



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

URSULA LUANA ROCHETTO

***Degradação de compostos orgânicos voláteis
em fase gasosa por fotocatalise heterogênea
com TiO_2/UV***

Orientador/Supervisor: Prof. Dr. Edson Tomaz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos.

Campinas - São Paulo

Junho / 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

R587d Rochetto, Ursula Luana
Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase
gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV /
Ursula Luana Rochetto. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Edson Tomaz.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fotocatálise. 2. Ar - Poluição. 3. Dióxido de
titânio. I. Tomaz, Edson. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Degradation of volatile organic compounds in gas phase
by heterogeneous photocatalysis with TiO_2/UV

Palavras-chave em Inglês: Photocatalysis, Ar - Pollution, Titanic oxide

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

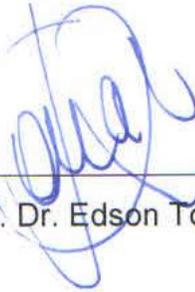
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: José Ermírio Ferreira de Moraes , José Roberto
Guimarães

Data da defesa: 14-06-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ursula Luana Rochetto e aprovada em 14 de Junho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edson Tomaz

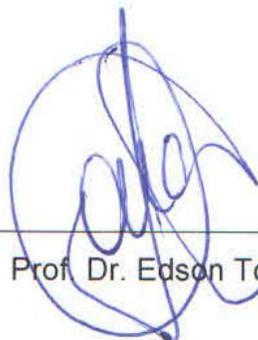


Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada por Ursula Luana Rochetto e aprovada pela banca examinadora em 14 de Junho de 2012.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a vertical stroke, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Edson Tomaz

*Dedico este trabalho ao meu querido Deus,
principal fonte de inspiração, esperança e amor.*

Agradecimentos

Ser grato é uma característica que está ligada não só ao caráter de cada ser humano, mas também ao quanto cada um de nós entende que tem sido agraciado por Deus. De minha parte me considero uma pessoa muito abençoada, bem acima de todo e qualquer merecimento que eu possa de alguma forma ter conquistado por virtude própria. Meu Deus, a quem posso chamar com intimidade de “amigo” tem sido infinitamente bom e fiel em me acompanhar a cada passo que dou em minha vida, me fazendo cumprir os propósitos para os quais me criou.

Gostaria de agradecer sinceramente às muitas pessoas que o Senhor colocou em meu caminho com o propósito de direta ou indiretamente me ajudarem a desenvolver este trabalho. Agradeço em especial:

Aos meus pais Célia Maria Pagani Rochetto e Eliézer Claret Rochetto, que sempre me supriram com amor, força e incentivo, por serem exemplo de pessoas de bem e meu refúgio nos momentos de incerteza.

Aos meus familiares e amigos queridos que mesmo algumas vezes distantes estiveram presentes em lembranças, orações, conselhos e carinho, em especial Tia Gina, a colombiana Diana, Mariângela e família, Pr. Nelson e a toda a família IEQ, Flavinha, Izabel, Elisângela, e meus super irmãos Gustavo e Daniel.

Ao professor Edson Tomaz pelos ensinamentos transmitidos, pelo apoio, incentivo, compreensão, e orientação dedicados no decorrer destes meses de trabalho. Enfatizo seu grande valor como profissional e também como amigo.

Aos demais professores, funcionários e colaboradores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo apoio técnico e assistência prestada, em especial a professora Ana Cláudia Tresmondi por sua dedicação e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais pelas valiosas contribuições e discussões sobre o trabalho, além dos bons momentos de convívio desfrutados juntos.

À Unicamp, instituição de tamanho renome que por dez anos foi minha segunda casa, por todas as oportunidades proporcionadas no ambiente acadêmico. Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

“... que os seus corações sejam consolados, e estejam unidos em amor, e enriquecidos da plenitude da inteligência, para conhecimento do mistério de Deus e Pai, e de Cristo, em quem estão escondidos todos os tesouros da sabedoria e da ciência.”

