

Milena Ponczek

Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa através da Fotocatálise com Luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt

CAMPINAS 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Milena Ponczek

Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa através da fotocatálise com Luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt

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 MILENA PONCZEK, E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ

ASSINATURA DOLA ORIENTADOR CAMPINAS 2014

iii

FICHA CATALÓGRAFICA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA Rose Meire da Silva – CRB 8/5974

Ponczek, Milena
P773d Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa através da Fotocatálise com Luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt - Milena Ponczek –Campinas, SP: [s.n.], 2014.
Orientador: Edson Tomaz Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1.Compostos Orgânicos Voláteis. 2. Fotocatálise. 3. Dióxido de Titânio. 4. Platina. 5. Poluição atmosférica I. Tomaz, Edson, 1963- . II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa através da Fotocatálise com Luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt.

Informações para Biblioteca Digital

Titulo em Inglês: Degradation of Volatile Organic Compounds in Gas Phase by Photocatalysis with UV Light, TiO₂ and TiO₂/Pt Palavras-chave em Inglês: Volatile Organic Compounds, Photocatalysis, Titanium dioxide, Platinum, Air Pollution Área de concentração: Processos em Tecnologia Química Titulação: Mestra em Engenharia Química Banca examinadora: Edson Tomaz (Orientador), José Ermírio Ferreira de Moraes, Gustavo Paim Valença Data da defesa: 18/08/2014 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado defendida por Milena Ponczek e aprovada em 18 de Agosto de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz - Orientador 0002 Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dedicatória

Dedico este trabalho à natureza, pois esta é a minha maior fonte de inspiração. Nela está a harmonia e a beleza do Universo e deverá sempre ser a maior beneficiada por todo o meu trabalho.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais, Alcina e Roberto, pelo apoio e carinho em todos os momentos da minha vida, pelos ensinamentos e caminhos a serem seguidos.

Ao professor Edson Tomaz, orientador deste trabalho, pelo apoio desde o início do projeto, orientação, apontamentos e conversas.

Aos professores, mestres que passaram pelo meu caminho, nas salas de aulas, nos corredores, nos laboratórios e que das mais variadas formas também ajudaram na formulação deste trabalho, me ensinando ou apontando novas maneiras de pensar.

Em especial gostaria de agradecer aos professores:

Heloise Pastore pela ajuda no desenvolvimento do método de síntese dos catalisadores;

Telma Teixeira Franco pela disponibilização de equipamentos em seu laboratório;

Richard Landers pela contribuição com a elaboração e interpretação das análises de XPS.

Gustavo Paim pela disponibilização e colaboração nas análises de quimissorção de hidrogênio.

Aos técnicos e funcionários da FEQ, especialmente do LRAC que auxiliaram e de alguma forma também contribuíram para os resultados deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer ao Sergio, aluno do LEPAC que auxiliou na elaboração das análises de quimissorção de hidrogênio.

Aos meus companheiros de laboratório e amigos: Tânia Fujimoto e Clairon Pinheiro, que foram as companhias mais frequentes durante os últimos 2 anos.

Х

Aos meus amigos e familiares em Salvador e aqueles espalhados pelo mundo afora que mesmo distantes fisicamente, estiveram presentes na minha lembrança e me deram forças nos rápidos encontros de férias.

Aos meus amigos em Campinas, São Paulo e região (são muitos e seria injusto colocar o nome de alguns porque inevitavelmente eu me esqueceria de alguém) que estando mais perto fisicamente foram a minha família e me apoiaram nos momentos de angústia e compartilharam comigo momentos de alegria.

A todos que sempre perguntaram como estava o mestrado, agora finalmente concluído.

À dança de salão, que foi a minha forma de distração e divertimento enquanto não estava trabalhando no laboratório. E a USSR e todo pessoal da natação, porque não tem como manter-se com a mente saudável sem atividade física e um corpo saudável.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

Epígrafe

"Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme"

"Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma"

Lavoisier

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis, ou COV, são uma importante classe de poluentes do ar comumente encontrados na atmosfera ao nível do solo, nos centros urbanos e industriais. O tratamento de COV provenientes de fontes industriais através da fotocatálise heterogênea é uma técnica eficiente para a degradação de baixas concentrações de uma grande gama de compostos orgânicos diferentes (hidrocarbonetos, aromáticos, álcoois, cetonas, etc) operando em condições ambientes. A recombinação entre elétrons e lacunas formados sobre a superfície de TiO₂ é um fator que limita a eficiência fotocatalítica e por esta razão, muitos grupos de pesquisa têm se concentrado em técnicas para maximizar a separação das cargas. A atividade fotocatalítica do TiO₂ pode ser melhorada pela adição de metais na sua superfície. Neste trabalho, preparou-se catalisadores de TiO₂ por impregnação de Pt (1% m/m). A platina foi reduzida com NaBH₄, fazendo-se posteriormente caracterização por DRX, XPS, UV –Vis, BET, Quimissorção de H₂ e MEV/EDS para a validação do método de síntese. Todas as técnicas confirmaram que o método de redução com NaBH₄ não modifica estruturalmente o TiO₂, mantendo a sua cristalinidade e a razão de anatase/rutilo. A técnica de XPS indicou a presença de metal em estado de oxidação reduzido e a quimissorção de H₂ indicou que as partículas de platina tinham em torno de 5 nm de diâmetro. Para o estudo da influência da impregnação de Pt no óxido titânio, foram realizados experimentos de fotocatálise em um reator recoberto com TiO₂ puro, e em um reator recoberto com TiO₂/Pt variando-se a concentração de entrada (de 50 à 500 ppmv) ou o tempo de residência (de 10 à 50 s) para os COV n-octano, iso-octano, nhexano e ciclohexano. Utilizou-se reatores tubulares com volume interno de 1160 ml com os catalisadores, dióxido de titânio puro ou modificado, imobilizados na parede interna dos reatores. A fonte de radiação UV foi uma lâmpada do tipo germicida de 100W de potência, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (banda de emissão UV-C). As concentrações na entrada e na saída do reator foram analisadas através de um monitor contínuo de hidrocarbonetos do tipo FID. A adição de platina ao TiO₂ gera uma melhoria na eficiência fotocatalítica nas reações de oxidação de COV; a conversão dos COV utilizando o catalisador impregnado com platina atingiu 99 % de conversão, enguanto que TiO₂ puro atingiu, no máximo 93%.

Palavras Chave: Fotocatálise, Fase Gasosa, Poluição do ar.

ABSTRACT

Volatile organic compounds, or VOC, are an important class of air pollutants commonly found in the atmosphere at ground level in urban and industrial centers. The treatment of VOC from industrial sources by oxidative photodegradation is presented as a good alternative. These systems are promising as pollution control technology, since they can decompose low concentrations of VOC efficiently and in ambient conditions. The recombination of electrons and holes formed on the surface of TiO₂ is a factor that limits the photocatalytic efficiency. For this reason, many efforts have been made to maximize the separation of charges, in order to improve the photocatalytic efficiency. A proposed alternative is to add noble metals to TiO₂ structure. This work aims to study the degradation of volatile organic compounds by heterogeneous photocatalytic oxidation using ultraviolet light, bare TiO2 and TiO2 impregnated with 1% w/w platinum as catalysts. TiO₂ catalysts were prepared by impregnating Pt on TiO₂ structure by reduction method with NaBH₄. The photocatalysts were characterized using analytical techniques like XRD, XPS, UV-Vis Diffuse Reflectance, BET, H₂ Chemisorption and SEM/EDS to validate the method of synthesis. All analysis confirmed that the reduction method with NaBH₄ do not structurally modify TiO₂, keeping its crystallinity and the ratio of anatase/rutile. XPS indicated the presence of metal in reduced oxidation state and H₂ Chemisorption indicated the platinum particles have about 5 nm diameter. To study the influence of the impregnation of platinum on titania, after synthesis and characterization, the study of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of some VOC was carried out at room temperature with annular plug flow reactors (1160 ml), one coated with pure TiO₂ and another coated with TiO₂/Pt, the catalysts were immobilized on reactor's internal walls. The photocatalystic tests were performed for n-octane, iso-octane, n-hexane and ciclohexane varying the inlet concentration (from 50 to 500 ppm) or residence time (from 10 to 50 s). The light source was an UV lamp (100 W, wavelengths with a maximum intensity at 254 nm. Reactants and products concentrations were analyzed using a continuous monitoring with a total hydrocarbon analyzer with flame ionization detector (FID). The addition of platinum to TiO₂ improves photocatalytic efficiency of oxidation of VOC; conversion of the VOC using impregnated catalyst reached 99%, whereas pure TiO₂ was at most 93%.

Key Words: Photocatalysis, Gas Phase, Air Pollution.

SUMÁRIO

CAPA	Erreur ! Signet non défini.
Assinatura do Orientador	ii
Ficha Catalógrafica	iv
Folha de Aprovação	v
Dedicatória	vii
Agradecimentos	ix
Epígrafe	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
SUMÁRIO	xix
LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES	xxv
LISTA DE TABELAS	xxix
LISTA DE SÍMBOLOS E LETRAS GREGAS	xxxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 A poluição do ar	5
2.2 Os COV	5
2.2.2 Efeitos Nocivos	7
2.3 Os COV e a atividade industrial e energética	
2.4 Estratégias para o controle de COV	
2.4.2 Técnicas recuperativas	13
2.4.3 Técnicas Destrutivas	
2.4.4 POA	15
2.5 Fotocatálise Heterogênea	
2.5.1 TiO ₂	

	2.5.2 Impregnação de metais nobres na estrutura do TiO ₂	. 21
	3 MATERIAIS E MÉTODOS	. 29
	3.1 Catalisador	. 30
	3.1.1 Impregnação direta	. 30
	3.1.2 Fotoirradiação	. 31
	3.1.3 Redução com NaBH ₄	. 31
	3.2 Caracterização do Catalisador	. 35
	3.2.1 DR-X - Difração de Raios-X	. 35
	3.2.2 UV- Vis com Reflectância Difusa	. 35
	3.2.3 XPS - Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X	. 36
	3.2.4 BET - Brunauer, Emmett e Teller	. 37
	3.2.5 MEV / EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura	. 38
	3.2.6 Quimiossorção com H_2	. 38
	3.3 Aparato Experimental	. 41
,	3.4 Reator	. 45
	3.4.2 - Recobrimento do Reator	. 48
	3.5 COV	. 52
	3.6 Experimentos realizados	. 52
	3.6.1 Estudos Cinéticos	. 54
4	4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 65
4	4.1 - Caracterização	. 65
	4.1.1 Difração de Raios X	. 65
	4.1.2 UV – Visível com Reflectância Difusa	. 68
	4.1.3 XPS	. 69
	4.1.4 BET	. 76
	4.1.5 – MEV/EDS	. 77
	4.1.6 Quimissorção de H ₂	. 79

4.2 – Testes de degradação	81
4.2.1. Faixa de trabalho de concentração de entrada	82
4.2.2. TiO ₂ puro	84
4.2.3. TiO ₂ /Pt	88
4.2.3. Influência da Concentração	92
4.2.4 - Influência da Umidade	
4.2.5. Comparação TiO ₂ com TiO ₂ /Pt	
4.3 Modelos Cinéticos	105
4.3.1 - TiO ₂ Puro	105
4.3.2 - TiO ₂ /Pt	114
4.3.3 Comparação entre os COV	122
5 CONCLUSÕES	125
REFERÊNCIAS	127

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Alguns COV emitidos na atmosfera durante o processo de refino do petróleo. Adaptado Albuquerque, 2007
Figura 2: Consumo mundial de energia primária de 1971 à 2011 em Mtoe. (Mtoe = milhões de toneladas de petróleo equivalente). Adaptado de International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013
Figura 3: Matriz energética primária mundial por combustível em 2011. Adaptado de International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013
Figura 4: Evolução do consumo mundial de energia – avaliação de cenários (Greenpeace, 2007)
Figura 5: Técnicas de controle de COV. Adaptado (KHAN; GHOSHAL, 2000) 13
Figura 6: Esquema representativo da partícula de um semicondutor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998)
Figura 7: Potencial de Redução e reatividade dos metais 23
Figura 8: Curva de fotodegradação do Tolueno. Estudo de Young et al (2008) 26
Figura 9: Representação esquemática da metodologia utilizada
Figura 10: Procedimento experimental para a redução de Pt com NaBH ₄
Figura 11: Catalisador TiO ₂ comercial e TiO ₂ /Pt sintetizado
Figura 12: Perfil de TPR do catalisador TiO2/Pt (RAIOL, 2001)
Figura 13: Esquema da montagem do aparato experimental completo 43
Figura 14: Foto da montagem do aparato experimental completo 45
Figura 15: Esquema do reator. Rochetto (2012) 47
Figura 16: Dióxido de Titânio Sigma Aldrich 48
Figura 17: Reator sem recobrimento 49
Figura 18: Suspensões usadas para recobrir os reatores. a) TiO ₂ puro b) TiO ₂ /Pt 49
Figura 19: Processo de recobrimento. Utiliza-se a pistola de ar quente e "roldanas" para acomodação do reator e homogeneização da suspenção de TiO ₂ ou de TiO ₂ /Pt 50

Figura 20: Reator recoberto com TiO ₂ puro50
Figura 21: Reator recoberto com TiO ₂ /Pt 51
Figura 22: Reator Montado
Figura 23: Resultado gráfico da conversão x tempo de residência e do ajuste de linearização para os modelos cinéticos a) ordem zero b) e c) 1ª ordem d) e e) 2ª ordem e f) e g) ordem ≠ 2 (entre 1 e 2); h) e i) para Langmuir-Hinshelwood
Figura 24: Espectro de DRX para o TiO ₂ comercial utilizado
Figura 25: Padrões da JCPDS para a) anatase e b) rutila
Figura 26: Espectro de DRX para o TiO ₂ comercial, TiO ₂ /Pt e o padrão anatase JCPDS 67
Figura 27: Espectro de absorção UV-Vis dos catalisadores
Figura 28: Espectro XPS para carbono – TiO ₂ (puro)69
Figura 29: Espectro XPS para carbono – TiO ₂ /Pt70
Figura 30: Espectro XPS padrão para carbono – Fonte: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy – Perkin Elmer
Figura 31: Espectro XPS para oxigênio – TiO ₂ 71
Figura 32: Espectro XPS para oxigênio – TiO ₂ /Pt
Figura 33: Espectro XPS para titânio – TiO ₂ puro
Figura 34: Espectro XPS para titânio – TiO ₂ /Pt73
Figura 35: Espectro XPS para platina – TiO ₂ /Pt74
Figura 36: Espectro XPS padrão para platina metálica, Pt(0) – Fonte: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy – Perkin Elmer
Figura 37: MEV para o TiO ₂ e para TiO ₂ /Pt, em escala de $10\mu m$
Figura 38: MEV para o TiO ₂ e para TiO ₂ /Pt, em escala de 1 μ m
Figura 39: Teste de fotólise em reator polido para n-hexano e ciclohexano à 100 ppm de concentração de entrada
Figura 40: Conversão x concentração de entrada para n-octano para tempo de residência de 30 s

Figura 41: Conversão x concentração de entrada para n-hexano para tempo de residência de 30 s
Figura 42: Conversão x Tempo de Residência para n-octano à concentração de entrada de 100 ppm com TiO ₂
Figura 43: Conversão x Tempo de Residência para iso-octano à concentração de entrada de 130 ppm com TiO ₂
Figura 44: Conversão x Tempo de Residência para n-hexano à concentração de entrada de 100 ppm com TiO ₂
Figura 45: Conversão x Tempo de Residência para ciclohexano à concentração de entrada de 100 ppm com TiO ₂
Figura 46: Conversão x Tempo de Residência para o n-octano a 100 ppm de concentração de entrada para TiO ₂ /Pt
Figura 47: Conversão x Tempo de Residência para o iso-octano com concentração de entrada próxima de 100 ppm para TiO ₂ /Pt
Figura 48: Conversão x Tempo de Residência para n-hexano com concentração de entrada próxima de 100 ppm para TiO ₂ /Pt90
Figura 49: Conversão x Tempo de Residência para ciclohexano com concentração de entrada próxima de 100 ppm para TiO ₂ /Pt91
Figura 50: Influência da concentração na conversão do n-hexano em TiO ₂ /Pt a) faixa de concentração próxima a 100 ppm b) ampla faixa de concentração de entrada
Figura 51: Influência e concentração de entrada para n-octano em TiO ₂ /Pt a) faixa de concentração próxima a 100 ppm b) ampla faixa de concentração de entrada
Figura 52: Conversão x tempo de residência de n-octano em TiO ₂ / Pt para faixas de concentração de entrada de 100, 200, 300 e 500 ppm
Figura 53: Teste variando o fluxo de borbulhamento de água
Figura 54: Conversão x Tempo de Residência n-octano para TiO ₂ puro e TiO ₂ /Pt 98
Figura 55: Conversão x Tempo de Residência iso-octano para TiO ₂ puro e TiO ₂ /Pt 98
Figura 56: Conversão x Tempo de Residência n-hexano para TiO ₂ puro e TiO ₂ /Pt 99
Figura 57: Conversão x Tempo de Residência ciclohexano para TiO ₂ puro e TiO ₂ /Pt 99 xxvii

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado Teixeira e Jardim, 2004 16
Tabela 2: Classe de compostos orgânicos que podem ser mineralizados através de fotocatálise.Adaptado: Lee e Mills, 2003.20
Tabela 3: Resumo dos artigos sobre impregnação de metais em TiO ₂ para catálise
Tabela 4: Procedimento experimental de quimissorção de H2 40
Tabela 5: Dimensões do reator (unidades no SI) 46
Tabela 6: Resumo das energias de ligação, Largura a meia altura e áreas relativas dos picos para TiO ₂ e TiO ₂ /Pt
Tabela 7: Área superficial das amostras de TiO ₂ e TiO ₂ /Pt
Tabela 8: Resultados da Quimissorção de H2
Tabela 9: Resumo das condições experimentais de alguns autores 101
Tabela 10: Comparação das conversões obtidas para cada composto 103
Tabela 11: Constantes cinéticas para n-octano com TiO ₂ (as unidades são referentes à ppm e s)
Tabela 12: Constantes cinéticas para iso-octano com TiO ₂ (as unidades são referentes à ppm e s)
Tabela 13: Constantes cinéticas para n-hexano com TiO ₂ (as unidades são referentes à ppm e s)
Tabela 14: Constantes cinéticas para ciclohexano com TiO ₂ (as unidades são referentes à ppm e s) 113
Tabela 15: Constantes cinéticas para n-octano com TiO ₂ /Pt (as unidades são referentes à ppm e s) 116
Tabela 16: Constantes cinéticas para iso-octano com TiO ₂ /Pt (as unidades são referentes à ppm e s) 118

Tabela 17: Constantes cinéticas para n-hexano com TiO ₂ /Pt (as unidades são referentes à ppm
e s)
Tabela 18: Constantes cinéticas para ciclohexano com TiO ₂ /Pt (as unidades são referentes à
ppm e s)
Tabela 19: Comparação das constantes de 1ª ordem para todos os COV 122
Tabela 20: Comparação das constantes de Langmuir-Hinshelwood para todos os COV 123

LISTA DE SÍMBOLOS E LETRAS GREGAS

Composto Orgânico Volátil
Refere-se ao catalisador dióxido de titânio puro
Refere-se ao catalisador dióxido de titânio impregnado com platina
Elétrons livres
Lacunas positivas
Energia de <i>band gap</i>
Constante de Planck
Velocidade da luz
Comprimento de onda (nm)
Conversão da reação (%)
Concentração de entrada do composto A
Concentração de saída do composto A
Tempo de residência
Volume do reator
Vazão volumétrica
Vazão molar
Taxa da reação
Constante da taxa (modelos de 1ª e 2ª ordem)
Constante de adsorção (modelo de Langmuir-Hinshelwood)
Constante cinética (modelo de Langmuir-Hinshelwood)

C_{in} Concentração de entrada (referindo-se a ppmv)

1 INTRODUÇÃO

A indústria utiliza matérias-primas da base de recursos naturais do planeta e os transforma em novos produtos, mas também em resíduos e subprodutos. Muitas dessas substâncias são sintéticas e não existiam anteriormente na natureza. Estes novos bens produzidos são importantes, pois melhoraram a qualidade de vida da população mundial como um todo e, os avanços tecnológicos permitiram que o mundo acomodasse muito mais gente e que essas pessoas vivam por mais tempo. Por isso, a atividade industrial caracteriza-se como fundamental para a sociedade moderna.

