102-109, 2004.

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

WEERACHAWANASAK, P.; MEKASUWANDUMRONG, O.; ARAI, A.; FUJITA, S.I.; PRASERTHDAM, P.; PANPRANOT, J. Effect of strong metal–support interaction on the catalytic performance of Pd/TiO_2 in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene. **Journal of Catalysis** 262 (2009) 199–205.

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

ZHANG, P. Y.; LIU, J. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 167, n. 2-3, Oct 1 2004.

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.

ZHOU, D. *et al*. Fabrication of Pd/TiO2-multiwall carbon nanotubes catalyst and investigation of it. **Journal of Power Sources** 222, 2013, 510-517.

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.