Colossenses 2:2-3

Resumo

O estudo de técnicas eficazes e economicamente viáveis para o tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) tem recebido maior importância nas pesquisas ambientais. Neste trabalho apresenta-se a fotocatalise heterogênea em fase gasosa para a degradação de o-xileno, n-hexano, n-octano, n-decano, metilciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano. O sistema experimental compunha-se de um reator anular pistonado de titânio contendo um cilindro de quartzo com uma lâmpada UV de 100 W centralizada a 1,7 cm das paredes de quartzo. Um filme de dióxido de titânio (TiO₂) foi imobilizado nas paredes internas do reator e utilizado como catalisador. Todas as medições foram realizadas depois que uma condição de estado estacionário foi alcançada e o monitoramento foi feito na entrada e na saída do sistema. As taxas de conversão foram estudadas em uma ampla faixa de tempos de residência obtendo-se conversão de 90% ou acima para tempos de residência a partir de 20 segundos. Durante a realização dos experimentos a temperatura da parede do reator foi monitorada e permaneceu entre 52 e 62 °C, sua influência nas taxas de degradação foi desprezível, uma vez que um experimento realizado com reator encamisado a 15 °C não alterou os resultados obtidos. O efeito da umidade relativa também foi avaliado obtendo-se uma faixa ideal de trabalho de 10 a 80%, com brusco decaimento da conversão para valores fora desta faixa. Ao variar a concentração inicial do COV entre 60 e 110 ppmv as curvas de degradação não sofreram alterações. Foi observada perda de atividade catalítica apenas para o-xileno após 30 minutos de reação sendo o catalisador reativado com solução de peróxido de hidrogênio, iluminação UV e reaplicação da camada catalítica. A cinética estudada sugere uma taxa de reação de primeira ordem e devido às baixas concentrações dos compostos utilizadas, o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood também foi aplicável. A fotocatalise heterogênea em fase gasosa demonstrou ser um processo eficaz na degradação dos COV testados, obtendo-se altas conversões para os sistemas otimizados.

Palavras-chave: Compostos orgânicos voláteis (COV), fotocatalise heterogênea, fase gasosa, poluição, degradação.

Abstract

The study of effective and economically viable techniques on the treatment of volatile organic compounds (VOC) has being highlighted as an important parameter on the environmental research. In this work we present an overview over the heterogeneous photocatalysis performed in gas phase towards the degradation of o-xylene, n-hexane, n-octane, n-decane, methylcyclohexane and 2,2,4-trimethylpentane. The experimental set-up was composed by a titanium plug flow reactor vessel containing a quartz tube with a 100 W UV lamp placed at center position from 1.7 cm to the quartz wall. A titanium dioxide (TiO₂) film was immobilized on the internal walls of the reactor and used as catalyst. All measurements were taken after a steady state condition has been reached and evaluated at the inlet and outlet of the system. The conversion rates were studied in a wide range of residence times yielding to a 90% or above conversion as from 20 seconds of residence time. During the experiments the temperature of the reactor's wall was monitored and remained between 52 and 62 °C. The temperature influence over the degradation rates was negligible once a control experiment performed at 15 °C did not modify the outgoing results. The humidity effect was also evaluated showing an ideal working range of 10 - 80% with abrupt conversion decay outside the range. By varying the initial concentration between 60 and 110 ppmv the VOC degradation curves remained unchanged. Loss over the catalytic activity was only observed for o-xylene after 30 minutes of reaction, the catalyst was reactivated with a solution of hydrogen peroxide and UV light followed by redeposition of the catalytic layer. The kinetic study suggests a first order reaction rate and due to the low concentrations of compounds used the Langmuir-Hinshelwood adsorption model was also applicable. The heterogeneous photocatalysis in gas phase was proved to be an effective process for the degradation of the VOC tested yielding to high conversion values for the optimized systems.

Keywords: Volatile organic compounds (VOC), heterogeneous photocatalysis, gas phase, pollution, degradation.