A indústria e seus produtos são parte de um ciclo de exploração e extração de matérias-primas; sua transformação em produtos; consumo de energia; formação de resíduos; uso e eliminação dos produtos pelos consumidores. O modelo de produção atual explora linearmente esse ciclo sem que ele seja fechado, ou seja, a eliminação dos produtos pelos consumidores é uma ponta aberta da cadeia.

Há um estímulo ao consumo e produção de bens industrializados que não leva em consideração o ciclo de revitalização da natureza. Os recursos naturais têm sido explorados antes que haja tempo para absorção e incorporação dos resíduos e regeneração das reservas terrestres. Com isso, surgem problemas ambientais como a questão do que fazer com o lixo, a poluição do ar, a possibilidade de falta de água num futuro próximo, as mudanças climáticas.

Após a II Guerra Mundial, houve crescimento econômico e demográfico em todo mundo. Muitas das tecnologias desenvolvidas durante as guerras deixaram de ter uso exclusivamente bélico como os radares e a penicilina. A indústria expandiu sua produção para acompanhar esse crescimento, mas sem a devida preocupação com o meio ambiente. Os primeiros impactos negativos da atividade industrial sobre o meio ambiente foram problemas localizados de poluição do ar, da água e do solo.

A poluição urbana do ar é um dos efeitos mais perceptíveis da industrialização. Eventos de *smog* (névoa) em Londres já eram relatados no século XVI (GOLDEMBERG, 2003). No século XX, o *smog* tornou-se recorrente em várias metrópoles do mundo como Los Angeles, Cidade do México, Tóquio, etc. Os efeitos da poluição que nos primeiros eventos foram localizados, agora se apresentam em escala regional e até global. Estima-se que 1,4 bilhão de pessoas estejam expostas a níveis perigosos de poluição externa e que 5% das mortes em áreas urbanas sejam causadas por estes problemas (GELLER, 2003).

No final dos anos 60 uma preocupação por parte da opinião pública levou os governos e a indústria a tomarem algumas providências. Foram criadas agências reguladoras e programas de proteção ao meio ambiente. No Brasil, a primeira agência de regulamentação do meio ambiente foi a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) que foi criada em 1968, com a denominação inicial de Centro Tecnológico de Saneamento Básico para atuar nas áreas de saneamento e controle de poluição das águas e do ar. O IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis) fundado oficialmente em 22 de fevereiro de 1989 através da promulgação da Lei nº 7.735 passou a integrar áreas que cuidavam do meio ambiente de forma segmentada em diferentes ministérios (IBAMA, 2013).

Pode-se dizer que a poluição é uma forma de desperdício e ineficiência do processo industrial. Se uma fábrica despeja resíduos no meio ambiente, significa que uma parte de suas matérias-primas está sendo mal aproveitada. Indiretamente, o investimento em reduzir poluição melhora os processos e muitas vezes a qualidade de seus produtos finais.

O controle da poluição tem se tornado um ramo importante na indústria e trouxe, inclusive, avanços tecnológicos para outras áreas. A busca por reduzir as emissões de NOx, por exemplo, resultou no desenvolvimento de novas técnicas de combustão que aumentam a eficiência e aproveitamento energético. O maior investimento em controle de poluição foi feito pelas indústrias de alimentos, ferro e aço, metais não ferrosos, automóveis, polpa e papel, produtos químicos e geração de energia elétrica; todas elas muito poluentes. Estes gastos foram um incentivo para que essas indústrias desenvolvessem novos processos e produtos e tecnologias mais limpas e eficientes, as empresas que foram pioneiras no desenvolvimento de novas tecnologias, atualmente são mais competitivas, pois se tornaram mais limpas e eficientes. (BRUNDTLAND, 1988)

Os compostos orgânicos voláteis, ou COV, são uma classe importante de poluentes do ar, comumente encontrados na atmosfera ao nível do solo em centros urbanos e industriais. Muitos COV são substâncias tóxicas ou cancerígenas para a saúde humana, porém a situação se tornou mais expressiva nos últimos anos por conta da relação entre estes compostos e uma

2

série de problemas ambientais de preocupação recente, dentre estes: destruição do ozônio estratosférico, formação de ozônio troposférico, contribuição com o efeito estufa global, acumulação e persistência no ambiente (DERWENT, 1995).

Os compostos orgânicos voláteis são emitidos à atmosfera principalmente em descargas de gases em processos industriais, respiro de tanques, operações de refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, além daqueles provenientes de emissões veiculares. Essas fontes devem ser controladas e regulamentadas e mesmo em pequenas quantidades, as frações de COV devem ser removidas da atmosfera.

Neste contexto, o tratamento de compostos orgânicos voláteis provenientes de fontes industriais através da fotodegradação oxidativa se apresenta como uma boa alternativa. Estes sistemas são promissores como tecnologia de controle de poluição, já que podem decompor baixas concentrações de COV de forma eficiente e em condições ambiente (EINAGA *et al*, 2004). Além disso, não há especificidade em relação ao substrato a ser degradado, por isso uma grande gama de compostos orgânicos diferentes (hidrocarbonetos, aromáticos, álcoois, cetonas, etc) pode ser eliminada através deste processo. Um dos problemas que ainda impede sua aplicação industrial é a desativação do catalisador. Além disso, a recombinação entre elétrons e lacunas formados na superfície do TiO₂ é um fator que limita a eficiência fotocatalítica. Por este motivo, muitos esforços têm sido feitos para maximizar a separação de cargas, a fim de melhorar a eficiência fotocatalítica (HE *et al*, 2005). Uma das alternativas propostas é adicionar metais nobres à estrutura do TiO₂.

O objetivo geral deste trabalho é estudar a degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) através da oxidação fotocatalítica heterogênea. Busca-se aumentar as conversões do processo e também alternativas que prolonguem a vida útil do catalisador. Utilizou-se um reator tubular para testar e alterar algumas variáveis do processo, como:

- Vazão e concentração dos reagentes;
- Modificação da estrutura do catalisador impregnando-o com platina;
- Tipo do composto a ser degradado.

Desta-forma, pretende-se ampliar o material disponível nesta área e elucidar algumas questões relativas a este processo, sendo esta a proposta de contribuição do presente trabalho.

No capítulo 2, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre:

- Poluentes Atmosféricos, definições, em especial os COV;
- Importância da indústria e dos COV na matriz energética mundial
- Estratégias de controle de COV;
- Técnicas de Degradação, em especial a fotocatálise heterogênea.

No capítulo 3, é apresentada a metodologia seguida no trabalho. É feita uma explicação detalhada sobre o método de síntese, os materiais utilizados, as técnicas de caracterização, a montagem e os equipamentos do aparato experimental, bem como a metodologia dos cálculos cinéticos realizados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados dos experimentos. Primeiramente, aqueles referentes às caracterizações que avaliam quali e quantitativamente o procedimento de impregnação de platina em dióxido de titânio. Posteriormente, são apresentados os testes de degradação dos compostos orgânicos no reator experimental. Por fim, é mostrado o resultado dos estudos do comportamento cinético do reator.

No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões do estudo e apresentadas sugestões para melhorias do processo e trabalhos futuros.
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A poluição do ar

O nível de poluição atmosférica é determinado pela quantificação das substâncias poluentes presentes no ar. No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 3 de 28/06/1990 considera poluente atmosférico "qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bemestar público, danoso aos materiais, à fauna e a flora ou prejudicial a segurança" (CETESB, 2010).

Dentre os poluentes atmosféricos, pode-se destacar o dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), material particulado e os compostos orgânicos voláteis (COV) que são precursores do ozônio troposférico.

O aumento populacional e por consequência a maior urbanização, industrialização e a disseminação do uso do automóvel aumentaram significativamente os níveis de poluição atmosférica nos últimos 20 anos. Mas além da quantidade de poluentes emitidos, a qualidade do ar é diretamente afetada pelas condições meteorológicas do local que determinam uma maior ou menor diluição e dispersão dos poluentes. Segundo a CETESB (2010), no estado de São Paulo, as concentrações mais altas dos poluentes, a exceção do ozônio, ocorrem entre os meses de maio a setembro, devido a maior ocorrência de inversões térmicas, alta porcentagem de calmaria, ventos fracos e baixos índices pluviométricos.

2.2 Os COV

Os compostos orgânicos voláteis estão presentes na atmosfera tanto como um resultado da atividade humana quanto, em menor escala, de fontes naturais. Dentre os processos biogênicos (naturais) destacam-se as emissões a partir de plantas, árvores e animais selvagens, incêndios naturais em florestas e processos de decomposição, tais como processos anaeróbios em pântanos (DERWENT, 1995). A definição formal e atualmente mais aceita do que é um composto orgânico volátil é feita pelo US.EPA (United States Environmental Protection Agency):

"Compostos orgânicos voláteis são compostos químicos orgânicos cuja composição torna possível sua evaporação sob condições atmosféricas normais de temperatura e de pressão. São qualquer composto de carbono que participe de reações fotoquímicas atmosféricas, exceto os designados pela EPA como tendo reatividade fotoquímica insignificante."

Desta forma, uma grande variedade de substâncias, pertencentes a famílias diferentes de compostos orgânicos, são englobadas na categoria de COV.

Dentre as fontes antrópicas de emissão de COV, existem as emissões industriais e as veiculares. Quase todas as atividades industriais utilizam compostos orgânicos voláteis em alguma etapa de seus processos, já que muitos deles têm aplicação como solvente. Entretanto, podem-se destacar as principais fontes de COV as refinarias de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, descargas de gases em processos industriais e emissões fugitivas de válvulas, flanges e bombas. Outras fontes secundárias de COV incluem as indústrias metalúrgicas, alimentícia e de bebida, aterros de resíduos (PASSANT, 1995). A Figura 1 mostra alguns dos principais COV emitidos na atmosfera durante o processo de refino do petróleo.



Figura 1: Alguns COV emitidos na atmosfera durante o processo de refino do petróleo. Adaptado Albuquerque, 2007.

Os veículos também representam uma parcela significativa de emissão de COV, principalmente quando se considera as áreas urbanas. No caso dos automóveis, há as emissões devido à combustão incompleta dos combustíveis (emissões de escape) e as perdas de combustível antes da combustão (emissões por evaporação). A utilização de combustíveis derivados do petróleo (tanto gasolina quanto o diesel) tem como consequência imediata a emissão destes compostos sendo que o monitoramento destes pode ser usado como indicador do tráfego de veículos (UEDA, 2010). Ressalta-se que combustíveis mais eficientes com melhor aproveitamento do seu poder de combustão reduzem a emissão de COV, já que, neste caso, estes são subprodutos indesejados.

2.2.2 Efeitos Nocivos

Compostos orgânicos voláteis representam uma ameaça para os seres vivos de um modo geral. Muitas destas substâncias exercem efeitos narcóticos e/ou tóxicos e/ou carcinogênicos. Dentre os efeitos tóxicos desencadeados por COV, os mais comuns incluem irritação da mucosa, dores de garganta, problemas renais, hepáticos, no sistema nervoso, imunológico e reprodutor (UEDA, 2010). O efeito nocivo dos poluentes à saúde humana é mais perigoso considerando-se a exposição prolongada e praticamente contínua a que a população está submetida diariamente. A relação entre poluição do ar e câncer tem sido frequentemente estudada. Um dos compostos orgânicos voláteis mais comuns, o benzeno, é comprovadamente carcinogênico.

Além dos efeitos diretos à saúde humana, os compostos orgânicos em fase gasosa participam de uma série de reações fotoquímicas que estão relacionadas a fenômenos que atualmente são problemas ambientais. Dentre estes, estão a formação do ozônio troposférico, destruição do ozônio estratosférico (ou camada de ozônio), contribuição para o efeito estufa.

Os COV desempenham um papel crucial na formação do ozônio troposférico, ou seja, no nível do solo. Na presença de luz solar, COV e NOx participam de reações fotoquímicas que produzem O₃. O ozônio causa dores de cabeça, dificuldades de respiração, dentre outros efeitos adversos. Também danifica a folhagem das árvores e plantas, afetando a paisagem das cidades, parques e florestas. O ozônio troposférico tem excedido os padrões recomendáveis em muitas áreas urbanas no mundo. Segundo o Relatório Anual da Qualidade do Ar da CETESB, o ozônio é o poluente que mais ultrapassa os padrões de qualidade do ar no Estado de São Paulo. (CETESB, 2010)

Em condições meteorológicas favoráveis, ocorre o fenômeno conhecido como *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 em motores a combustão interna. (UEDA, 2010).

Muitos compostos orgânicos são suficientemente estáveis e persistem na atmosfera até atingir a estratosfera. Se eles tiverem substituintes de cloro ou bromo, participarão das reações de destruição do ozônio estratosférico, contribuindo, assim para o aumento do "buraco" na camada de O₃.

Um mecanismo semelhante faz de alguns COV gases estufa primários ou secundários. Como destaca Derwent (1995) alguns COV em suspensão na estratosfera podem absorver radiação infravermelha e contribuem diretamente para o efeito estufa. Outros podem interferir na distribuição global do metano, por exemplo, contribuindo indiretamente. Todos eles, primários ou secundários, têm seus fatores calculados em GWP (G*lobal-Warming Potential*).

2.3 Os COV e a atividade industrial e energética

A produção industrial é uma das maiores fontes de emissão de COV, especialmente atividades relacionadas à extração de petróleo, produção, e armazenamento de seus derivados. A CETESB estima que um único tanque de armazenamento de combustíveis (com teto fixo) existente numa base de distribuição de derivados de petróleo foi responsável pela emissão de 159 toneladas de hidrocarbonetos em 2003 na atmosfera próxima à estação S. Caetano do Sul. (ALBUQUERQUE, 2007).

Devido a sua clara associação com a produção industrial como um todo e mais intimamente com a cadeia dos combustíveis fósseis, pode-se verificar o impacto que os COV exercem na qualidade do ar. Aumentando a produção e o consumo, aumentar-se-á a produção de COV também, por isso é importante que sejam tomadas medidas para evitar que essa relação linear se concretize em emissões e poluição atmosférica.

De forma geral, o consumo de energia e de petróleo vem crescendo constantemente, excepcionalmente durante as crises dos anos 1970 (SAWIN, 2004) e que pode ser visualmente constatado na Figura 2. O petróleo ainda é responsável pela maior parcela do fornecimento de energia primária no mundo: 31% (Figura 3).



Figura 2: Consumo mundial de energia primária de 1971 à 2011 em Mtoe. (Mtoe = milhões de toneladas de petróleo equivalente). Adaptado de International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013.



Figura 3: Matriz energética primária mundial por combustível em 2011. Adaptado de International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013.

Os países industrializados consomem a maior parte dessa cota, porém devido ao crescimento acelerado de alguns outros países (como China, Índia, Brasil) o uso do petróleo quadruplicou desde os anos 1970 no mundo em desenvolvimento (SAWIN, 2004). Esse novo mercado consumidor ainda está em expansão, existem muitos países que têm potencial para integrar o chamado bloco de "consumidores globais" como a América Latina e outros países da Ásia e África. E esses países devem fazê-lo num futuro próximo.

Mesmo nos cenários que preveem o aumento de fontes de energias alternativas, o petróleo continua participando expressivamente da matriz. Essa tendência pode ser observada na Figura 4. Assim como em outros trabalhos que apontam cenários de revolução energética, como o de Geller (2003), o petróleo continua presente nos cenários mais otimistas de redução de consumo de combustíveis fósseis.



Figura 4: Evolução do consumo mundial de energia – avaliação de cenários (Greenpeace, 2007).

A almejada diversificação da matriz energética não ocorrerá instantaneamente. Os combustíveis fósseis, em especial, o petróleo ainda é um componente importante para o suprimento da demanda de energia mundial. Mesmo que seja um recurso limitado, sua cadeia de extração e distribuição está muito bem consolidada. Enquanto este recurso estiver disponível, ele continuará sendo explorado, mesmo porque esta é uma atividade muito rentável economicamente, apesar do seu potencial prejudicial (incluindo a emissão de COV).

Para alguns autores, como Guimarães (1998) a humanidade atravessa uma crise econômica, política, social e institucional sem precedentes que transcende as fronteiras nacionais. A visão de que o mundo está em crise pode ser, de certo modo, muito radical, porém os textos de Altvater (1995), Guimarães (1998), Freire de Melo e Hogan (2007), Gardner (2004) evidenciam que o modelo socioeconômico vigente de produção e consumo é insustentável e está levando ao esgotamento ambiental do planeta. Serão necessários pelo menos "cinco Planetas Terras" para continuarmos a explorar os recursos tal qual tem sido feito hoje. Ainda segundo Guimarães (1998), o desenvolvimento sustentável seria uma oportunidade de desenvolvimento diferente, principalmente para os países do "antigo Terceiro Mundo" que teriam muito mais a ganhar com um novo sistema. Mas todos os países, mesmo os industrializados sofrem com os problemas ambientais, já que seus efeitos mesmo diferentes ocorrem em escala global.

O ar e as águas têm sido considerados "bens livres" ou bens comuns o que não é exato já que os impactos da poluição acarretam custos sociais altos e direcionados à população. No setor industrial assim como no setor de energia, vê-se o predomínio do fator econômico de curto prazo permeando as decisões estratégicas. Entretanto, os menores impactos econômicos, normalmente causam os maiores impactos ambientais. Com a diferença que os prejuízos ao meio ambiente são sentidos numa escala de tempo muito mais longa.

Desta forma, para cumprir a meta de satisfazer as necessidades das gerações atuais sem comprometer as condições das gerações futuras, é preciso uma mudança de paradigma no setor industrial. A poluição não deveria ser uma consequência do progresso. Reparar o mal já causado não deve ser mais a regra do sistema de produção. As empresas podem investir em medidas preventivas, restauradoras ou compensadoras, ou seja, internalizar o custo ambiental. Conceitos como integração e diversificação energética, energias renováveis, reciclo de água, combate ao desperdício, não emissão de resíduos perigosos precisam ser postos em práticas.