Sumário

Páginas preliminares

| | |
|--|-----------|
| Página de Rosto | i |
| Ficha Catalográfica | ii |
| Folha de Aprovação | iii |
| Folha de Versão Final | v |
| Dedicatória | vii |
| Agradecimentos | ix |
| Epígrafe..... | xi |
| Resumo | xiii |
| Abstract | xv |
| Sumário | xvii |
| Lista de Figuras, Quadros e Tabelas | xx |
| Terminologia..... | xxiii |
| | |
| Capítulo 1 – Introdução | 01 |
| | |
| 1.1. Introdução | 03 |
| 1.2. Objetivos | 05 |
| | |
| Capítulo 2 – Revisão da Literatura | 07 |
| | |
| 2.1. Poluição Atmosférica | 09 |
| 2.2. Compostos Orgânicos Voláteis | 11 |
| 2.2.1. Principais Fontes Geradoras | 13 |
| 2.2.2. Danos e Prejuízos Causados | 16 |
| 2.2.3. Tecnologias Usuais para Tratamento de COV | 17 |
| 2.2.4. Processos Oxidativos Avançados | 19 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3. Fotocatálise Heterogênea | 20 |
| 2.3.1. Catalisadores Convencionais | 23 |
| 2.3.2. Dióxido de Titânio | 24 |
| 2.3.3. Adição de Metais | 26 |
| 2.3.4. Radiação UV | 26 |
| 2.3.5. Reações Redox | 27 |
| 2.4. Influência de Variáveis de Processo | 29 |
| 2.4.1. Oxigênio | 29 |
| 2.4.2. Umidade | 30 |
| 2.4.3. Temperatura | 31 |
| 2.4.4. Concentração Inicial do COV..... | 31 |
| 2.4.5. Transferência de Massa | 32 |
| 2.4.6. Atividade Fotocatalítica | 33 |
| 2.4.7. Subprodutos da Reação | 34 |
| 2.4.8. Tempo de Residência | 34 |
| | |
| Capítulo 3 – Material e Métodos | 35 |
| | |
| 3.1. Sistema Experimental | 37 |
| 3.1.1. Preparação dos COV | 37 |
| 3.1.2. Impregnação do Catalisador | 39 |
| 3.1.3. Fonte de Irradiação | 39 |
| 3.1.4. Fotorreator | 40 |
| 3.1.5. Análise de Hidrocarbonetos Totais | 42 |
| 3.1.6. Medidas de Umidade | 43 |
| 3.1.7. Controle de Temperatura | 44 |
| 3.1.8. Montagem Experimental | 46 |
| 3.2. Experimentos Realizados | 48 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 4 – Resultados e Discussões | 51 |
| 4.1. Estudo da Transferência de Massa | 53 |
| 4.2. Influência da Umidade | 54 |
| 4.3. Concentração Inicial | 57 |
| 4.4. Desativação Catalítica | 58 |
| 4.5. Ajuste de Modelos Cinéticos | 60 |
| 4.5.1. Modelo Cinético de Primeira Ordem | 60 |
| 4.5.2. Modelo Cinético de Segunda Ordem | 67 |
| 4.5.3. Influência da Temperatura | 71 |
| 4.5.4. Modelo de Adsorção de Langmuir-Hinshelwood (LH) | 77 |
| 4.6. Comparação entre os COV estudados | 82 |
| | |
| Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos | 85 |
| 5.1. Conclusões | 87 |
| 5.2. Sugestões para Próximos Trabalhos | 89 |
| | |
| Capítulo 6 – Referências Bibliográficas | 91 |
| | |
| Anexos | 101 |
| Carta psicrométrica para Campinas – SP | 103 |

Lista de Figuras, Quadros e Tabelas

| | |
|---|----|
| Quadro 1.1: Classificação de poluentes atmosféricos | 04 |
| Tabela 2.1: Composição atmosférica em base seca | 09 |
| Quadro 1.2: Exemplos de COV e suas aplicações | 12 |
| Figura 2.1: Esquema da fotocatalise heterogênea | 21 |
| Figura 2.2: Estruturas cristalinas do TiO ₂ | 24 |
| Figura 2.3: Espectro eletromagnético | 26 |
| Quadro 2.1: Bandas de emissão UV | 27 |
| Figura 3.1: Desenho do reator | 41 |
| Figura 3.2: Esquema experimental | 47 |
| Figura 4.1: Conversão de fotodegradação de n-octano em função da umidade relativa, $\tau = 23$ s, $C_0 = 108$ ppmv, $T = 56$ °C | 55 |
| Figura 4.2: Conversão de fotodegradação de n-octano em função da concentração de entrada, $\tau = 24$ s, $\phi = 40\%$, $T = 54$ °C | 57 |
| Figura 4.3: Conversão de fotodegradação de o-xileno em função do tempo de residência, $C_0 = 101$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 56$ °C | 58 |
| Figura 4.4: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 56$ °C | 62 |
| Tabela 4.1: Dados experimentais utilizados e dados obtidos pelos ajustes do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de COV | 63 |
| Figura 4.5: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 52$ °C | 64 |
| Figura 4.6: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-hexano, $C_0 = 94$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 60$ °C | 64 |
| Figura 4.7: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de metilciclohexano, $C_0 = 120$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 59$ °C | 65 |
| Figura 4.8: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 58$ °C | 65 |
| Tabela 4.2: Dados obtidos pelos ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.9: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 56$ °C | 68 |
| Figura 4.10: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 52$ °C | 69 |
| Figura 4.11: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de n-hexano, $C_0 = 94$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 60$ °C | 70 |
| Figura 4.12: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de metilciclohexano, $C_0 = 120$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 59$ °C | 70 |
| Figura 4.13: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 58$ °C | 71 |
| Figura 4.14: Conversão de fotodegradação de n-octano em função do tempo de residência, $C_0 = 102$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 15$ e 56 °C | 72 |
| Figura 4.15: Conversão de fotodegradação de n-decano em função do tempo de residência, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 15$ e 52 °C | 73 |
| Figura 4.16: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 102$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 15$ e 56 °C | 74 |
| Figura 4.17: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 15$ e 52 °C | 74 |
| Tabela 4.3: Constantes cinéticas de primeira ordem (K') para fotodegradação de n-octano e n-decano | 75 |
| Figura 4.18: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 102$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 15$ e 56 °C | 78 |
| Figura 4.19: Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 15$ e 52 °C | 79 |
| Tabela 4.4: Constantes de velocidade (K) e constantes de adsorção (k) para fotodegradação de n-octano a 15 e 56 °C | 80 |
| Tabela 4.5: Constantes de velocidade (K) e constantes de adsorção (k) para fotodegradação de n-decano a 15 e 52 °C | 80 |
| Tabela 4.6: Dados do modelo cinético de primeira ordem para COV testados | 82 |
| Figura 4.20: Conversão em função do tempo de residência para fotodegradação dos COV testados | 83 |

Terminologia

Letras Latinas

a = área

A = constante pré-exponencial

b = coeficiente linear

C = concentração

d = diâmetro

dC = elemento diferencial de concentração

dt = elemento diferencial de tempo

dV = elemento diferencial de volume

E = energia

m = massa

M = massa molar

k = constante de adsorção

K = constante da taxa da reação

K' = constante de primeira ordem

K'' = constante de segunda ordem

p = perímetro

P = pressão

Q = vazão

r = taxa de consumo de uma reação

R = constante dos gases ideais

T = temperatura

v = velocidade do fluido

V = volume

X = conversão

Letras Gregas

τ = tempo de residência

ρ = massa específica

μ = viscosidade dinâmica

ϕ = umidade relativa

χ = composto orgânico

Subscritos

₀ = inicial

_a = ativação

_A = substância qualquer

_{ads} = adsorvido

_{amb} = ambiente

_{atm} = atmosférica

_{as} = ar seco

_e = entrada

_{eq} = equivalente

_{ext} = externo

_{hid} = hidráulico

_{int} = interno

_{máx} = máximo

_{mol} = molhado

_s = saída

_{st} = secção transversal

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

A legislação brasileira, por meio da Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938/81, Art.3, III) define poluição como sendo a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Assim, pode-se entender como poluição todo tipo de intervenção antropogênica no meio ambiente que gere efeito negativo em seu equilíbrio, trazendo danos à fauna, flora ou à saúde humana. Sob este aspecto podem ser identificados diversos tipos de poluição que interferem nos aspectos acima, dentre eles poluição sonora, visual, do solo, das águas e do ar, mais comumente chamada de poluição atmosférica.

A poluição atmosférica ocorre a partir da emissão direta ou indireta de gases, partículas sólidas, líquidos em suspensão ou materiais biológicos que são lançados na atmosfera e a alteram de forma adversa. Este tipo de poluição pode dar origem a fenômenos globais como, por exemplo, o efeito estufa, a degradação da camada de ozônio e outras alterações climáticas, bem como, pode gerar problemas regionais, como a degradação da qualidade do ar e danos aos seres vivos. O rápido e desordenado crescimento populacional, aliado ao desenvolvimento industrial potencializado no período pós Revolução Industrial são os dois principais fatores que contribuíram para um aumento significativo da poluição atmosférica nas últimas décadas (Albuquerque, 2007).

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010) o nível de poluição atmosférica é dado pela quantidade de poluentes presentes no ar, que podem ser classificados de acordo com o apresentado no Quadro 1.1.