No caso dos resíduos, ressalta-se a importância de políticas para evitar a emissão de resíduos perigosos. O investimento em tratamento de efluentes (sejam estes sólidos, líquidos ou gasosos) é justificado através do retorno em relação à saúde humana e à preservação ambiental. Os ganhos se dão numa outra escala de valor, em longo prazo, e traz custo benefício para o meio ambiente e para a sociedade.

2.4 Estratégias para o controle de COV

Existem basicamente três maneiras para se controlar a emissão de COV e odores nos processos industriais. São estas:

- a) Modificação do processo e/ou equipamentos;
- b) Reformulação dos produtos;
- c) Técnicas de pós-tratamento (ou end-of-pipe).

O primeiro método é indireto, pois visa reduzir as emissões de um processo melhorando-o ou fazendo modificações nos equipamentos/processos e não atua diretamente no ponto onde os poluentes são emitidos (SCHIRMER, 2008). As ações podem ser a alteração de matériasprimas por outras mais adequadas, manutenção dos equipamentos, etc, sempre com o objetivo de prevenir a emissão de COV.

Como muitos COV são usados nos processos industriais como solventes, fazer o controle destes solventes é uma forma de minimizar sua emissão. Um dos mecanismos é a gestão das emissões fugitivas. Normalmente todas as entradas e saídas de solvente de uma planta são quantificadas, com exceção das emissões fugitivas, estas, portanto podem ser medidas diretamente ou estimadas através da diferença no balanço de massa global.

Essas técnicas de gestão e monitoramento do processo são específicas para cada planta, no entanto, são medidas que podem reduzir as emissões de COV, muitas vezes com baixo custo. Apesar de estas serem ações efetivas, são necessárias também outras técnicas complementares, a fim de reduzir substancialmente as emissões de COV.

O segundo método nem sempre é aplicável, e depende do produto em questão. Mas 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. (PASSANT, 1995)

O terceiro método é um caso de controle direto, a atuação é feita na corrente que contem o COV (SCHIRMER, 2008). Deve-se fazer o tratamento das correntes gasosas de processos por tecnologias especializadas que destroem ou capturam as emissões. Isso inclui técnicas recuperativas, como absorção, adsorção, condensação e separação por membranas e

técnicas não recuperativas como incineração, oxidação, tratamento biológico. A Figura *5* esquematiza as técnicas de controle de COV.



Figura 5: Técnicas de controle de COV. Adaptado (KHAN; GHOSHAL, 2000).

2.4.2 Técnicas recuperativas

A condensação é uma técnica eficiente para COV com ponto de ebulição acima de 38 ^oC e em concentrações relativamente elevadas (acima de 5.000 ppm) (KHAN; GHOSHAL, 2000). A técnica consiste em supersaturar a corrente gasosa até que ocorra a condensação do vapor, o que pode ser feito através de refrigeração ou pressurização (ou ambos). Compostos com baixo ponto de ebulição exigem um grande gasto de energia (tanto para refrigeração quanto para a pressurização) o que torna este método pouco viável economicamente. Além disso, em aplicações industriais, o aumento da pressão é um processo muito caro e, portanto raramente utilizado para condensar um gás.

Pode-se utilizar sistemas com membranas seletivas para a separação de COV em correntes gasosas. As membranas utilizadas para o controle de vapores de petróleo e solventes devem ser mais seletivas para vapores de hidrocarbonetos do que para componentes do ar, tais como N₂ e O₂ (SCHIRMER, 2008). A força motriz do processo é a diferença de pressão entre o

lado da alimentação e o lado permeado. Existem muitas classes desta técnica que diferem entre os modos de transporte e separação. Pode-se citar permeação gasosa, osmose reversa, permeação em gel, etc. Permeação gasosa e osmose reversa são as técnicas mais utilizadas na aplicação de recuperação de solventes (recuperação de COV) do ar (KHAN; GHOSHAL, 2000). As membranas são muito suscetíveis às condições operacionais, incrustações, e crescimento bacteriano, estes fatores ainda impedem sua utilização para processos de capacidades elevadas. A eficiência de remoção de COV pode chegar a 90%.

O uso da absorção para a remoção de COV é semelhante à sua aplicação em geral. A corrente gasosa contaminada é lavada por um solvente líquido, ocorre a transferência dos compostos solúveis da fase gasosa para a fase líquida enquanto houver diferença de concentração entre as duas fases. São usadas torres (*scrubbers*) para máximizar a área de contato entre as fases. Torres de absorção são usadas para grandes capacidades, correntes contaminadas de 900 a 50.000 L s⁻¹ e concentrações de 500 a 5.000 ppm.

A adsorção em sólidos é uma operação muito utilizada nos processos de purificação de fluidos, tanto líquidos quanto gases. A corrente contendo os poluentes passa por um leito fixo de adsorvente e as móleculas do composto contaminante ficam retidas na superfície do sólido. Os principais adsorventes utilizados em controle de poluição do ar são carvão ativado, alumina ativada, peneiras moleculares, sílica gel, além de resinas específicas. É possível purificar gases com pequena concentração de poluentes (inferiores a 100 ppmv), entretanto a adsorção não é um processo de tratamento final. Depois de saturado com adsorbato, o adsorvente, deve ser trocado e o gás adsorvido deve ser dessorvido. Os vapores provenientes da dessorção estão numa concentração elevada e por isso podem ser recuperados mais facilmente do que antes da adsorção. A operação de leitos de adsorção deve ser feita em baixas temperaturas, já que este é um processo exotérmico.

2.4.3 Técnicas Destrutivas

A incineração é um dos métodos mais comuns e antigos para a degradação de COV e muito usado em refinarias de petróleo. Ocorre em câmaras de combustão especificamente projetadas para o tipo de resíduo a ser degradado e para as altas temperaturas (acima de 900º C). Pode ser usado para uma grande gama de COV incluindo aqueles misturados a compostos

inorgânicos. É aplicável para correntes gasosas com concentrações superiores a 1000 ppm. Para correntes com concentrações menores é necessário uma grande quantidade de calor (e consequentemente de combustível) e o processo torna-se pouco viável economicamente.

Existe também a incineração catalítica que é muito semelhante à incineração comum (ou térmica). O uso do catalisador, porém, reduz a quantidade de energia necessária para combustão e por isso estes sistemas operam em temperaturas mais baixas (entre 300º e 500ºC). A faixa de concentração de COV nas correntes deve estar entre 100 a 2000 ppm (KHAN; GHOSHAL, 2000).

O controle de COV através do método biológico, ou bio-filtração também tem se mostrado eficiente. Nesta técnica são usados microrganismos (geralmente bactérias) que em condições aeróbias convertem o composto orgânico em CO₂, água e biomassa. Utiliza-se um leito fixo onde os microrganismos estão imobilizados, como um bio-filme. O tratamento biológico é efetivo para a remoção de odores ou gases com pequena concentração de COV, entretanto compostos de origem industrial tem estruturas complexas e podem ser resistentes à ação dos microrganismos, ou pode ocorrer oxidação incompleta resultando em sub-produtos mais tóxicos que os compostos originais (KHAN; GHOSHAL, 2000).

2.4.4 POA

Dentre as técnicas destrutivas de pós-tratamento pode-se destacar os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA têm atraído grande interesse ultimamente devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes.

São baseados na formação de radicais hidroxila (HO·), agente altamente oxidante (o potencial de oxidação da hidroxila é 2,8V). Existem vários sistemas em combinações homogêneas ou heterogêneas envolvendo peróxido de hidrogênio, ozônio, catalisadores (TiO₂, ZnO) e radiação ultravioleta. Os processos que utilizam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, os demais são chamados homogêneos. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de processos oxidativos avançados. Entre os POA, a fotocatálise heterogênea tem sido estudada principalmente nas últimas duas décadas (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

15

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de Elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	Eletro-Fenton

Tabela 1: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado Teixeira e Jardim, 2004.

Fotólise

A simples incidência de luz ultravioleta (UV) é capaz de oxidar alguns compostos orgânicos; este processo é chamado fotólise. Quando comparado aos processos que envolvem a geração de radicais livres ou íons oxidantes, a eficiência da fotólise é baixa. Por isso, utilizase geralmente o tratamento combinado de luz UV com outro mecanismo de oxidação (ozônio, peróxido de hidrogênio, catalisadores). No caso do tratamento de água, a fotólise pode ser utilizada para desinfecção, pois a irradiação da luz UV inativa os microrganismos.

2.5 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea requer o uso de um semicondutor que deve receber energia de fótons provenientes de irradiação luminosa. O fotocatalisador mais comum é o dióxido de titânio (TiO₂). O TiO₂ é um semicondutor que para ter atividade catalítica precisa ser ativado por luz (solar ou artificial). Ao receber fótons, um elétron na banda de valência é excitado para a banda de condução, deixando um espaço positivamente carregado chamado de "lacuna" (h^+), como é mostrado na Equação 1.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2(e_{BC}^- + h_{BV}^+)$$
 1

As lacunas (h^{+}) apresentam potenciais de oxidação muito positivos, na faixa de +2,0 V a 3,5 V a depender do semicondutor e do pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Os potenciais de oxidação das lacunas h^{+} são altos o suficiente para gerar radicais livres, como hidroxilas, a partir de diversas reações com, por exemplo, H₂O e OH⁻ adsorvidos na superfície. As reações são mostradas a seguir.

• Formação de hidroxilas provenientes de moléculas de água adsorvidas na superfície do material, mostrado na Equação 2.

$$H_2O(ads) + h_{BV}^+ \to HO \bullet + H^+$$

• Reação com OH⁻ adsorvido na superfície do TiO₂, conforme Equação 3.

$$OH^- + h_{BV}^+ \rightarrow HO \bullet$$
 3

Também forma-se o íon superóxido através da captura do elétron (e⁻) da banda de condução pelo oxigênio (O₂). O íon superóxido (O₂⁻•) desencadeia uma série de reações formando também o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) cuja decomposição gera mais radicais hidroxila (ROCHETTO, 2012). Por isso, nas reações de fotoxidação a presença de O₂ é

essencial. Os mecanismos envolvendo o O_2 são mostrados nas Equações 4, 5, 6, 7 e 8. Nas Equações 9 e 10 mostra-se a decomposição do H_2O_2 formando radicais hidroxila.

Formação de superóxido a partir de O₂

$$O_2 + e_{BC}^- \to O_2^- \bullet$$

Formação de peróxido de hidrogênio

$$O_2^- \bullet + H^+ \to HO_2 \bullet$$
 5

$$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{6}$$

$$O_2^- \bullet + HO_2 \bullet \to HO_2^- + O_2$$

$$HO_2^- + H^+ \to H_2O_2 \tag{8}$$

Geração de radicais hidroxila pela decomposição de peróxido de hidrogênio

$$H_2 O_2 + e_{BC}^- \to HO \bullet + OH^- \qquad \qquad 9$$

$$H_2 O_2 + O_2^- \bullet \to H O \bullet + O H^- + O_2$$
 10

Apesar da existência comprovada de radicais hidroxila formados a partir de reações envolvendo o íon superóxido ($O_2^{-\bullet}$), considera-se que na fotocatálise heterogênea em fase gasosa a principal fonte de radicais hidroxila é a água proveniente da umidade presente na corrente de entrada. As hidroxilas são os oxidantes primários das reações e 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.

Devido ao "band gap" de 3,2 eV do TiO₂, o rendimento do processo é limitado pela absorção de comprimentos de onda menores que 385 nm (faixa de radiação UV), que

corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por isso, no caso de uma aplicação em larga escala, a utilização de uma fonte artificial de radiação, como a lâmpada ultravioleta fornece melhores rendimentos. A Figura 6 mostra uma representação do que ocorre na superfície do TiO₂ quando recebe luz em comprimentos de ondas próximos ao seu *band gap*.



Figura 6: Esquema representativo da partícula de um semicondutor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os processos fotocatalíticos podem ser eficazes para a purificação da água e do ar com baixo teor de contaminação de poluentes orgânicos. Uma vasta gama de compostos pode ser destruída por fotocatálise usando titânia. Alguns desses estão exemplificados na Tabela 2.

Alcanos	Fenois
Haloalcanos	Halofenois
Alcóois Alifáticos	Ácidos Aromáticos
Ácidos Alifáticos	Surfactantes
Alcenos	Herbicidas
Haloalcenos	Pesticidas
Aromáticos	Corantes
Haloaromáticos	Hormônios
Nitrohaloaromáticos	

Tabela 2: Classe de compostos orgânicos que podem ser mineralizados através de fotocatálise. Adaptado: Lee e Mills, 2003.

A recombinação entre elétrons e lacunas formadas na superfície do TiO₂ é um fator que limita a eficiência fotocatalítica. Por este motivo, muitos esforços têm sido feitos para maximizar a separação de cargas, a fim de melhorar o desempenho do catalisador (HE *et al*, 2006). Além disso, é observada desativação do catalisador em alguns casos de foto-oxidação de COV, dependendo da estrutura e concentração do composto (EINAGA *et al*, 2001; YOUNG, C. *et al* 2007; ZHONG *et al*, 2009; ROCHETTO, 2012). Muitas pesquisas têm buscado evitar essa desativação do fotocatalisador sem deixar de aumentar a taxa de degradação fotocatalítica dos contaminantes. Dentre as estratégias para melhoria do processo, uma das alternativas propostas é adicionar metais nobres à estrutura do TiO₂.

2.5.1 TiO₂

O dióxido de titânio possui três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite. As fases anatase e rutilo tem estrutura cristalina tetragonal e são as mais comumente encontradas. O rutilo é uma fase estável a alta temperatura e tem *band gap* de 3,0 eV (415 nm), a anatase é formada a uma temperatura inferior e tem *band gap* de 3,2 eV (380 nm) (THAMAPHAT *et al*, 2008). A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade, enquanto que a forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). É o semicondutor mais utilizado para a fotocatálise devido a sua fotoestabilidade, estabilidade química, além de não ser tóxico.

O tamanho das partículas de TiO₂ é um fator importante que afeta o desempenho deste material em várias das suas aplicações. Por isso, existem pesquisas focadas na preparação de nanopartículas de TiO₂, através de diversos métodos, como via sol-gel, precipitação homogênea, métodos hidrotermais, síntese através de sais fundidos (THAMAPHAT *et al*, 2008). Entretando, pode-se utilizar o TiO₂ comercializado por fabricantes. Dentre estes, o TiO₂ fabricado pela Degussa, TiO₂ P25 (80% anatase, partículas de 30 nm de diâmetro médio e área superficial de 50 ± 15 m2/g,) é o mais utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras fontes (ROCHETTO, 2012).

2.5.2 Impregnação de metais nobres na estrutura do TiO₂

A modificação de semicondutores através da impregnação ou adição de metais em sua estrutura tem sido utilizada como uma maneira de melhorar a atividade de fotocatalisadores. Sabe-se através da literatura que a impregnação de metais nobres no TiO₂ modifica a separação de cargas e diminui a taxa de recombinação de elétrons (e-) e lacunas (h+) (Sano *et al.*, 2003).

Dentre os metais citados para impregnação no TiO₂ pode-se destacar: cobre (Cu), ferro (Fe), paládio (Pd), platina (Pt), prata (Ag), ouro (Au), ródio (Rh), irídio (Ir), ósmio (Os), terras raras, dentre outros. (Litter, 1999)

A deposição dos metais pode ser efetuada por diferentes técnicas e a eficiência do novo catalisador depende do método de preparação e das propriedades físico-químicas do material final. Os métodos usuais para impregnação dos metais são a impregnação direta através de calcinação, fotodeposição, redução com um agente redutor forte (como por exemplo, o boroidreto de sódio); as três técnicas são detalhadas na seção Materiais e Métodos.

Imagina-se que quanto mais nobre o metal, melhor será sua atuação na (separação de cargas na) estrutura do TiO₂, já que o metal mais nobre tem maior potencial de redução e deveria ser mais estável e menos susceptível ao meio altamente oxidante, Figura 7. Na prática, entretanto essa relação de fatores não é observada. Além disso, deve-se levar em conta outros fatores como a disponibilidade e custo do metal. A escolha do metal deve, portanto apresentar um melhor compromisso entre sua eficiência no processo e seu custo. O uso de metais na fotocatálise é amplamente discutido para aplicações em tratamento de efluentes líquidos, entretanto para efluentes gasosos a pesquisa e as publicações são menos numerosas. Na

Tabela 3 estão sumarizados alguns artigos que comentam sobre a impregnação de metais ao TiO₂.

Tabela 3: Resumo dos artigos sobre impregnação de metais em TiO₂ para catálise heterogênea.

Metal	Autor	
	Sano <i>et al.</i> (2003)	
Ag	Einaga <i>et al</i> (2006)	
	Tran <i>et al</i> (2006)	
	Young <i>et al</i> (2008)	
Au	Hosseini <i>et al</i> (2007)	
Fe	Augugliaro <i>et al</i> . (2006)	
	Belver <i>et al.</i> (2003)	
Pd	Sano <i>et al.</i> (2003)	
	Zhong (2009)	
	Vorontsov <i>et al</i> (1999)	
	Einaga <i>et al</i> (2001)	
	Sano <i>et al</i> . (2003)	
Pt	Teoh <i>et al</i> (2007)	
	Young <i>et al</i> . (2008)	
	Cólon <i>et al</i> (2010)	
	Kozlova <i>et al</i> (2011)	
Rh	Einaga (2004)	
	Kitano, Hashimoto e Kominami (2010)	



Sentido de maior reatividade

Figura 7: Potencial de Redução e reatividade dos metais.

A explicação mais aceita é que a deposição de metal sobre a superfície de um fotocatalisador acarreta no aumento da separação entre elétrons/lacunas, impulsionada pela necessidade de equilíbrio da carga do Nível de Fermi em toda interface metal- óxido de metal. (Young *et al* ,2008). Este fenômeno aumenta a disponibilidade de lacunas (h+) fotogerados para fins de oxidação. Os depósitos de metais também facilitam a transferência de elétrons capturados para os reagentes e ainda acrescenta efeitos catalisadores, como a melhoria na dissociação do O₂ formando espécies ativas.

A seguir, faz-se um resumo de aplicações de metais nobres incorporados à estrutura do TiO₂ encontados na literatura, de acordo com a Tabela 3.

Rh

Einaga (2004) estudou o uso do ródio para mineralização de hidrocarbonetos aromáticos.

O autor relata bons resultados, a deposição de Rh reduziu a quantidade de material carbonáceo na superfície do catalisador. Após 10 horas de atividade, Einaga observou a oxidação do rodio na superfície do TiO₂. Para reativar o metal, o autor propôs a circulação de uma corrente de hidrogênio ou nitrogênio gasosos, ambas à 400 °C. A medida foi efetiva, porém sua aplicação em escala industrial seria difícil e perigosa.

O uso do ródio, portanto, apresenta dois problemas: o seu custo elevado e a desativação por conta da oxidação do metal.

Fe

O uso do ferro na impregnação do TiO_2 foi investigado por alguns autores (Fox e Dulay, 1993, Augugliaro *et al.*, 2006, Litter, 1999, etc), todos eles, entretanto relatam o seu uso para fotocatálise em fase líquida.

Ag

Dentre os metais nobres a prata é o mais barato, por isso o seu uso seria interessante do ponto de vista comercial. Entretanto, é também, por assim dizer o menos nobre, já que seu potencial de redução está abaixo do paládio, da platina e do ouro.

Tomás *et al* (2009) relatam bons resultados para os testes de degradação de compostos orgânicos em fase aquosa com TiO₂ dopado com Ag.

Tran *et al* (2006) testou o efeito de TiO₂ impregnado com Ag (2%) em 14 compostos orgânicos (contendo C, H e O), dentre ácidos carboxílicos, sacarídeos, aromáticos. A adição de prata apresentou efeito positivo e efeito negligenciável a depender do composto.

Além desses, outro autores como Einaga *et al* (2006) e Young *et al* (2008) relatam experimentos com TiO_2 impregnados com Ag, no entanto, os resultados são por vezes discordantes e a presença da prata nem sempre representa uma melhoria significativa no rendimento da degradação dos compostos orgânicos em fase gasosa. Enquanto que Einaga (2006) relata um melhor rendimento nos catalisadores com Ag, Young *et al* (2008) dizem que Ag tem efeito desprezível sobre o desempenho fotocatalisador.

Pd

Belver *et al.* (2003) investigaram a impregnação de paládio em titânia para a oxidação do tolueno. Segundo os autores a presença de Pd aumenta as taxas de fotoxidação e retarda a desativação do catalisador, porém não a impede.

Zhong *et al.* (2009) testam várias porcentagens de impregnação de Pd em TiO₂ para a degradação de benzeno. A maior eficiência foi obtida (65,3%) para 0,25% de Pd. Para 1% de Pd em TiO₂, por exemplo, essa eficiência de degradação cai drasticamente. Para TiO₂ puro a

conversão máxima é de 28% em 3h de experimento, enquanto que para 0,25% de Pd leva-se 6h até o decaimento da atividade fotocatalítica indicando a desativação do catalisador. **Pt**

A platina é provavelmente o metal mais utilizado na fotocatálise heterogênea com TiO₂ atualmente. Artigos abordam a sua utilização tanto para fase líquida como para a fase gasosa (Fox e Dulay, 1993, Litter, 1999, Rochetto, 2012, Siemon *et al*, 2001 etc)

Siemon *et al* (2001) comparam a atividade de TiO_2 e Pt/ TiO_2 na oxidação de EDTA em fase líquida.

Cólon *et al* (2010) estudaram a dopagem do TiO₂ com Pt para degradação de tolueno. Foi feita a síntese do dióxido de titânio a partir do tetraisopropóxido através do método sol-gel, os autores fazem uma apurada caracterização do material utilizando técnicas de DRX, UV-Vis com Reflectância Difusa, XPS, medidas de area superficial (BET), e microscopia eletrônica de transmissão.

Young *et al* (2008) apresentam um estudo com catalisadores impregnados com Pt ou com Ag para degradação de tolueno e de tricloroetileno. Para o tolueno, que é um composto aromático, as curvas de sua degradação em função do tempo podem ser divididas em três fases: (1) alta concentração inicial, (2) um rápido declínio inicial na concentração de tolueno até o zero por um período de tempo, e (3) posterior saturação (*breakthrough*) do tolueno. A presença de Pt sobre o fotocatalisador melhora sua capacidade para degradar o tolueno e seus intermediários, porém não evita a desativação do catalisador, Figura 8.



Figura 8: Curva de fotodegradação do Tolueno. Estudo de Young et al (2008).

Na Figura 8, vê-se que a presença de Pt sobre o fotocatalisador melhora a sua capacidade para degradar o tolueno. A eficácia é função da quantidade de Pt adicionada ao TiO₂. Os resultados de Young *et al* (2008) mostram que existe uma faixa ótima de Pt ideal para remoção de tolueno entre 0,5-2 % at em Pt. A quantidade ótima de Pt sugerida pelos autores é 2 % at. Além desta quantidade o grau de mineralização diminui assim como o grau de remoção de tolueno. Com cargas acima do ótimo, sugere-se que os depósitos de metal podem comportar-se como locais de recombinação e⁻/h⁺, atraindo lacunas positivas devido a sua eletronegatividade. Além disso, uma quantidade de metal muito elevada também pode blindar a superfície do fotocatalisador, fazendo uma sombra em relação à luz incidente, reduzindo, assim o seu desempenho.

A eficácia do metal como agente dopante no catalisador é uma função do seu estado de oxidação. Esse efeito é comentado adiante na análise do XPS, que fornece os resultados quanto ao estado de oxidação do metal na superfície do TiO₂.

Teoh *et al* (2007) utilizam filmes de de Pt/TiO₂ investigando a diferença de atividade catalítica em relação ao estado de oxidação da Pt. Sano *et al* (2003) também discutem a relação entre o estado de oxidação do metal e sua influência na degradação de COV. O artigo relata que as espécies oxidadas de Pt (Pt-O) tiveram menor efeito na degradação de acetaldeido, comparado com Pt⁰. Ainda segundo Sano *et al* (2003), a oxidação dos metais

nobres serve como centro da recombinação de elétrons e lacunas resultando na diminuição da eficiência de separação de cargas.

De forma geral, cada artigo varia em relação às técnicas utilizadas para a impregnação do catalisador; fonte de irradiação; composto testado; configuração do sistema experimental. Entretanto, todos os estudos mostram melhor rendimento do catalisador Pt/TiO₂ em relação ao TiO₂ puro. Por isso, optou-se por investigar o efeito do TiO₂ impregnado com platina no sistema experimental proposto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho consiste em três fases, conforme é colocado de forma esquemática na Figura 9.



Figura 9: Representação esquemática da metodologia utilizada.

Na etapa 1 preparou-se o catalisador impregnado com platina. O procedimento experimental será detalhado a seguir.

Na segunda etapa os catalisadores são submetidos a várias análises de caracterização, pois a sua eficiência na oxidação dos compostos orgânicos depende de parâmetros como a porcentagem de platina, a sua dispersão na matriz de TiO₂ bem como a validação e repetibilidade das sínteses.

A terceira etapa consiste no objetivo principal deste trabalho: os testes de degradação de COV no reator fotocatalítico, sendo as etapas anteriores passos necessários para chegar-se a um sistema fotocatalítico mais eficiente.

A seguir faz-se uma breve explanação sobre cada componente do sistema experimental.

3.1 Catalisador

O catalisador a ser utilizado é o TiO₂ comercial (Sigma Aldrich, 99% de pureza, tamanho da partícula < 40 μ m CAS:13463-67-7, Lote SZBB1240V). O TiO₂ foi impregnado com o ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ –Sigma Aldrich Lote MKBJ0913V) como a fonte de Pt. Utilizou-se o boroidreto de sódio (NaBH₄ - Sigma Aldrich Lote STBC4874V) como agente redutor para chegar-se à platina metálica, Pt⁰.

O procedimento experimental de impregnação do metal será explicado com detalhes adiante. Após a preparação do catalisador modificado, este foi caracterizado por diferentes técnicas.

Para decidir a melhor técnica de impregnação de Pt em TiO₂ foi feita uma revisão da literatura, pesquisando-se os métodos mais utilizados por grupos de estudo em publicações internacionais, desta forma, foram identificadas algumas técnicas existentes para a impregnação de Pt em TiO₂. A seguir faz-se uma breve descrição de cada uma delas.

3.1.1 Impregnação direta

Para preparar TiO₂ impregnado com metal pode-se adicionar diretamente uma solução aquosa do sal metálico (fonte do metal) e misturá-la à suspensão de TiO₂. Ocorre adsorção dos íons metálicos na superfície do TiO₂, atingindo-se o equilíbrio. Após agitação, as amostras são filtradas, secas e calcinadas.

Na literatura, encontrou-se poucos artigos que utilizam está técnica para preparação de TiO_2 com metais. Boccuzzi *et al* (1997) prepararam catalisadores de Cu/TiO₂. Kitano, Hashimoto e Kominami (2010) prepararam TiO₂ modificado com Rh (III) e Zhong *et al* (2009) utilizaram a impregnação direta para Pd/TiO₂.

Esta seria uma das alternativas mais simples. Entretanto, como foram encontradas poucas referências que descrevem este método, decidiu-se pesquisar sobre outras técnicas mais utilizadas para a impregnação de nanopartículas metálicas em dióxido de titânio.

3.1.2 Fotoirradiação

O método da fotoirradiação é muito utilizado para reduzir o metal na superfície do TiO₂. Normalmente, uma solução aquosa do sal metálico é adicionada à suspensão aquosa de TiO₂, adiciona-se também uma solução doadora de elétrons para auxiliar na redução do metal (YOUNG, C. *et al*, 2007); geralmente é usado metanol. A suspenção é então iluminada por lâmpada de mercúrio de alta pressão sob agitação (COLÓN, G. *et al*, 2010; HE, C. *et al*, 2006; SIEMON *et al.*, 2001). O tempo de irradiação varia de 30 min à 6h dependendo da referência. Após a irradiação, as amostras são lavadas, centrifugadas e secas a temperatura moderada.

Alguns artigos citam a necessidade de correção do pH da suspensão (YOUNG, C. *et al*, 2007) enquanto outros (EINAGA, H. *et al*, 2001 e COLÓN, G. *et al*, 2010) borbulham N₂ através na suspensão para remover o O₂ dissolvido antes da irradiação.

De acordo com as referências pesquisadas a fotoirradiação é um método eficiente para a redução e impregnação do metal na matriz de TiO₂. Entretanto, alguns itens são necessários como: o sistema de borbulhamento de N₂; a lâmpada de mercúrio de alta pressão; uma estrutura adequada para acomodação da lâmpada e acomodação da suspensão a ser irradiada.

Além disso, alguns autores relatam que a fotoirradiação produz uma impregnação de metal com menor atividade e estabilidade, como observado por Vorontsov *et al.* (2000) e Kozlova *et al.* (2010).

3.1.3 Redução com NaBH₄

Alguns autores, dentre estes Voronstov e Dubovitskaya (2004) e Naldoni *et al* (2013) descrevem adequadamente o processo de impregnação de metais nobres em TiO₂ através de seus respectivos sais.

O boroidreto de sódio (NaBH₄) é um agente redutor forte muito utilizado para reduzir íons metálicos. O ânion boroidreto (BH₄⁻) reage rapidamente com cátions metálicos como prata, platina, paládio, etc.

A redução com NaBH₄ foi escolhida como técnica para impregnação de Pt em TiO₂, pois requer um procedimento experimental bastante simples. Além disso, nos artigos estudados (Voronstov e Dubovitskaya (2004) e Naldoni *et al* (2013)) foi notado que este método resulta na formação de nanopartículas metálicas em que a platina está em seu estado de oxidação reduzido (Pt⁰)

O procedimento experimental foi desenvolvido baseado nos trabalhos de Voronstov e Dubovitskaya (2004), Naldoni *et al* (2013) e Melo Jr *et al* (2012). A solução fonte do metal (H₂PtCl₆ aquoso em quantidade equivalente à 1% de impregnação da mistura com TiO₂) é adicionada à suspenção de TiO₂ e água e a mistura é deixada sob agitação em ultrassom para que os metais sejam adsorvidos na superfície do TiO₂. Depois de 30 minutos de ultrassom, a mistura é colocada sob banho de gelo, seguido do gotejamento em excesso (3 vezes o estequiométrico) de boroidreto de sódio gelado. A redução dos metais ocorre *in-situ*, ou seja, na superfície do TiO₂. A reação entre H₂PtCl₆ e NaBH₄ ocorre da seguinte forma:

$$PtCl_6^{-2} + 4e^- \to Pt^0 + 6Cl^-$$
 11

$$BH_4^- + 3H_20 - 4e^- \to BO_3^{-3} + 2H_2 + 6H^+$$
¹²

$$PtCl_6^{-2} + BH_4^{-} + 3H_20 \to Pt^0 + BO_3^{-3} + 2H_2 + 6H^+ + 6Cl^-$$
 13

A suspensão resultante é submetida à centrifugação e lavagens com água para eliminação de impurezas do processo reacional. A suspensão purificada é então filtrada à vácuo e a mistura de TiO₂/Pt é seca na estufa à 60°C por 24h. Após esse período o material seco foi macerado e armazenado. Na Figura 10 está esquematizado o procedimento experimental. Na Figura 11, tem-se uma fotografia do catalisador sintetizado (TiO₂/Pt) e do TiO₂ comercial. Pode-se perceber a diferença de coloração entre eles.

O boroidreto de sódio é adicionado em excesso em relação ao sal durante a síntese, pois este atua simultaneamente como agente redutor dos íons Pt e também é responsável pela estabilização das nanopartículas que se formam. Os íons boroidreto são adsorvidos na superfície das nanopartículas, envolvendo-as e gerando cargas nestas superfícies. Estas cargas que se formam criam repulsão eletrostática entre as nanopartículas, evitando a agregação das mesmas, ou seja, estabilizando-as. Deve-se tomar cuidado, porém, pois a adição de um excesso ainda maior de boroidreto de sódio pode aumentar a força iônica do meio, facilitando a agregação das partículas (MELO JR *et al*, 2012).

O procedimento é feito com a mistura reacional sob banho de gelo, assim como a solução de boroidreto adicionada é gelada, como forma de controlar a velociadade da reação, pois o boroidreto de sódio é um agente redutor forte que reage rápida e exotermicamente.



Figura 10: Procedimento experimental para a redução de Pt com NaBH₄.



Figura 11: Catalisador TiO₂ comercial e TiO₂/Pt sintetizado.

3.2 Caracterização do Catalisador

Foram identificadas as principais técnicas utilizadas para caracterizar catalisadores usados em fotocatálise.

3.2.1 DR-X - Difração de Raios-X

- Calcula a composição da fase cristalina e o grau de cristalinidade das amostras.
- Indica as formas do TiO₂ (anatase ou rutilo).

Os difratogramas de raios X foram realizados no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), FEQ, UNICAMP. O equipamento utilizado foi o Philips modelo X'Pert, com radiação CuKa (λ = 1,5418 Å), 40 kV, 40 mA e velocidade de 1° min⁻¹, à temperatura ambiente, para a determinação das fases obtidas. Os difratogramas foram obtidos na região de 10 a 90º 20. As amostras foram preparadas a partir da amostra em pó, prensando o sólido em um porta-amostra de alumínio.

3.2.2 UV- Vis com Reflectância Difusa

A técnica de refletância difusa no UV-Vis é utilizada como caracterização dos fotocatalisadores de TiO₂ pois fornece informações a respeito do comportamento óptico dos materiais.

UV-Vis com refletância difusa é uma ferramenta para estimar os valores de *band gap* para materiais contendo TiO₂. Os valores de *band gap* foram estimados através do método proposto por Tandon e Gupta (1970).

Tandon e Gupta (1970) utilizam os fundamentos para a reflectância difusa propostos por Kubelka-Munk. Segundo os autores, um dos métodos para calcular o *band gap* de um semicondutor é extrapolando a porção linear da curva de absorção e a sua intersecção com o eixo de comprimento de onda fornece o comprimento de onda correspondende à energia do *ban gap*.

O cálculo pode ser feito pela relação de Planck:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$
 14

Sendo h a constante de Planck e c a velocidade da luz, desta forma, tem-se:

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$
15

E é energia de *band gap* (eV) e λ = comprimento de onda (nm).

Os espectros foram obtidos em um Espectrofotômetro de Absorção de UV-Vis Varian Cary 5000 através da Central Analítica, Instituto de Química da UNICAMP. As análises foram realizadas na região de 200 à 800 nm utilizando um acessório para sólidos e sulfato de bário como branco.

3.2.3 XPS - Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X

A espectroscopia foto-eletrônica de raios X é uma técnica de análise de superfície e fornece informações sobre:

- A dispersão de platina sobre o TiO₂.
- Identificação do estado químico dos elementos da superfície.

Na técnica de XPS, um feixe de raios X é direcionado ao material em análise. Ocorre a absorção de fótons de raios X pelos átomos da superfície do material, seguido da ejeção de elétrons das bandas de valência destes atómos (efeito fotoelétrico). Os elétrons ejetados devido à absorção de fótons são chamados de "fotoelétrons". Os fotoelétrons são coletados e suas energias medidas. Por meio delas, pode-se determinar a composição química do material e obter informações sobre as ligações químicas que um determinado elemento tem com o ambiente ao seu redor. Como resposta da análise, tem-se um espectro com a intensidade e energia que os fotoeletrons emitem.

Os pares de picos tem uma relação bem definida de intensidades e, em geral, os pares

têm razões de áreas (relacionados com o nível de energia da camada de valência):

p picos (p1/2, p 3/2) de 01:02,

d picos (d 3/2, d 5/2) de 02:03,

f picos (f 5/2, f 7/2) de 03:04, etc

Exemplo: Os picos do nível 2p 3/2 e 2p 1/2 têm proporção de 4/2 = 2.

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies (GFS) do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, sob a supervisão do Prof. Richard Landers.

Os espectros foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 e não monocromado AIK α radiação (hv = 1486,6 eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com um analisador de passagem de energias constantes de 44 eV, (que produzem uma largura total a meio-máximo (FWHM) de largura da linha de 1,6 eV para o Au (4f_{7/2}). A pressão durante as medições foi sempre menor que 2 x 10⁻⁸ mbar. As amostras em pó foram prensadas em peletes e fixadas em amostrador de aço inoxidável com fita condutora dupla face. O ajuste das curvas foi realizado utilizando gaussianas, e um background Shirley foi subtraído dos dados.

Espectros de energia de ligação foram registrados nas regiões de C1s, Ti2p, O1s, Pt4f. A calibração foi feita usando a linha do C1s=284.6 eV.

3.2.4 BET - Brunauer, Emmett e Teller

A análise BET fornece:

- Determinação da área superficial.
- Volume de poros.

As áreas superficiais das amostras foram medidas utilizando N_2 a 77 K após tratamento em vácuo durante 16 h à 423 K, utilizando um Micromeritics ASAP 2010 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), FEQ, UNICAMP.

3.2.5 MEV / EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura

- Fotografia da superfície do material
- Fornece informações sobre a morfologia do material.

A morfologia dos materiais foi estudada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Leo440i no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), FEQ, UNICAMP. As amostras foram dispersas diretamente em um porta-amostra metálico. Uma cobertura fina de ouro foi aplicada sobre as amostras utilizando um Sputter Coater.

O equipamento de MEV disponível no LRAC, FEQ, UNICAMP conta com um módulo de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS ou EDX). EDS é uma técnica de análise elementar em que é obtido um espectro com caracterização química e quantificação dos elementos de uma amostra.

3.2.6 Quimiossorção com H₂

A quimissorção seletiva de hidrogênio (H₂) é uma técnica muito utilizada na caracterização de catalisadores heterogêneos que fornece informações sobre:

- Fração de átomos metálicos expostos
- Área metálica específica
- Tamanho médio de partículas metálicas

Para utilização desta técnica é necessário um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superficie do sólido, no caso o metal platina. Ocorre a formação de uma monocamada adsorvida seletiva e irreversivelmente na superficie do metal. A medida da quantidade de gás fornece a área da superfície metálica e a dispersão do metal, se a estequiometria de quimissorção é conhecida. (RAIOL, 2001)

Alguns autores (RAIOL, 2001 e SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2004) comparam as medidas da dispersão de platina em suporte de TiO₂ com amostras reduzidas a duas temperaturas, uma baixa (423 K ou 473 K) e uma alta (673 K ou 773 K). Ambos os trabalhos mostram que nas

medidas de quimissorção após redução à temperaturas mais elevadas , a quantidade de hidrogénio quimissorvido foi quase nula.