Quadro 1.1: Classificação de poluentes atmosféricos

| Compostos de Enxofre | Compostos de Nitrogênio | Compostos Orgânicos | Monóxido de Carbono | Compostos Halogenados | Material Particulado | Ozônio |
|--|---|---|---------------------|------------------------------|--|--|
| SO ₂ , SO ₃ , sulfatos, compostos de enxofre reduzido: H ₂ S, CS ₂ , mercaptanas, etc. | NO, NO ₂ , NH ₃ , HNO ₃ , nitratos | hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos | CO | HCl, HF, cloretos, fluoretos | mistura de compostos no estado sólido ou líquido | O ₃ , formaldeído acroleína PAN, etc. |

(Fonte: CETESB, 2010)

Dentre os poluentes citados acima, os compostos orgânicos voláteis, também conhecidos como COV (ou VOC do inglês *Organic Volatile Compounds*) são de especial preocupação, pois em presença de luz sofrem reações fotoquímicas que formam o ozônio troposférico e o chamado *smog* fotoquímico, termo empregado para descrever a névoa de contaminantes resultante da combinação de fumaça (*smoke*) com neblina (*fog*) (Albuquerque, 2007).

Além dos danos indiretos causados pelas reações atmosféricas, os COV também podem afetar diretamente a saúde humana, já que a maioria destes compostos é tóxica e muitos são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos (Thomson et. al., 1985).

Uma definição rigorosa de COV refere-se a compostos que estão presentes na atmosfera em estado gasoso, embora sejam líquidos ou sólidos sob condições ambientais de temperatura e pressão (Seinfeld e Pandis, 1998).

Um vasto número de compostos de diferentes famílias químicas são classificados como COV, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos, compostos halogenados, nitrogenados, oxigenados, mercaptanas, entre outros. Eles estão presentes em quantidades consideráveis na atmosfera, principalmente em grandes centros urbanos e nas áreas industriais (Albuquerque, 2007; Seinfeld e Pandis, 1998).

Diante disso se faz necessária a criação de técnicas eficazes no controle da emissão de COV para a atmosfera. Nos últimos anos, diversas dessas técnicas tem surgido e sido aprimoradas. Algumas são técnicas apenas de contenção de poluentes, e tem por objetivo transferir os compostos da fase gasosa para a fase líquida ou sólida, como por exemplo, condensação, absorção e adsorção. Nestes casos, a exigência de um tratamento posterior para eliminar o poluente da fase

receptora é uma desvantagem. Outras técnicas, chamadas de destrutivas, degradam os poluentes em compostos menos nocivos (geralmente gás carbônico e água) como, por exemplo, incineração térmica, tratamento biológico e processos de oxidação (Mycock, Mckenna e Theodore, 1995).

A fotocatalise heterogênea é classificada como um destes processos oxidativos avançados, e tem sido muito estudada em casos de degradação de poluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos e gasosos (Alberici, 1996; Alberici e Jardim, 1997; Bispo Jr., 2005; Peral e Ollis, 1992).

1.2. Objetivos

Neste trabalho é proposto um estudo do processo de degradação de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatalise heterogênea. Os experimentos realizados em laboratório permitirão a análise de importantes variáveis envolvidas utilizando-se hidrocarbonetos com diferentes números de carbono e estruturas químicas.

Como objetivos específicos podem ser considerados:

- Montagem e caracterização do esquema experimental em laboratório;
- Recobrimento do reator com dióxido de titânio;
- Análise da viabilidade da aplicação do processo de degradação fotocatalítica aos COV selecionados;
- Análise de umidade e concentração inicial como fatores de dependência e investigação de suas variações nos resultados obtidos;
- Obtenção das condições ótimas para completa mineralização dos COV escolhidos;
- Estudo da influência da temperatura na fotodegradação;
- Estudo do comportamento cinético do reator.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Poluição Atmosférica

Atmosfera é o nome dado para a massa gasosa que circunda a Terra chegando a aproximadamente 800 km de altitude a partir da superfície do planeta. Entretanto, sabendo-se que a densidade atmosférica diminui com o aumento de altitude, observa-se que mais de 99% da massa da atmosfera se encontra há menos de 40 km da superfície da Terra (Hodges, 1977). Calcula-se que a massa total da atmosfera seja em torno de $5,15 \times 10^{15}$ toneladas, valor este que, apesar de ser um número brutal em sua dimensão, corresponde a apenas um milionésimo da massa total da Terra (Vesilind, 1979).