No mesmo trabalho, Raiol (2001) mostra análise de redução à temperatura programada (TPR) em que os picos correspondem ao consumo de H₂, Figura 12.



Figura 12: Perfil de TPR do catalisador TiO2/Pt (RAIOL, 2001).

O perfil de redução do catalisador Pt/TiO₂ apresenta dois picos de redução entre 400K e 440K, correspondendo a uma possível redução da platina do estado de oxidação inicial da solução de H₂PtC1₆ (Pt⁺⁴) a P⁺² e, posterior redução ao estado metálico Pt⁰.

Tauster e colaboradores (1978) estudaram a redução de metais nobres suportados sobre TiO₂. Neste trabalho, os autores constatam que a baixas temperaturas (200 °C) os metais nobres exibem capacidade para sorver hidrogênio e monóxido de carbono. Entretanto, a redução dos mesmos materiais a 500 °C diminui a adsorção de hidrogénio e monóxido de carbono para próximo de zero em todos os casos. O estudo investiga esse fenômeno e mostra que a perda da capacidade de adsorção não é devido à aglomeração do metal, mas por conta de uma interação química entre o metal nobre e o suporte.

A partir destas observações quanto à temperatura de redução das amostras e o efeito de interação entre o metal/TiO₂, o procedimento para análise foi montado e é apresentado na Tabela 4. As análises foram feitas no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC), FEQ, UNICAMP. O equipamento utilizado na realização das análises foi um Micromeritics, modelo ASAP 2010 C.

A ativação das amostras foi realizada à temperatura de 423 K. As medidas de adsorção de hidrogênio foram feitas a 310 K.

	Procedimento	Propósito
1	Evacuação a 423 K por 2 h	Remover umidades e outras substâncias adsorvidas
2	Fluxo de H_2 a 423 K por 1 h	Reduzir a Pt
3	Evacuação a 423 K por 1 h	Retirar o hidrogênio adsorvido na etapa anterior
4	Evacuação a 310 K por 10 min	Resfriamento. Preparar para a análise
5	Fluxo de H_2 a 310 K	Análise com adsorção de H ₂ nos sítios ativos da Pt

Tabela 4: Procedimento experimental de quimissorção de H₂.

Os cálculos foram realizados considerando que um átomo de hidrogênio é quimissorvido em um átomo superficial da platina (H:Pt = 1).
3.3 Aparato Experimental

Foi montado um sistema experimental que consiste, além do reator de outros componentes auxiliares como compressor que injeta ar para as correntes de COV e umidade; válvulas reguladoras de pressão; rotâmetros de alta precisão para medição das vazões e o analisador de hidrocarbonetos totais. O sistema experimental completo é mostrado na Figura 13 (esquema do processo) e na Figura 14 (foto dos equipamentos).

O composto a ser degradado, em fase gasosa, entra em contato com o catalisador que está imobilizado na forma de filme na parede do reator, conforme será detalhado adiante.

É utilizado ar ambiente tratado com sílica gel para remoção da umidade e posteriormente um filtro de carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos. O ar purificado alimenta as correntes de diluição, saturação de COV, o borbulhador de água para a injeção de umidade no sistema e o ar requerido para o funcionamento do FID. O controle da umidade é feito a partir de um saturador, borbulhando-se ar num recipiente com água. Este fluxo foi mantido em 100 mL min⁻¹.

A injeção dos COV no reator foi preparada por meio da saturação dos reagentes líquidos. Para compostos de maior massa molecular, como o n-octano e iso-octano foi feito o borbulhamento de um fluxo de ar no interior de um recipiente contendo o composto líquido. Para os mais voláteis, como n-hexano, ciclohexano, foi necessário uma célula de difusão que injeta ar na camada estagnada acima da amostra líquida.

Para diluição e mistura das correntes de COV e umidade, utiliza-se uma terceira corrente de ar puro que ajusta a concentração e vazão total de entrada, desta forma, regulando o tempo de residência dos reagentes no reator. A corrente de diluição foi mantida na faixa de 6700 à 1700 ml min⁻¹.

A seguir o reator, catalisador e compostos a serem degradados serão descritos com mais detalhes.



Figura 13: Esquema da montagem do aparato experimental completo.



Figura 14: Foto da montagem do aparato experimental completo.

3.4 Reator

O reator tubular é constituído por dois tubos cilíndricos, um externo de titânio e outro interno, de quartzo. O cilindro externo tem 6,9 cm de diâmetro interno e 85 cm de comprimento. No interior desta estrutura é fixado o tubo de quartzo que tem 5,5 cm de diâmetro externo e 85 cm de comprimento, resultando em um volume interno útil anular de 1.160 ml.

A lâmpada UV utilizada é uma lâmpada do tipo germicida, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm e 100 W de potência, emissão típica na banda de UV-C (Trojan Technologies Company, n° 602654-004, modelo 602807). A lâmpada UV é colocada no interior do tubo de quartzo, para impedir o contato deste equipamento sensível com o fluxo gasoso contendo compostos contaminantes. Como o quartzo não absorve radiação UV, os

fótons provenientes da lâmpada atravessam o tubo e alcançam a superfície interna do tubo externo onde se encontra a camada de catalisador de TiO₂ que deve ser irradiada.

Os gases escoam na região anular entre o cilindro de titânio e o de quartzo, sendo a entrada feita pela parte superior do reator e a saída pela parte inferior (escoamento descendente). O esquema do reator pode ser visto na Figura 15. Na Tabela 5 estão as principais dimensões do reator.

As concentrações na entrada e na saída do reator são analisadas através de um monitor contínuo de hidrocarbonetos (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com detector de ionização de chama (FID). Este equipamento fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais presentes na amostra, portanto mede a completa mineralização do composto orgânico (ROCHETTO, 2012). A configuração do sistema experimental permite que ocorra a tomada de amostra na entrada do reator (antes do volume útil onde ocorre a oxidação) e também na sua saída (após a passagem pelo volume útil), alternando-se manualmente o direcionamento da amostragem entre entrada e saída.

Tabela 5: Dimensões do reator (unidades no SI).

d _{interno} (m)	$d_{quartzo}\left(m ight)$	Altura (m)	Volume (m ³)	Área Superficial (m ₂)	Razão Área/Volume
0,069	0,055	0,85	1,16 x 10 ⁻³	0,1842	158,8



Figura 15: Esquema do reator. Rochetto (2012).

3.4.2 - Recobrimento do Reator

O dióxido de titânio deve ser imobilizado na parede interna do reator. Para isso, utilizou-se uma suspensão de TiO₂ em água e álcool, conforme proposto por Rochetto (2012). A suspensão foi preparada com 10 g de TiO₂; em 250 ml de água destilada e 250 ml de álcool etílico para recobrir 0,1842 m² de área (ver Tabela 5).

Antes de iniciar o recobrimento, foi feita limpeza com escova de aço no reator para eliminar eventuais contaminantes aderidos às paredes. A aplicação da suspensão de TiO₂ foi feita no reator na posição horizontal, em diversas camadas, e de modo que o líquido fosse homogeneamente distribuído nas paredes do reator. A cada aplicação, utilizou-se uma pistola de ar quente (que atinge até 300°C) para a secagem do material. O catalisador impregnado formou um filme bem distribuído aderindo bem à superfície interna. A seguir, nas Figura 16, Figura 17, Figura 18, Figura 19, Figura 20, Figura 21, Figura 22 é mostrado o processo de recobrimento do reator.



Figura 16: Dióxido de Titânio Sigma Aldrich.



Figura 17: Reator sem recobrimento.



Figura 18: Suspensões usadas para recobrir os reatores. a) TiO₂ puro b) TiO₂/Pt.





Figura 19: Processo de recobrimento. Utiliza-se a pistola de ar quente e "roldanas" para acomodação do reator e homogeneização da suspenção de TiO₂ ou de TiO₂/Pt.



Figura 20: Reator recoberto com TiO_2 puro.



Figura 21: Reator recoberto com TiO₂/Pt.



Figura 22: Reator Montado.

3.5 COV

Os COV utilizados neste trabalho são hidrocarbonetos de médio peso molecular como o n-hexano, ciclohexano, n-octano, iso-octano. Todos os compostos foram introduzidos individualmente no reator através da vaporização dos reagentes líquidos (como mostrado na Figura 13), em diversas faixas de concentrações, desde 100 ppmv até 500 ppm. Não foram testadas misturas de hidrocarbonetos.

Conforme já comentado, a concentração de entrada e de saída de cada composto a ser testado é medida a depender do ponto de amostragem do analisador de hidrocarbonetos. O cálculo da conversão (mineralização do composto) é feito através da Equação 16.

$$X[\%] = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} *100$$
 16

3.6 Experimentos realizados

Os experimentos de degradação de COV foram realizados conforme o procedimento descrito a seguir.

As correntes de entrada de ar puro (diluição) e umidade (ar + água) eram ligadas e o reator ficava neste regime de condicionamento. Após 30 minutos, ligava-se o borbulhamento do COV a ser testado e a corrente com a amostra era adicionada à entrada do reator. Aguardava-se o estabelecimento do estado estacionário, medindo-se as concentrações de entrada e de saída periodicamente, ambas as correntes devem apresentar valores iguais. Cada experimento levava um tempo diferente para atingir estado estacionário, mas de forma geral, pode-se dizer que a condição é estabelecida em torno de 90 minutos.

Atingido o regime estacionário, a iluminação UV era ligada, iniciando-se a fotodegradação do COV presente no interior do reator. Aguardava-se mais 30 minutos para o início da tomada de pontos experimentais para que houvesse a estabilização da iluminação, garantindo que toda a superfície do catalisador tivesse sido irradiada com fótons.

A concentração de entrada de cada COV era mantida constante (normalmente próximo de 100 ppmv – diferindo nos testes de influência da concentração de entrada) e alterava-se o

tempo de residência através da vazão da corrente de diluição (Rotâmetro FI3 na Figura 13). O rotâmetro de diluição permite vazões desde 331 até 23.752 ml min⁻¹, entretanto utilizou a faixa de 1500 à 7500 ml min⁻¹.

Nas condições de operação do reator (estado estacionário $F = F_0$), o tempo de residência é igual ao tempo espacial τ , que é definido por Fogler (2006) como:

$$\tau = \frac{V_{reator}}{v_0} \left(\frac{ml}{ml/s}\right)$$
 17

Sendo F₀ a vazão volumétrica de entrada

Quando a vazão volumétrica é constante, este é o tempo médio que as moléculas gastam para percorrer o reator. As vazões possíveis neste reator fornecem tempos de residência equivalentes á 210 à 2,9 s. A faixa de tempo de residência utilizada nos experimentos foi entre 9 e 44s. Segundo Fogler (2006) os tempos de residência em reatores tubulares industriais podem variar entre 0,5s e 1h.

Para cada composto realizou-se testes a diferentes vazões e, portanto diferentes tempos de residência, assim, foi possível obter curvas que relacionam a conversão e o tempo de residência no reator para cada composto.

Para definir a faixa de operação da concentração de entrada para os testes de degradação dos COV, foram realizados alguns testes de influência da concentração de entrada para alguns COV nos dois catalisadores. Para estes testes de influência da concentração de entrada, mantinha-se a vazão de entrada constante, coletando-se pontos para tempo de residência pré-estabelecidos. Depois, alterava-se a concentração de entrada (aumentando-se a vazão de COV) e novamente coletava-se os pontos, para o mesmo tempo de residência pré-estabelecido, na nova concentração de entrada.

Ao final de cada experimento, os reatores eram tratados com as correntes de ar umedecido na presença de iluminação UV por cerca de 24 horas. Este procedimento era realizado para previnir a deposição de possíveis compostos intermediários gerados durante a fotodegradação dos COV na superfície do catalisador e também para limpar o equipamento entre os testes com compostos orgânicos diferentes.

Neste estudo não foi realizada a especiação química dos subprodutos gerados. Por isso, considerou a mineralização total (monitorado pelo FID) dos compostos, ou seja, a completa oxidação dos COV à CO₂ e H₂O.

Foram feitos dois testes em um reator polido e sem recobrimento de catalisador. Desta forma, pode-se avaliar a necessidade do catalisador, pois conforme citado no capítulo 2, apenas a luz ultravioleta é capaz de desencadear reações de oxidação de alguns compostos, processo chamado de fotólise. A fotólise, entretanto, é um processo de tratamento menos eficiente do que o processo catalítico. O teste de fotólise foi feito para n-hexano e ciclohexano. Sabe-se, contudo que no reator catalítico irradiado com luz UV, a fotólise ocorre paralelamente ao processo em superfície, contribuindo também para a oxidação dos COV.

3.6.1 Estudos Cinéticos

Para cada COV os resultados foram analisados através dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem e do modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood.

A modelagem utilizada é detalhada a seguir.

Partiu-se do Modelo para PFR descrito por Fogler (2006) no capítulo 2, seção 2.3.2. Não há gradientes de concentração radial, de temperatura, ou da taxa de reação ao longo do reator. O reagente entra e flui axialmente ao longo do reator, e a conversão aumenta ao longo do comprimento.

Considera-se a reação:

$$A \rightarrow Produtos$$
 18

O balanço de mols para a substância A no reator é:

$$-\frac{\mathrm{dF}}{\mathrm{dV}} = -r_{\mathrm{A}} \tag{19}$$

Para um sistema contínuo, F_A é dado em termos do fluxo molar de entrada de A e da conversão de X:

$$F_A = F_{A0} - F_{A0}X$$
 20

Diferenciando:

$$dF_A = -F_{A0}dX$$
 21

Substituindo em 1:

$$F_{A0}\frac{dX}{dV} = -r_A$$
 22

Separando as variáveis,

$$F_{A0}\frac{dX}{-r_A} = dV$$
 23

Integrando de V = 0 à V e de X = 0 à X

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$
 24

Assim, V é o volume total do reator. Para fazer a integração da variável X é necessário saber a dependência de r_A em função da concentração de A (ou seja, da conversão).

Sugere-se a ordem de reação e integra-se a equação diferencial usada para modelar o sistema (Equação 24). Se a ordem que assumimos estiver correta, o gráfico dos dados de concentração *vs* tempo deve ter um bom ajuste. Para o sistemas contínuos, como o PFR, fazse o desenvolvimento matemático através de X (conversão) e τ (tempo de residência), conforme o desenvolvimento acima, que difere do que é normalmente encontrado para o estudo da taxa de reação em sistemas em batelada em que tem-se a concentração em função do tempo.

A variação de r_A com X foi avaliada para os casos de reação de 1ª ordem, de 2ª ordem e seguindo o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Em cada uma das hipóteses é proposto um método de linearização gráfica a fim de facilitar a análise do ajuste.

Reação de 1ªordem

Para uma reação de 1ª ordem, r_A é dada por:

$$-r_A = kC_A = kC_{A0}(1 - X)$$
 25

Substituindo na Equação 24:

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{kC_{A0}(1-X)}$$
 26

sendo $F_{A0} = FC_{A0}$

Lembrando que:

$$\frac{V}{F} = \tau$$

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{1 - X}$$
27

Integrando:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln(\frac{1}{1-X}) \tag{28}$$

A linearização pode ser feita da seguinte forma:

Plotar:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \times \tau$$
 29

k é a inclinação da reta

Reação é 2 ª ordem:

$$-r_A = kC_A^2 = kC_{A0}^2 (1-X)^2$$
 30

Substituindo na Equação 24:

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{kC_{A0}^2 (1-X)^2}$$
 31

$$\tau = \frac{1}{kC_{\rm A0}} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^2}$$
 32

Integrando:

$$\tau = \frac{X}{kC_{\rm A0}(1-X)}$$
33

Linearização:

Plotar:

$$\left[\frac{X}{(1-X)C_{A0}}\right] \times \tau$$
 34

57

k é a inclinação da reta

Mecanismo de Langmuir - Hinshelhood (LH)

A cinética da fotocatálise heterogênea de muitos compostos orgânicos tem sido analisada em termos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH). A expressão da taxa de Langmuir-Hinshelwood leva em consideração a pré-adsorção do substrato (no caso, o composto orgânico) na superfície do catalisador. O modelo assume algumas determinações como a adsorção em monocamadas; quantidade fixa de sítios ativos; não há interação entre sítios adjacentes (FOX; DULAY, 1992). A equação da taxa segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood é representada na Equação 35.

$$-r_A = \frac{k_1 K C_A}{1 + K C_A}$$
35

Em função da conversão (X):

$$r_A = \frac{k_1 K C_{A0} (1 - X)}{1 + K C_{A0} (1 - X)}$$
36

Em que K é uma constante que representa a adsorção das moléculas na superfície e k₁ é uma constante cinética

Substituindo na Equação 24:

$$V = FC_{A0} \int_{0}^{X} \frac{1 + KC_{A0}(1 - X) \, dX}{k_1 K C_{A0}(1 - X)}$$
37

$$\tau = C_{A0} \left[\frac{1}{k_1 K C_{A0}} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)} + \frac{1}{k_1} \int_0^X dX \right]$$
 38

58

Integrando:

$$\tau = \frac{1}{k_1 K} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) + \frac{C_{A0}}{k_1} X$$
39

Para a linearização, divide-se os dois lados da equação por $C_{A0}X$:

$$\frac{\tau}{C_{A0}X} = \frac{1}{k_1 K C_{A0} X} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) + \frac{1}{k_1}$$
 40

Plotando:

$$\left(\frac{\tau}{C_{A0}X}\right) x \left[\frac{1}{C_{A0}X} \ln(\frac{1}{1-X})\right]$$
41

O coeficiente linear será:

$$\frac{1}{k_1}$$
 42

E o coeficiente angular será:

$$\frac{1}{k_1 K}$$
 43

Desta forma, é possível obter as duas constantes do modelo.

Avaliação gráfica dos ajustes

Para reações de ordem zero, a concentração pode ser colocada diretamente em função do tempo, pois:

$$C_A = C_{A0} - kt 44$$

Ou, em termos da conversão X e do tempo de residência:

$$X = \frac{k\tau}{C_{A0}}$$
45

O gráfico da conversão X em função do tempo de residência será uma reta com inclinação k/ C_{A0} .

Para reação de 1 ª ordem, deve ser feita a linearização mostrada nas Equações 28 e 29.

A expressão da concentração em função do tempo é exponencial:

$$C_A = C_{A0} e^{-kt}$$
 46

Para uma reação de 2^ª ordem, deve ser feita a linearização mostrada nas Equações 33 e 34.

A Figura 23 mostra os gráficos de conversão x tempo de residência e do ajuste de linearização para os modelos cinéticos de ordem zero, 1ª ordem, 2ª ordem e de ordem diferente de 2.















Figura 23: Resultado gráfico da conversão x tempo de residência e do ajuste de linearização para os modelos cinéticos a) ordem zero b) e c) 1^{a} ordem d) e e) 2^{a} ordem e f) e g) ordem \neq 2 (entre 1 e 2); h) e i) para Langmuir-Hinshelwood.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterização

Conforme descrito no capítulo 3 "Materiais e Métodos" foram feitas diversas análises para a caracterização do material utilizado como catalisador no processo. A seguir são mostrados os resultados de cada técnica bem como a análise dos resultados.

4.1.1 Difração de Raios X

Na Figura 24, o padrão de DRX para o TiO₂ puro (Sigma Aldrich) exibe picos de difração bem delineados indicando TiO₂ uma fase cristalina organizada. Na Figura 25 têm-se os padrões da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) para anatase puro e rutila pura.



Figura 24: Espectro de DRX para o Ti O_2 comercial utilizado.



Figura 25: Padrões da JCPDS para a) anatase e b) rutila.

Comparando-se as Figura 24 e a Figura 25, vê-se que os picos do TiO₂ utilizado estão em boa concordância com o espectro padrão da anatase. Não são encontrados picos característicos da fase rutilo, demonstrando não haver TiO₂ nesta forma.

Na comparação dos espectros de difração de TiO₂ puro e TiO₂ modificado com platina, Figura 26, vê-se que os dois exibem padrões iguais. O que indica que o procedimento de deposição do metal na matriz de TiO₂ não modifica as fases cristalinas do material. Desta forma, o método de impregnação do metal através da redução com NaBH₄ não modifica a estrutura cristalina do material e assim como o TiO₂ puro (Sigma Aldrich), o material impregnado com Pt apresenta apenas a fase anatase.

Ainda analisando a Figura *26*, nota-se que não há nenhum pico característico da platina. Esse resultado é plausível, uma vez que as partículas de platina na matriz de TiO₂ possuem dimensão de alguns nanômetros e por isso, estão abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X.



Figura 26: Espectro de DRX para o TiO₂ comercial, TiO₂/Pt e o padrão anatase JCPDS.

4.1.2 UV – Visível com Reflectância Difusa

Os espectros de absorção de luz UV e visível para TiO₂ e TiO₂/Pt são mostrados na Figura 27.



Figura 27: Espectro de absorção UV-Vis dos catalisadores.

Na Figura 27, observa-se que de 200 a 400 nm os dois materiais absorvem luz de forma muito semelhante, um pouco mais de 80%. A partir de 400 nm, faixa de luz visível (de 400 à 800 nm) os dois materiais absorvem menos luz, porém a presença da Pt muda claramente o espectro de TiO₂ na região da luz visível; o material com platina tem melhor absorção que o TiO₂ puro. Esse resultado indica que TiO₂/Pt pode ser excitado mais facilmente pela luz visível.

Calculando o *band gap* dos materiais através do método proposto por Tandon e Gupta (1970), encontra-se os valor de aproximadamente 3,1 eV para o TiO₂ puro e 2,95 eV para o TiO₂/Pt. Estes valores estão próximos aos relatados por várias referências como Naldoni *et al.* (2013) e Hidalgo *et al* (2008).

Com a análise do espectro de absorção de UV-Vis, Figura 27, pode-se concluir que ao se trabalhar na faixa de radiação ultravioleta (abaixo de 400 nm) os dois materiais tem boa absorção, e o material impregnado com platina terá absorção significativamente maior que o TiO₂ puro a partir de 400 nm de comprimento de onda da luz.

4.1.3 XPS

A Espectrometria foto-eletrônica de raios X (XPS) é uma técnica de caracterização de superfícies e fornece informações sobre o estado de oxidação dos íons Pt na matriz de TiO₂. Os espectros de energia de ligação foram registrados nas regiões de C 1s, Ti 2p, O 1s, Pt 4f com calibração feita usando a linha do C 1s 284,6 eV. A seguir são mostrados os resultados de cada um dos espectros para os dois catalisadores, TiO₂ puro e TiO₂/Pt. Na Tabela 6 adiante estão sumarizados os resultados de todos os ensaios.

4.1.3.1 - C 1s

A Figura 28 e a Figura 29 apresentam os espectros para carbono, C1s do TiO₂ puro e do TiO₂/Pt, respectivamente.



Figura 28: Espectro XPS para carbono – TiO₂ (puro).



Figura 29: Espectro XPS para carbono – TiO₂/Pt.

A Figura 30 apresenta o espectro padrão do C1s.



Figura 30: Espectro XPS padrão para carbono – Fonte: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy – Perkin Elmer.

O espectro do carbono, conforme mostrado na Figura 30 apresenta apenas um pico característico em 284,6 eV. Nos espectros mostrados na Figura 28 e na Figura 29, observa-se mais de um pico, o que indica que há carbono em diversos estados químicos. O carbono encontrado nos materiais que *a priori* são constituidos apenas de dióxido de titânio e tióxido de titânio+metal deve-se à presença de matéria orgânica como hidrocarbonetos. Destaca-se que o carbono está presente como contaminante ou interferente em praticamente todos os materiais sintetizados.

4.1.3.2 - O 1s

A Figura 31 e a Figura 32 apresentam os espectros para carbono, C1s do TiO₂ puro e do TiO₂/Pt, respectivamente.



Figura 31: Espectro XPS para oxigênio – TiO₂.



Figura 32: Espectro XPS para oxigênio – TiO₂/Pt.

O espectro de O 1s tem um pico característico em 530,0 \pm 0,2 eV. Para o TiO₂, o oxigênio está ligado ao titânio por ligações simples, portanto, esse é o estado químico principal do O 1s na estrutura dos materiais analisados. O pico menos intenso em 531,9 eV presente na Figura 31e na Figura 32 indica a presença de oxigênio outro estado químico. Este pode ser oxigênio na forma de O₂ adsorvido, água adsorvida ou hidroxilas (SAHA; TOMPKINS, 1992).

4.1.3.3 - Ti 2p

A Figura 33 e a Figura 34 apresentam os espectros para titânio, Ti 2P do TiO₂ puro e do TiO₂/Pt, respectivamente.



Figura 33: Espectro XPS para titânio – TiO₂ puro.



Figura 34: Espectro XPS para titânio - TiO₂/Pt.

Observa-se que os dois espectros apresentam o dubleto característico do Ti 2p. Para TiO_2 cristalino é observado o pico em 459,1 (SAHA; TOMPKINS, 1992). Além disso, vê-se um pico menos intenso em 461 eV. Este pico é um satélite raio X do oxigênio, também presente no TiO_2 .

4.1.3.4 - Pt4f

Na Figura 35, tem-se o espectro para a Platina 4f para o material sintetizado em laboratório. E na Figura 36 tem-se o espectro XPS padrão para platina metálica, Pt⁽⁰⁾.



Figura 35: Espectro XPS para platina – TiO₂/Pt.



Figura 36: Espectro XPS padrão para platina metálica, Pt(0) – Fonte: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy – Perkin Elmer.

Na Figura 35 o dubleto principal localizado em 70,7 e 74 eV corresponde à Pt⁽⁰⁾, ou seja a platina metálica. Além disso, observa-se outra contribuição menos intensa em sinais localizados em. 72,3 e 75,6 eV. Esse outro dubleto está associado a Pt²⁺. Assim, uma pequena quantidade de Pt²⁺ está presente no catalisador (COLÓN *et al.*, 2010; YOUNG *et al.* 2008; SANO *et al.*, 2003).

Para amostras com a mesma quantidade total de platina, a amostra com uma maior dispersão do metal sobre a superfície pode apresentar um pico de sinal mais elevado para a platina no espectro XPS por causa da elevada cobertura de superfície de TiO₂ (COLON *et al*, 2010).

A Tabela 6 apresenta o resumo das energias de ligação, largura a meia altura e áreas relativas dos picos encontrados para um dos espectros nos dois materiais analisados.

Amostras	C1s	O1s	Ti2p	Pt4f
	282.7 284.6*	529.5 531.2	459.0	
TiO ₂	(2.2) (2.2)	(2.0) (2.3)	430.2	-
	[22] [78]	[76] [24]	(1.9)	
	282.7 284.6 286.1	530.3 532.0		70.7 72.3
		(1.0) (0.0)	459.1	(1,7) (0,0)
TIO ₂ /Pt	(2.2) (2.2) (2.2)	(1.9) (2.0)	(17)	(1.7) (2.0)
	[6] [90] [4]	[80] [20]	(1.7)	[66] [34]

Tabela 6: Resumo das energias de ligação, Largura a meia altura e áreas relativas dos picos para TiO₂ e TiO₂/Pt.

Legenda:

* Energia de Ligação (eV) - Calibração feita usando a linha do C1s 284.6 eV

() - Largura a meia altura (eV)

[] - Áreas relativas

4.1.4 BET

As medidas de área superficial de acordo com o método BET são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Área	superficial das	s amostras de	TiO₂ e	TiO ₂ /Pt.
	Supernolal dat		11020	1102/11.

Amostra	Área Superficial BET [m²/g]	Área Superficial Langmuir [m²/g]	Diâmetro Médio dos poros BET [Å]
TiO ₂	5,2 ± 0,1	7,3 ± 0,2	195,9
TiO ₂ /Pt	6,7 ± 0,1	9,8 ± 0,4	140,2
Verifica-se, através desta técnica que a impregnação com platina não altera significativamente a área superficial do catalisador.

Outra constatação importante é que a titânia utilizada, Sigma Aldrich, tem área superficial muito inferior a da Degussa P25 que tem área superficial de aproximadamente 50 m²/g. A área superficial costuma ser um parâmetro importante para catálise, entretanto, para a fotocatálise, o importante é a área superficial que está exposta a luz. Portanto, um poro profundo não necessariamente terá toda a sua extenção cataliticamente ativa se a luz não puder penetra-lo.

4.1.5 – MEV/EDS

Foram feitas imagens dos materiais através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Figura 37 e Figura 38.



Figura 37: MEV para o TiO₂ e para TiO₂/Pt, em escala de $10\mu m$.





Figura 38: MEV para o TiO_2 e para TiO_2/Pt, em escala de 1 μ m.

Com aumento de 20.000 vezes, resolução de 1µm, não se percebe diferença entre as duas amostras. Pode-se concluir que em escala micrométrica, não há alteração da morfologia das amostras por conta da impregnação com platina.

Durante a execução do MEV foi feita a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS ou EDX) para análise elementar e identificação dos elementos químicos presentes na amostra, como as partículas de platina ou possíveis outros elementos, possivelmente impurezas.

Mesmo com técnica de EDS, não foi possível detectar platina na superfície do material, provavelmente devido ao tamanho reduzido e/ou à elevada dispersão das partículas metálicas. Também não foram detectados picos referentes ao sódio (Na) nem ao cloro (Cl) que poderiam ser resquícios do NaBH₄ e do H₂PtCl₆ usados na redução da platina.

Comprova-se, portanto, que a modificação com platina ocorre em magnitude nanométrica, ou seja, nos poros das partículas de TiO₂. Através da técnica de MEV/EDS não é possível identificar as partículas do metal impregnado. Essas partículas tem dimensão da ordem de alguns nanômetros e, por isso, para serem visíveis, deve-se utilizar uma técnica que possibilite maior precisão, como, por exemplo, a microscopia de transmissão (TEM).

4.1.6 Quimissorção de H₂

A dispersão e tamanhos dos depósitos de platina foram determinados por quimissorção de hidrogênio, conforme método descrito anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados da Quimissorç	io de H ₂ .
------------------------------------	------------------------

d _P [nm]	% D	S _A [m ² /g cat]	S _A [m ² /g Pt]
5,1	22,4	0,55	55,3

Os resultados da análise mostram que as partículas de platina depositadas na superfície do TiO₂ tem um diâmetro médio de 5 nm e dispersão cerca de 22 %.

Em seu estudo, Teoh et al. (2005) mediram a dispersão de partículas de platina em TiO_2 através de quimissorção de CO e obtiveram dispersão metálica entre 44-77 % (para 4,0-0,1 % de razão atômica Pt) e tamanho de partícula de 2,5-1,4 nm.

Silvestre-Albero et al (2004) prepararam catalisadores de TiO₂ com 1 % de Pt por impregnação direta com excesso de solvente e calcinadas à 773 K. A dispersão das partículas de Pt foi de 79 % e o tamanho médio de 1,4 nm.

Para a quantidade de platina impregnada (1 %) a dispersão das partículas não é muito elevada, a exemplo de Silvestre-Albero et al (2004) que obtiveram quase 80 %, entretanto, estes autores usaram TiO₂ Degussa P25 que tem área superficial de aproximadamente 50 m² g⁻¹ enquanto que a titânia Sigma-Aldrich utilizada neste trabalho tem área superficial de aproximadamente 5 m² g⁻¹. Raiol (2011) que impregnou platina (5 %) em suporte de TiO₂ com área superficial BET de 21 m² g⁻¹, obteve dispersão metálica de 36 %.

Ressalta-se que a platina, neste trabalho, é impregnada ao TiO₂ para alterar suas propriedades semicondutoras e melhorar o sistema de promoção de elétrons à banda de condução e não funciona como o catalisador convencional. Ou seja, as reações não ocorrem na superfície da partícula do metal, mas sim nos sítios ativos do dióxido de titânio que foram irradiados pela luz UV.

Com a técnica de quimissorção de hidrogênio foi possível constatar as observações feitas nas análises de difração de raios X e do MEV: as partículas de platina impregnadas possuem dimensões nanométricas, além de uma boa dispersão superficial na matriz do dióxido de titânio.

4.2 – Testes de degradação

Os testes de degradação foram efetuados para a avaliação da atividade do fotocatalisador, e constituem o objetivo principal deste trabalho. Para avaliar a influência da impregnação da platina na titânia, foram realizados experimentos de fotólise num reator polido; fotocatálise num reator recoberto com TiO₂, fotocatálise num reator recoberto com TiO₂/Pt.

As correntes de entrada continham entre 100 ppm até 500 ppm de concentração. Para os casos das mais altas conversões (chegou-se a 99%, em alguns casos) o valor nominal da concentração na corrente de saída era menor que 1 ppmv, valor que é inferior a própria concentração encontrada no ar ambiente.

É importante destacar que não foi feita a especiação dos compostos de saída no reator. O detector de hidrocarbonetos utilizado contabiliza todos os compostos que contenham carbono o que é suficiente para monitorar a mineralização do composto de entrada. A vantagem deste equipamento é que ele fornece o valor da concentração instantaneamente, dando agilidade na realização dos testes. Desta forma, pode-se modificar as variáveis do processo e monitorar a resposta do sistema, como por exemplo, a chegada ao estado estacionário depois de uma mudança na concentração de entrada.

O experimento de fotólise foi feito em um reator sem recobrimento para os COV nhexano e ciclohexano. O teste de fotólise serve como um branco, para comprovar que sem o fotocatalisador, a oxidação dos hidrocarbonetos praticamente não ocorre. Na Figura 39 é mostrado o resultado.



Figura 39: Teste de fotólise em reator polido para n-hexano e ciclohexano à 100 ppm de concentração de entrada.

Observa-se, portanto que a fotólise tem uma conversão muito restrita, chegando à, no máximo, 20%.

4.2.1. Faixa de trabalho de concentração de entrada

A princípio acreditava-se que a concentração de entrada não exercia influência no rendimento da degradação dos COV sendo a reação de primeira ordem. Essa suposição se devia aos resultados de Rochetto (2012) que em seu trabalho de mestrado, relata que a concentração de entrada não tem influência sobre a conversão. A autora testou a influência da concentração inicial do n-octano numa faixa entre 60 e 110 ppmv na corrente de entrada e concluiu não haver influência da concentração de entrada do composto na taxa da reação. No decorrer deste trabalho experimental, desconfiou-se desta influência para faixas de concentração mais altas e a partir de então foram feitos alguns testes.

Para definir a faixa de operação da concentração de entrada para os testes de degradação de COV, testou-se a influência da concentração de entrada para a faixa de 80 à 170 ppm na degradação de n-octano em TiO₂. Durante este teste todas as outras variáveis de processo (temperatura, tempo de residência, umidade) foram mantidas constantes. Foram feitos

testes para o n-octano e para n-hexano. Os resultados podem ser vistos na Figura 40 e na Figura 41.



Figura 40: Conversão x concentração de entrada para n-octano para tempo de residência de 30 s.

Na Figura 41, tem-se teste semelhante para o COV n-hexano.



Figura 41: Conversão x concentração de entrada para n-hexano para tempo de residência de 30 s.

Para os COV n-octano e n-hexano observa-se que para concentrações próximas a 100 ppm, a conversão não sofre alteração significativa em função do aumento da concentração de entrada. Pode-se trabalhar nesta faixa para a realização dos testes de degradação. No caso da Figura 41, para o n-hexano, vê-se que para maiores concentrações (200 ppm em diante) há uma queda no resultado da conversão. Uma discussão mais detalhada a respeito da influência da concentração de entrada é feita na seção 4.2.3.

4.2.2. TiO₂ puro

O reator de TiO₂ foi recoberto em 18/06/13. Os testes de degradação de COV foram realizados entre 21/06 e 19/09/13 e depois novamente entre 25/02 e 29/03/2014. Foram testados os seguintes compostos:

- N-octano
- Iso-octano
- N-hexano
- Ciclohexano

4.2.2.1 - Influência do Tempo de Residência (τ)

Ao contrário do que ocorre para a concentração inicial de entrada, para qualquer faixa de concentração, existe influência do tempo de residência na degradação dos COV. Quanto maior o tempo de residência, maior a conversão. Na Figura 42, Figura 43, Figura 44 e Figura 45 tem-se os resultados da conversão em função do tempo de residência para o n-octano, iso-octano, n-hexano e ciclohexano, respectivamente.



Figura 42: Conversão x Tempo de Residência para n-octano à concentração de entrada de 100 ppm com TiO₂.



Figura 43: Conversão x Tempo de Residência para iso-octano à concentração de entrada de 130 ppm com TiO₂.



Figura 44: Conversão x Tempo de Residência para n-hexano à concentração de entrada de 100 ppm com TiO₂.



Figura 45: Conversão x Tempo de Residência para ciclohexano à concentração de entrada de 100 ppm com TiO₂.

Para todos os COV observa-se que quanto maior o tempo de residência, maior a conversão. Para os compostos lineares, n-octano e n-hexano, tem-se melhores conversões, atingindo-se 90% para tempos de residência a partir de 30 s. Já para o iso-octano e ciclohexano

tem-se resultados diferentes. Enquanto que o iso-octano tem conversões inferiores aos demais compostos (principalmente, comparando-se com seu isômero, n-octano) chegando a, no máximo 80%, o ciclohexano apresenta conversões acima de 90% para tempos de residência a partir de 30 s.

4.2.3. TiO₂/Pt

O reator de TiO₂/Pt foi recoberto em 18/06/13. Os testes de degradação de COV foram realizados entre 25/06 e 28/09/13 e depois entre 25/02 e 29/03/2014. Foram testados os mesmo compostos que para o TiO₂ puro:

- N-octano
- Iso-octano
- N-hexano
- Ciclohexano

A seguir são detalhados e comentados os resultados dos testes, para cada composto separadamente. Ao final da seção é feita uma comparação entre os resultados dos catalisadores, TiO₂ puro e TiO₂/Pt e também entre os compostos testados.

<u>n-octano</u>

Na Figura 46 tem-se dados da conversão *versus* tempo de residência para o n-octano a 100 ppm de concentração de entrada.



Figura 46: Conversão x Tempo de Residência para o n-octano a 100 ppm de concentração de entrada para TiO₂/Pt.

Na Figura 46 observa-se a influência não linear do tempo de residência pra n-octano a concentração de entrada aproximadamente 100 ppm. Vê-se que a partir de 30 s de tempo de residência, obteve-se conversões acima de 90%.

Ressalta-se que os testes foram realizados em datas diferentes, nos períodos evidenciados na legenda da Figura 46. Vê-se que os resultados são reprodutíveis e mesmo com intervalos de 1 à 3 meses, obteve-se pontos próximos entre si. Este teste também demonstra a estabilidade do processo catalítico, já que o reator permaneceu em funcionamento por aproximadamente 5 horas seguidas para cada teste. Após cada teste, era deixado sob fluxo de ar e umidade sob radiação de luz UV voltando a funcionar para a execução dos testes seguintes.

Iso-octano

Na Figura 47, tem-se o gráfico da conversão *versus* o tempo de residência para isooctano a 100 ppm de concentração de entrada. Observa-se novamente a influência não linear do tempo de residência com a conversão.



Figura 47: Conversão x Tempo de Residência para o iso-octano com concentração de entrada próxima de 100 ppm para TiO₂/Pt.

Novamente, na Figura 47 as datas da realização dos testes estão evidenciadas, comprovando a estabilidade do processo já que testes realizados mais de 6 meses depois, fornecem resultados semelhantes para as mesmas condições de processo. Além disso, podese observar conversões acima de 85% para o tempo de residência a partir de 30 s, chega-se até conversões muito próximas do 100% com o aumento do tempo de residência do COV no reator.

<u>n-hexano</u>

Na Figura 48, tem-se o gráfico da conversão *vs* o tempo de residência para n-hexano a 100 ppm de concentração de entrada.



Figura 48: Conversão x Tempo de Residência para n-hexano com concentração de entrada próxima de 100 ppm para TiO₂/Pt.

O n-hexano apresenta altas conversões (próximo ou acima de 90%) para toda faixa de tempo de residência mostrada na Figura 48. Por ser um composto muito volátil, foi difícil a regulagem da concentração de entrada, mesmo ao utilizar uma célula de difusão. Por este motivo também, foi difícil a realização de testes para tempos de residência menores, o que

justifica o fato deste teste ter o menor tempo de residência de 25 s, enquanto que para outros COV foram conseguidos tempos menores.

Ciclohexano

Na Figura 49, tem-se o gráfico da conversão *versus* o tempo de residência para ciclohexano a 100 ppm de concentração de entrada.



Figura 49: Conversão x Tempo de Residência para ciclohexano com concentração de entrada próxima de 100 ppm para TiO₂/Pt.

O ciclohexano também apresenta altas conversões para a faixa de concentração próxima à 100 ppm, vê-se que a partir de 30 s, já foram alcançadas conversões acima de 90% chegando até quase 100%. Na Figura 49, vê-se bem delineada a influência não linear do tempo de residência na conversão do COV. Assim como o n-hexano, por ser um composto muito volátil, foi difícil controlar sua concentração de entrada no reator.

4.2.3. Influência da Concentração

Conforme relatado na seção 4.2.1.1, supunha-se que a conversão fosse independente da concentração de entrada do reagente. No decorrer deste trabalho, entretanto, ao realizar testes para concentrações de entrada mais elevadas, desconfiou-se da influência da concentração de entrada do composto a ser degradado. Por isso, investigou-se esta influência.

Para verificar a influência da concentração de entrada na conversão da reação foram feitos testes coletando-se dados para um mesmo tempo de residência, variando apenas a concentração de entrada. Na realização destes testes todas as outras variáveis de processo (temperatura, tempo de residência, umidade) foram mantidas constantes. Essa investigação mais apurada foi feita para o catalisador **TiO**₂/**Pt**.

Para o n-hexano obtiveram-se dados para um tempo de residência constante e diferentes concentrações de entrada, Figura 50 (a e b).



a)



b)

Figura 50: Influência da concentração na conversão do n-hexano em TiO₂/Pt a) faixa de concentração próxima a 100 ppm b) ampla faixa de concentração de entrada.

Resultado semelhante é obtido para o n-octano, Figura 51 (a e b).



a)



Figura 51: Influência e concentração de entrada para n-octano em TiO₂/Pt a) faixa de concentração próxima a 100 ppm b) ampla faixa de concentração de entrada.

Para a faixa de concentração próxima a 100 ppm, Figura 50 a e Figura 51 a, vê-se que a conversão independe da concentração de entrada tanto para n-hexano como para n-octano. Testando-se uma faixa mais ampla de concentração, vê-se que a conversão começa a diminuir, quanto maior é a concentração de entrada. Na Figura 52, tem-se a conversão de n-octano em função do tempo de residência para faixas de concentração de entrada diferentes.



Figura 52: Conversão x tempo de residência de n-octano em TiO₂ / Pt para faixas de concentração de entrada de 100, 200, 300 e 500 ppm.

Na forma colocada na Figura 52, pode-se verificar os dois fenômenos agindo concomitantemente: a influência da concentração de entrada e também a influência do tempo de residência na conversão no reator.

É interessante observar que o perfil das curvas da Figura 52 é o mesmo, ou seja, podese trabalhar com uma faixa de concentração restrita em ± 50 ppm. A influência da concentração de entrada deve ser levada em conta, no caso de se degradar correntes com concentrações muito variáveis.

Para reações catalíticas, a conversão, assim como a taxa, é dependente da quantidade de catalisador. Por isso, em sistemas heterogêneos, é comum encontrar a taxa de reação expressa em função de outras medidas que não o volume de reagente, tais como a área de superfície de reação ou massa de catalisador, já que as moléculas de gás interagem com a

superfície do catalisador sólido (FOGLER, 2006). Para manter a conversão com uma concentração de entrada maior, deve-se manter a proporção *Quantidade de Reagente/Quantidade de catalisador*. A quantidade de catalisador não é necessariamente a massa de catalisador, mas uma medida quantitativa que represente a sua atividade, podendo ser sua área superfícial ou sua superfície exposta a depender do mecanismo catalítico.

Neste caso, o catalisador não é somente o dióxido de titânio, mas o sistema TiO₂ + Luz ou ainda TiO₂ excitado pela radiação UV. As formas e mesmo as dimensões das partículas de TiO₂ não são uniformes e por isso, não é possível estimar a quantidade de catalisador que é ativamente iluminada. A maior parte do fotocatalisador provavelmente não está recebendo radiação, especialmente no interior dos poros das partículas. É provável que a região fotoativa do catalisador seja apenas uma camada de poucos micrômetros de espessura da superfície que é iluminada.

Neste estudo, optou-se por fazer a medida da degradação baseada no volume do reator, assim como poderia se utilizar a área superficial recoberta ou a massa de catalisador. De qualquer forma, aumentou-se a concentração de entrada, mantendo-se a quantidade de catalisador no reator, e por isso a conversão catalítica caiu proporcionalmente ao aumento da concentração de entrada.

Este seria o caso de uma aplicação indústrial, em um reator comercial com uma quantidade de catalisador predeterminada. Desta forma, deve-se levar em consideração a faixa de concentração de entrada de limite de operação do equipamento para o qual o reator tem um rendimento aceitável. Como por exemplo, um mímino de 70% de conversão do COV é o limite operacional inferior abaixo do qual seu funcionamento torna-se incipiente e assim, determina-se o limite de concentração de entrada sabendo-se que a partir deste valor, não se atinge a degradação desejada.

Assim, a hipótese de que a oxidação fotocatalítica dos COV segue um mecanismo cinético de primeira ordem, só deve ser feita para faixas restritas de concentração de entrada, independente do catalisador (TiO₂ ou TiO₂/Pt).

4.2.4 - Influência da Umidade

Foi realizado um teste com ciclohexano para avaliar a influência do fluxo de borbulhamento de água, ou seja de umidade na degradação dos COV.

Neste teste repetiram-se os mesmos pontos de vazão (tempo de residência) e concentração de entrada para duas vazões de borbulhamento de água, 100 ml min⁻¹ que foi o fluxo usado em todos os testes de degradação e 250 ml min⁻¹, valor bem maior que o normalmente utilizado. O resultado é apresentado na Figura 53.



Figura 53: Teste variando o fluxo de borbulhamento de água.

Observa-se na que o aumento de 150 ml min⁻¹ na vazão de borbulhamento de água não representou mudança na conversão do ciclohexano. Desta forma, conclui-se que para a faixa de 100 à 250 ml min⁻¹ de fluxo de borbulhamento de água não há influência na conversão da reação.

4.2.5. Comparação TiO₂ com TiO₂/Pt

Nos gráficos a seguir são apresentadas comparações da conversão em função do tempo de residência para cada um dos compostos testados com cada um dos catalisadores.

Nas Figura 54, Figura 55, Figura 56, Figura 57 veem-se os resultados de conversão *versus* tempo de residência para os testes com TiO₂ puro e com TiO₂/Pt para os COV selecionados, n-octano, iso-octano, n-hexano e ciclohexano, respectivamente.







Figura 55: Conversão x Tempo de Residência iso-octano para TiO₂ puro e TiO₂/Pt



Figura 56: Conversão x Tempo de Residência n-hexano para TiO₂ puro e TiO₂/Pt.



Figura 57: Conversão x Tempo de Residência ciclohexano para TiO₂ puro e TiO₂/Pt.

Nas Figura 54, Figura 55 e Figura 56 vê-se que a conversão dos COV utilizando o catalisador impregnado com platina é sempre maior que para o TiO₂ puro, exceto para o ciclohexano. Para o iso-octano, observa-se a maior discrepância entre o resultado dos dois catalisadores, em que TiO₂/Pt chega a quase 100% de conversão enquanto o TiO₂ chega a 80%. Para n-octano e n-hexano, os resultados dos dois catalisadores são mais próximos entre si, o que pode ser observado visualmente nas Figura 54 e Figura 56.

Na Figura 57, vê-se um comportamento diferente para o ciclohexano, em que o reator com TiO₂ puro forneceu conversões muito próximas às obtidas com o TiO₂/Pt.

Pode-se comparar as conversões para cada COV para cada catalisador, separadamente nas Figura 58 e Figura 59.



Figura 58: Conversão vs Tempo de residência para todos os COV testados em TiO₂/Pt.



Figura 59: Conversão vs Tempo de residência para todos os COV testados em TiO₂.

Na Figura 58, observa-se que para o TiO₂/Pt, a partir de 30s de tempo de residência todos os compostos tiveram conversões na faixa entre 90 e 100% e muito próximas entre si.

Para o TiO₂ puro (Figura 59), iso-octano teve conversão mais abaixo que os outros COV enquanto que o ciclohexano obteve melhores conversões que os demais COV.

Neste estudo, obtiveram-se conversões altas para tempos de residência baixos. Utilizouse uma vazão desde 1500 até 7500 mL min⁻¹. Dentre os artigos consultados, todos relatam bons resultados na faixa de alguns minutos até uma ou duas horas de irradiação. Normalmente os reatores usados nesses trabalhos tem dimensão muito menor, e comportam menores vazões (6 mL min⁻¹ por Young *et al*, 2007; 100 mL min⁻¹ por Colon *et al*, 2010). Um resumo das condições experimentais de alguns artigos consultados pode ser visto na Tabela 9. É importante lembrar que os sistemas diferem quanto a configuração, principalmente em relação ao volume do reator, quantidade de TiO₂ e tipo da luz.

Autor	Este estudo	Young <i>et al</i> 2008	Colón <i>et al</i> 2010	Kozlova <i>et</i> <i>al</i> . 2011	Alberici, 1997	Boulamanti, Philippopou Ios, 1999
Vazão	1500 a 7500 mL/min	6 mL/min	100 mL/min	15 mL/min	200 mL/min	-
Volume do reator	1160 ml	-	30 mL	-	405 mL	20 mL
Tempo resid.	10-40 s	Não comenta	Não comenta	Não comenta	~120 s	60 -90 s
Catalisad.	TiO₂ e TiO₂ 1 m% Pt	0,5 à 5% Pt	1,5 e 2,5 m% Pt	2 m% Pt	TiO ₂	TiO ₂
Quantid.	10 g	50 mg	30 mg	30 mg	-	-
	imobilisad na parede do reator	leito empacotad o	imobilisad na parede do reator	depositado sobre uma lâmina de vidro	Imobilisad. na parede do reator	Imobilizad. na superfície interna do reator
Substânc. estudada	alcanos	Tolueno e tricloroetile no	tolueno	dimetil metilfosfona to	17 COV principalm. oxigenado s e clorados	alcanos C5– C7

Tabela 9: Resumo das condições experimentais de alguns autores

Alberici (1997) conseguiu altas conversões (entre 70 e 99%) para vários COV. Seu estudo incluiu 17 compostos a maioria deles oxigenados ou compostos clorados como diversas cetonas e tri e tetracloreto de carbono. O único hidrocarboneto testado pela autora foi o iso-octano em que obteve conversão de 95% para concentração de entrada de 400 ppmv em um reator de 405 ml, vazão de 200 ml min⁻¹ o que corresponde a um tempo de residência de aproximadamente 120 s.

Boulomanti e Philippopoulos (2009) testaram a degradação de hidrocarbonetos C_5 a C_7 para diferentes concentrações de entrada e umidade em um reator CSTR (volume de 20 ml) com o catalisador TiO₂ imobilizado nas paredes internas do tanque. As maiores conversões foram atingidas para tempos de residência de 60 a 90 s. Foram estas 87,2% para pentano em 80s; 97,2% para hexano em 85,7 s; 95,5% para iso-hexano em 60 s, dentre outros.

Estes são os únicos artigos consultados que citam tempo de residência para atingir determinada conversão. Por isso, Na Tabela 10, apresenta-se uma comparação das conversões máximas obtidas em cada teste incluindo os resultados dos autores citados.

	Composto	Concentração Inicial (ppm)	Tempo de Residência (s)	Conversão (%)
	n-octano	100	43,9	97,4 (TiO ₂ /Pt) 86,9 (TiO ₂)
	iso-octano	100	43,9	99 (TiO ₂ /Pt)
Este Trabalho		100		78,9 (TiO ₂)
	n-hexano	100	43,9	99 (TiO ₂ /Pt)
				93 (TiO ₂)
	ciclohexano	100	43,9	97,4 (TiO ₂ /Pt) 86,9 (TiO ₂) 99 (TiO ₂ /Pt) 78,9 (TiO ₂) 99 (TiO ₂ /Pt) 93 (TiO ₂) 99 (TiO ₂ /Pt) 99 (TiO ₂) 95,5 (TiO ₂) 95 (TiO ₂)
D				99 (TIO ₂)
Boulomanti e Philippopoulos	n-hexano	100	85,7	95,5 (TiO ₂)
(2009)				
Alberici (1997)	iso-octano	400	120	95 (TiO ₂)

Tabela 10: Comparação das conversões obtidas para cada composto.

No caso do presente estudo, observou-se que impregnar o dióxido de titânio com platina aumentou a sua eficiência fotocatalítica. Entretanto, do ponto de vista da aplicação deste processo em larga escala para o tratamento de gases industriais, deve-se levar em consideração que o processo de impregnação adiciona um custo considerável ao catalisador, já que requer outros reagentes e um procedimento experimental a mais que deve ser realizado com cuidado e precisão. Ademais, a platina é um metal nobre e sua utilização encarece ainda mais o processo. Portanto, deve ser feita uma avaliação das possibildades de melhoria da eficiência do processo e do custo benefício relacionado a cada opção. Dentre as opções pode-se citar, alterar a fonte de irradiação (usando luz negra ou luz visível), aumentar o tamanho do reator (para aumentar o tempo de residência), ou usar um sistema de reatores em paralelo.

De maneira geral, poucos estudos se concentram em estudar a otimização do processo, no sentido de aumentar a vazão de entrada e/ou diminuir o tempo de residência. A técnica de degradação de compostos orgânicos através de fotocatálise heterogênea ainda não está consolidada, e o mecanismo da fotocatálise, assim como parâmetros que influenciam o rendimento da oxidação dos compostos orgânicos ainda não está totalmente esclarecido. Desta forma, este trabalho tem relevância já que pôde contribuir para o avanço da pesquisa e desenvolvimento desta técnica.

4.3 Modelos Cinéticos

Nesta seção são apresentados os resultados dos estudos cinéticos para o sistema. É importante ressaltar que estudar a cinética ou o mecanismo de reação não é o objetivo principal deste trabalho. Entretanto, caso haja um bom ajuste de um dos modelos cinéticos, elucida-se algumas questões em relação à fenomenologia da fotocatálise heterogênea com TiO₂.

Além disso, ao ajustar um modelo cinético, tem-se um parâmetro para comparação com outros resultados de outros autores, mesmo que esses trabalhos utilizem parâmetros operacionais diferentes (outras lâmpadas, faixas de tempo de residência diferentes, etc), além de possibilitar uma comparação com outros processos catalíticos.

São apresentados os resultados gráficos da modelagem de 1^ª ordem, 2^ª ordem e Langmuir-Hinshelwood, conforme descrito na seção 3.6.1. Primeiramente, para TiO₂ puro para cada um dos compostos testados (n-octano, iso-octano, n-hexano. ciclohexano) e, em seguida para o catalisador TiO₂/Pt.

4.3.1 - TiO₂ Puro

Nas figuras a seguir (Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63) apresenta-se os gráficos com as linearizações para cada um dos modelos cinéticos. Nas Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13, Tabela 14 são mostrados os valores das regressões lineares e as respectivas constantes cinéticas referentes a cada um dos modelos aplicados aos dados experiementais para cada um dos COV testados.

<u>n-octano</u>

Na Figura 60 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do n-octano em TiO₂.



a)



b)



c)

Figura 60: Estudo cinético para n-octano com TiO₂. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 11 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 60.

Tabela 11: Constantes cinéticas para n-octano com TiO₂ (as unidades são referentes à ppm e s).

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,058	0,002		9,817
coef lin	-0,458	-0,036		0,221
R ²	0,845	0,601		0,822
k	0,058	0,002	k1	4,516
			К	0,023

Vê-se que os modelos de 1ª ordem e de Langmuir- Hinshelwood tiveram ajustes melhores do que o modelo de 2ª ordem.

Iso-octano

Na Figura 61 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do iso-octano em TiO₂.



a)



b)



C)

Figura 61: Estudo cinético para iso-octano com TiO₂. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 12 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 61.

Tabela 12: Constantes cinéticas para iso-octano com TiO₂ (as unidades são referentes à ppm e s).

	1ªordem	2ª ordem		LH
coef ang	0,041	0,001		16,132
coef lin	-0,257	-0,009		0,183
R ²	0,972	0,856		0,558
k	0,041	0,001	k1	5,473
			К	0,011

Para o iso-octano, o modelo de 1^ª ordem teve o melhor ajuste. O modelo de 2^ª ordem não ajusta bem à uma reta e o modelo de Langmuir-Hinshelwood, apesar de ter o perfil de uma reta, tem grande dispersão dos pontos, o que diminui o coeficiente de correlação (R²).

<u>n-hexano</u>

Na Figura 62 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do n-hexano em TiO₂.



a)



b)



C)

Figura 62: Estudo cinético para n-hexano com TiO₂. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 13 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 62.

Tabela 13: Constantes cinéticas para n-hexano com TiO₂ (as unidades são referentes à ppm e s).

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,073	0,005		7,048
coef lin	-0,716	-0,098		0,302
R ²	0,994	0,956		0,787
k	0,073	0,005	k1	3,312
			К	0,043

No caso do n-hexano, o modelo de 1^ª ordem foi o melhor ajuste, com $R^2 = 0,99$. O modelo de 2^ª ordem, apresenta um bom valor para R^2 , fornecendo, à princípio um bom ajuste matemático. O modelo de Langmuir-Hinshelwood, apesar de ter o perfil de uma reta, tem grande dispersão dos pontos, o que diminui o coeficiente de correlação (R^2).

Ciclohexano

Na Figura 63 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do ciclohexano em TiO₂.



a)



b)


Figura 63: Estudo cinético para ciclohexano com TiO₂. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 14 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 63.

Tabela 14: Constantes cinéticas para ciclohexano com TiO₂ (as unidades são referentes à ppm e s).

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,144	0,031		4,237
coef lin	-1,766	-0,693		0,204
R ²	0,944	0,670		0,923
k	0,144	0,031	k1	4,905
			К	0,048

Também para o ciclohexano, os modelos de 1ª ordem e de Langmuir- Hinshelwood tiveram ajustes melhores do que o modelo de 2ª ordem.

4.3.2 - TiO₂/Pt

Assim como mostrado na seção anterior para o TiO₂ puro, a seguir, têm-se os gráficos com as linearizações para cada um dos modelos cinéticos para o catalisador TiO₂/Pt. As Figura 64, Figura 65, Figura 66, Figura 67, apresentam os dados em forma gráfica e nas Tabela 15, Tabela 16, Tabela 17, Tabela 18 são mostrados os valores da regressão linear e as respectivas constantes cinéticas referentes a cada um dos modelos.

<u>n-octano</u>

Na Figura 64 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do n-octano em TiO₂/Pt.



a)



b)



Figura 64: Estudo cinético para n-octano com TiO₂/Pt. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 15 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 64.

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,113	0,011		3,042
coef lin	-0,886	-0,138		0,247
R ²	0,856	0,559		0,453
k	0,113	0,011	k1	4,046
			К	0,081

Tabela 15: Constantes cinéticas para n-octano com TiO₂/Pt (as unidades são referentes à ppm e s).

Apesar da grande dispersão, observa-se que os ajustes de 1ª ordem e de Langmuir-Hinshelwood apresentam um perfil linear nos pontos. Já o modelo de 2ª ordem não se assemelha a uma reta.

Iso-octano

Na Figura 65 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do iso-octano em TiO₂/Pt.





b)



c)

Figura 65: Estudo cinético para iso-octano com TiO₂/Pt. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 16 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 65.

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,133	0,023		5,761
coef lin	-1,921	-0,533		0,183
R ²	0,852	0,459		0,855
k	0,133	0,023	k1	5,468
			К	0,032

Tabela 16: Constantes cinéticas para iso-octano com TiO₂/Pt (as unidades são referentes à ppm e s).

Assim como para o n-octano, para o iso-octano os ajustes de 1ª ordem e de Langmuir-Hinshelwood apresentam um perfil linear nos pontos, porém com grande disperção, o que reduz o valor do R² para abaixo de 0,9. Já o modelo de 2ª ordem não apresenta um perfil semelhante a uma reta.

<u>n-hexano</u>

Na Figura 66 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do n-hexano em TiO₂/Pt.





b)



Figura 66: Estudo cinético para n-hexano com TiO₂/Pt. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 17 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 66.

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,152	0,067		4,600
coef lin	-1,985	-1,834		0,189
R ²	0,571	0,397		0,746
k	0,152	0,067	k1	5,293
			К	0,041

Tabela 17: Constantes cinéticas para n-hexano com TiO₂/Pt (as unidades são referentes à ppm e s).

Os três modelos tiveram grande dispersão de pontos, dentre eles, o que mais se assemelha a uma reta é o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Ciclohexano

Na Figura 67 (a, b e c) são apresentados os resultados das linearizações dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do ciclohexano em TiO₂/Pt.





b)



Figura 67: Estudo cinético para ciclohexano com TiO₂/Pt. a) Modelo de 1ª ordem b) Modelo de 2ª ordem e c) Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Tabela 18 estão os dados numéricos para cada uma das linearizações apresentadas na Figura 67.

	1ªordem	2ªordem		LH
coef ang	0,165	0,043		3,032
coef lin	-2,338	-0,962		0,253
R ²	0,901	0,608		0,693
k	0,165	0,043	k1	3,954
			К	0,083

Tabela 18: Constantes cinéticas para ciclohexano com TiO₂/Pt (as unidades são referentes à ppm e s).

Também para o ciclohexano com TiO2/Pt, os modelos de 1ª ordem e de Langmuir-Hinshelwood tiveram bons ajustes, e apesar da disperção nos pontos no modelo LH seu perfil é semelhante a uma reta. O modelo de 2ª ordem não tem um bom ajuste dos dados.

4.3.3 Comparação entre os COV

Comparando os dados dos ajustes dos modelos cinéticos para todos os COV para os catalisadores TiO_2 puro e TiO_2/Pt , montou-se a Tabela 19 e a Tabela 20.

1ª ordem							
	TiC	D ₂	TiO ₂ /Pt				
Composto	k (s⁻¹)	R ²	k(s⁻¹)	R ²			
n-octano	0,058	0,845	0,113	0,856			
iso-octano	0,041	0,972	0,133	0,852			
n-hexano	0,073	0,994	0,152	0,571			
ciclohexano	0,144	0,944	0,165	0,901			

Tabela 19: Comparação das constantes de 1ª ordem para todos os COV.

Na Tabela 19, vê-se que, com exceção do n-hexano com TiO₂/Pt, todos os COV ajustaram bem ao modelo cinético de 1^ª ordem. Além disso, as constantes para o catalisador TiO₂/Pt são maiores, o que significa que as taxas de reação são mais rápidas, fato já observado

através das maiores conversões para um mesmo tempo de residência. Não se observou diferenças ou mudanças no mecanismo entre TiO₂ puro e o TiO₂/Pt.

LH							
	TiO ₂			TiO ₂ /Pt			
Composto	k (mol s ⁻¹)	K (m ³ mol ⁻¹)	R^2	k (mol s ⁻¹)	K (m ³ mol ⁻¹)	R^2	
n-octano	1,90E-04	519,56	0,849	1,65E-04	1986,60	0,453	
iso-octano	2,24E-04	276,92	0,558	2,24E-04	776,10	0,855	
n-hexano	1,35E-04	1047,27	0,787	2,16E-04	1004,28	0,746	
ciclohexano	2,01E-04	1176,42	0,861	1,62E-04	2049,51	0,693	

Tabela 20: Comparação das constantes de Langmuir-Hinshelwood para todos os COV.

Já para o modelo de Langmuir-Hinshelwood, os ajustes foram menos precisos para todos os COV testados. Além disso, não se observa um comportamento padrão entre o TiO₂ puro e o TiO₂/Pt, que permita concluir que o catalisador com platina poderia melhorar a constante de adsorsão.

A abordagem proposta por Langmuir-Hinshelwood supõe que a etapa limitante de uma reação heterogênea seja a adsorção das moléculas na superfície do catalisador (FOGLER, 2006). Entretanto, para baixas concentrações, a taxa de reação no modelo LH (Equação 35) aproxima-se da taxa da reação para o modelo de primeira ordem. (ROCHETTO, 2012).

O modelo de 1^ª ordem teve um melhor ajuste matemático, o que leva a pensar que este deve ser o mecanismo dominante para a reação global. Lembrando-se que como foi discutido na seção 4.2.4, a conversão do composto está associada à quantidade de catalisador usada.

Observando os resultados do estudo cinético de 2^{a} ordem, pode-se compara-los com o gráfico e apresentado na seção 3.6.1, Figura 23. Conforme mostra a Figura 23, para reações com ordem entre 1 e 2, ao plotar os dados de $\left[\frac{X}{(1-X)C_{A0}}\right] \times \tau$, obtem-se não uma reta, mas uma curva crescente.

Pode-se observar, do estudo cinético, que os gráficos correspondentes ao modelo de 2ª ordem, apesar da grande dispersão em alguns, possuem este perfil, para todos os COV testados nos dois catalisadores.

Desta forma, pode-se inferir que o mecanismo global da reação de fotocatálise de TiO₂ (puro ou impregnado) com luz UV possa seguir uma cinética de ordem fracionária, intermediária entre 1 e 2. Esta observação não pode ser categórica, seria necessária uma maior investigação focada especialmente nesta hipótese. Entretanto este é um indício que pode ser desenvolvido em estudos futuros.

É importante ressaltar que a degradação por fotocatálise de compostos orgânicos ocorre através de um mecanismo complexo que inclui uma série de reações intermediárias e formação e destruição de radicais livres, além das reações químicas propriamente. Existem etapas envolvendo a excitação do catalisador e a transferência de elétrons em sua superfície e, portanto, a tentativa de ajuste de um modelo cinético constitui uma grande simplificação destes fenômenos. Além disso, deve-se ter cautela quanto à observação dos resultados, pois pode-se obter um ajuste meramente matemático, mas que não representa fisicamente o fenômeno.

5 CONCLUSÕES

Com base nos experimentos realizados, pode-se fazer as seguintes conclusões:

O procedimento de impregnação e redução de platina em TiO₂ mostrou-se eficaz, pois há a impregnação do metal, em sua forma reduzida, na superfície do catalisador sem promover modificações estruturais no TiO₂.

A fotocatálise com TiO₂ e com TiO₂/Pt e luz UV sofre influência da concentração de entrada do composto. Ocorre uma relação inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a concentração de entrada, menor a conversão do composto. Apenas para pequenas faixas da concentração de entrada essa influência não é perceptível

A conversão dos COV utilizando o catalisador impregnado com platina é sempre maior que para o TiO₂ puro. Chegou-se a 99% de conversão para o catalisador modificado, enquanto que TiO₂ puro atingiu, no máximo 93%.

Para o iso-octano, observou-se a maior discrepância entre o resultado dos dois catalisadores, em que TiO₂/Pt chegou a quase 100% de conversão enquanto o TiO₂ chegou a 80%.

Numa avaliação qualitativa, processo mostrou-se estável. Não houve perda de eficiência fotocatalítica com o tempo de uso do reator.

O estudo cinético demonstrou melhores ajustes para o modelo de primeira ordem para a faixa de concentração trabalhada, próximo de 100 ppmv.

Entretanto, também foi constatado que para faixas de concentração mais amplas, a cinética não é de primeira ordem, pois a concentração de entrada tem efeito sobre a conversão do composto.

O tratamento de compostos orgânicos voláteis através da fotocatálise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação para a fase gasosa. A aplicação em fase gasosa ainda não está consolidada, e o mecanismo da fotocatálise, assim como parâmetros que influenciam o rendimento da oxidação dos compostos orgânicos ainda não foi totalmente esclarecido.

Conclui-se que a adição de metais nobres ao TiO₂ gera uma melhoria na eficiência

fotocatalítica nas reações de oxidação de COV. Portanto, adicionar metais nobres à estrutura do TiO₂ é uma alternativa que pode ser explorada para o tratamento de COV, já que os resultados experimentais apresentaram melhor rendimento para os catalisadores modificados. Entretanto, o TiO₂ puro já apresenta bons resultados de conversão, desta forma, a depender da aplicação, faz-se necessário uma avaliação técnico-econômica para escolher o melhor custo-benefício entre maior conversão x maior custo.

Dentre as sugestões, pode-se aumentar o poder oxidativo global do meio reacional. Fazendo o tratamento combinado com adição de ozônio, por exemplo. O ozônio é um oxidante forte e exposto à radiação UV é fonte de radicais livres.

Pode-se fazer uma avaliação da intensidade da luz que chega aos poros da titânia já que a área catalítica efetiva é aquela iluminada e não necessariamente todo o poro do catalisador. Buscar otimizações que permitam melhor configuração catalisador / luz pode ser uma alternativa para melhorar os rendimentos do processo.

A partir do resultado do UV-Vis, vê-se que o catalisador modificado com platina absorve mais luz na região acima de 500 nm, ou seja, na faixa de luz negra/visível. Portanto, uma sugestão seria estudar a degradação de COV com catalisador modificado utilizando uma lâmpada de luz negra. A luz negra pode ser tão eficiente quanto a UV com a vantagem de ser mais barata e de não emitir radiação nociva à saúde.

Testar uma mistura com compostos diferentes também é um estudo importante, principalmente do ponto de vista de operação industrial. Em condições reais, o reator fotocatalítico estará submetido a uma mistura de componentes com diferentes características (massa molecular, concentração de entrada, toxixidade, etc). Por isso, testar seu comportamento em condições mais próximas das reais será um avanço para aplicar este sistema em campo.

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);

ALBUQUERQUE, E. L. de. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo**. 547 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007

ALTVATER, E. Introdução: Porque o desenvolvimento é contrário ao meio ambiente. In: **O Preço da Riqueza**. São Paulo: UNESP, 1995: 11 – 41.

AUGUGLIARO, Vincenzo *et al.* The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews,** Elsevier, v. 7, n. 4, p.127-144, dez. 2006. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556707000044>.

BELVER, Carolina *et al.* Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 46, n. -, p.497-509, jul. 2003.

BOULAMANTI, Aikaterini; PHILIPPOPOULOS, Constantine. Photocatalytic degradation of C5–C7 alkanes in the gas–phase. **Atmospheric Environment**, Elsevier, v. 43, n. , p.3168-3174, 2009.

COLÓN, G. *et al.* Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO2. Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical, Elsevier, n. , p.14-18, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO (CETESB) -Histórico Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/52-Hist%C3%B3rico. Acesso em: 05 nov. 2012

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

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

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;

FREIRE de MELLO, L; HOGAN, D J. População, consumo e meio ambiente. In: HOGAN, D J. (org). **Dinâmica populacional e mudança ambiental: cenários para o desenvolvimento brasileiro**. Campinas: NEPO UNICAMP, 2007

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.

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.

FOX, Marye Anne; DULAY, Maria T.. Heterogeneous photocatalysis: Review. **Chemical Reviews,** American Chemical Society, v. 93, n. 1, p.341-357, 1993. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00017a016>.

GARDNER, G; ASSADOURIAN. E; SARIN, R. O estado do consumo hoje. In: Worldwatch Institute. **Estado do Mundo, 2004**: estado do consumo e o consumo sustentável. Salvador: UMA Ed. 2004: 3 – 24.

GELLER, H S. **Revolução Energética. Políticas para um futuro sustentável**. Rio de Janeiro: RELUME DUMARÁ, 2003: Cap 1

GOLDENBERG, J. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. São Paulo: USP, 2003

GREENPEACE. **Revolução Energética - Perspectivas para uma energia global sustentável**. Fev/2007: 58 – 71

GUIMARÃES, R. Modernidad, medio ambiente y ética: um nuevo paradigma de desarrollo. Ambiente & Sociedade, ano 1, nº 2, 1º semestre de 1998

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.

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**. Elsevier, p. 391-396. abr. 2007.

INSTUTUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – site oficial: <u>http://www.ibama.gov.br/acesso-a-informacao/historico acesso em 04/06/2013</u>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy, França, 2013

KHAN, Faisal I.; GHOSHAL, Aloke Kr. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Jornal of Loss Prevention In The Process Industrie**, Elsevier, n. 13, p.527-545, 2000.

KITANO, Sho; HASHIMOTO, Keiji; KOMINAMI, Hiroshi. Photocatalytic mineralization of volatile organic compounds over commercial titanium(IV) oxide modified with rhodium(III) ion under visible light irradiation and correlation between physical properties and photocatalytic activity. **Catalysis Today,** Elsevier, v. 164, n. -, p.404-409, nov. 2010.

KOZLOVA, Ekaterina A. *et al.* Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO2 photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. **Catalysis Communications,** Elsevier, v.12, p.597-601, Dec. 2010. Disponível em: <u>http://www.sciencedirect.com/science/journal/15667367</u>

LEE, S.K.; MILLS, A.. Platinum and Palladium in Semiconductor Photocatalytic Systems. **Platinum Metals Review,** Johnson Matthey, v. 47, n. 2, p.61-71, abr. 2003.

LITTER, Marta *et al.* Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems: Review. **Applied Catalysis B: Environmental**. Elsevier, p. 89-114. jun. 1999.

MELO JR, Maurício Alves *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, Campinas, v. 35, n. 9, p.1872-1878, 2012.

Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n9/v35n9a30.pdf>. Acesso em: 30 maio 2013.

NALDONI, Alberto et al. Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier, (130-131), 239, 2013

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

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 RAIOL, Giselle Maria de Oliveira. **Avaliação da influência de aditivos Fe, Zn e Sn sobre o desempenho do catalisador de Pt/TiO2 na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila.** 2001. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

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

SAHA, Naresh C; TOMPKINS, Harland G. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study. **Journal Of Applied Physics**, Elsevier, v. 72, n. 7, p.3072-3079, jun. 1992.

SANO, T *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO2 with photodeposited metals and metal oxides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Elsevier, p. 93-98. abr. 2003.

SAWIN, J L. Escolhendo Melhor a Energia In: Worldwatch Institute. **Estado do Mundo, 2004**: estado do consumo e o consumo sustentável. Salvador: UMA Ed., 2004: 27 – 51

SCHIRMER, Waldir Nagel. Tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) em refinarias de petróleo – principais tecnologias. In: SEMANA DE ESTUDOS EM ENGENHARIA AMBIENTAL, 6., 2008, Campus Irati, Unicentro, 2008. p. 1-15.

SIEMON, U. *et al.* Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO2 and Pt/TiO2. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**. Elsevier, p. 247-255. set. 2001.

SILVESTRE-ALBERO, J. *et al.* Influence of Zn on the characteristics and catalytic behavior of TiO2-supported Pt catalysts. **Journal Of Catalysis.** Elsevier, p. 179-190. jan. 2004.

TEIXEIRA, Claudia Poli de Almeida; JARDIM, Wilson. **Caderno Temático:** Processos Oxidativos Avançados. Campinas: Laboratório de Química Ambiental - Unicamp, 2004. 83 p.

THAMAPHAT, Kheamrutai; LIMSUWAN, Pichet; NGOTAWORNCHAI, Boonlaer. Phase Characterization of TiO2 Powder by XRD and TEM. **Kasetsart Journal**, Bangkok, n. 42, p.357-361, 2008.

TOMÁS, S.a. *et al.* Optical and morphological characterization of photocatalytic TiO2 thin films doped with silver. **Thin Solid Films,** Elsevier, v. 518, n. 4, p.1337-1340, dez. 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009007494

TRAN, Hoang *et al.* Clarifying the role of silver deposits on titania for the photocatalytic mineralisation of organic compounds. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry,** Elsevier, v. 183, n. 1, p.41-52, mar. 2006.

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – site acesso em 04/06/2013 http://www.epa.gov/iaq/voc2.html#content

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, 1999.

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.

TAUSTER, S. J., FUNG, S. C., and GARTEN, R. L., Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO2 J. **Amer. Chem. Soc**. 100 (1), p. 170-175, Jan, 1978.

TEOH, W. Y. *et al.* Inter-relationship between Pt oxidation states on TiO2 and the photocatalytic mineralisation of organic matters. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 251, p.271-280, 2007.

TEOH, Weyyang *et al.* Direct (one-step) synthesis of TiO2 and Pt/TiO2 nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose. **Chemical Engineering Science.** Elsevier, p. 5852-5861. maio 2005

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

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.