Com isso, pode-se concluir que a atmosfera é comparável a uma fina camada protetora ao redor de nosso planeta, e que mudanças bruscas em suas características podem influenciar intensamente nas variáveis ambientais e conseqüentemente nas condições necessárias para se garantir a vida na Terra.

Na Tabela 2.1 é mostrada a composição da atmosfera (em base seca) ao nível do mar, que consiste em aproximadamente 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio e 1% de argônio e outros gases existentes em menor quantidade, chamados de gases traços (Seinfeld e Pandis, 1998).

Tabela 2.1: Composição atmosférica em base seca

| Substância | Concentração (ppm) |
|-----------------------|---------------------------|
| Nitrogênio | 780.900 |
| Oxigênio | 209.400 |
| Argônio | 9.300 |
| Dióxido de Carbono | 315 |
| Neônio | 18 |
| Hélio | 5,2 |
| Metano | 2,3 |
| Kriptônio | 0,5 |
| Hidrogênio | 0,5 |
| Xenônio | 0,08 |
| Dióxido de Nitrogênio | 0,02 |
| Ozônio | 0,01-0,04 |

(Fonte: Seinfeld e Pandis, 1998)

Os gases traços apesar de estarem presentes em pequeníssimas quantidades na atmosfera são os principais responsáveis pelas reações químicas que nela ocorrem e, portanto, determinam muitas de suas características. Os poluentes atmosféricos estão entre os gases traços, por isso são de especial importância e atenção.

A liberação de poluentes para a atmosfera é oriunda de dois tipos de fontes: biogênica ou antropogênica. As fontes biogênicas são resultantes de eventos naturais como, por exemplo, erupções vulcânicas, queimadas naturais, tempestades de areia, dispersão de pólen, maresia, e até mesmo gases de decomposição de matéria orgânica. As fontes antropogênicas são causadas por atividades humanas tais como queima de combustíveis fósseis, extração de minérios, manufatura de produtos, queima de resíduos sólidos e a grande maioria dos demais processos industriais (Vesilind, 1979).

Entende-se por poluente atmosférico qualquer substância que lançada no ar, pela sua concentração, altere as condições da atmosfera de forma prejudicial à saúde humana, à fauna, à flora ou aos materiais. Segundo este conceito, os poluentes atmosféricos podem ser divididos em primários e secundários. Os primários são emitidos por fontes diretas, por exemplo, dióxido de nitrogênio, compostos de enxofre e material particulado. Os secundários são formados na atmosfera a partir de reações químicas entre compostos precursores, alguns exemplos são o ozônio troposférico, o ácido sulfúrico e aldeídos (CETESB, 2010).

A poluição atmosférica é em grande parte consequência da ação antropogênica no meio ambiente. Grandes centros urbanos têm apresentado graves problemas de poluição do ar. Controles para este tipo de poluição têm sido impostos tanto devido aos seus perigos a saúde humana bem como visando à proteção da fauna, flora e dos ecossistemas em geral. Estes controles se baseiam no atendimento legal a padrões de emissão (limites máximos para emissão de compostos específicos) ou a padrões de qualidade do ar (limites máximos de concentração de poluentes permitidos para o ar ambiente) (Tresmondi, 2003).

A atmosfera terrestre pode dispersar grande parte dos contaminantes dependendo da variação de diversos fatores como temperatura, velocidade e

direção dos ventos, pressão, altura de mistura, topografia local e outros fenômenos climatológicos e geográficos. O estudo da dispersão de poluentes na atmosfera envolve o desenvolvimento de modelos computadorizados que simulam as reações atmosféricas e o comportamento físico-químico dos contaminantes presentes.

2.2. Compostos Orgânicos Voláteis

A definição rigorosa de COV (compostos orgânicos que tendem a volatilizar na atmosfera, sob condições ambientais de temperatura e pressão, possuindo ponto de ebulição maior ou igual a 100 °C e/ou pressão de vapor maior do que 1 mmHg a 25 °C, segundo Seinfeld e Pandis, 1998) é considerada bastante restritiva e atualmente a maioria dos órgãos internacionais adota definições mais amplas e baseadas nas reações que estes compostos sofrem na atmosfera.

Um exemplo é o USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), que define os COV como sendo “compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do carbono, monóxido de carbono, gás carbônico, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio” (USEPA, 2010).

Os COV são importantes em diferentes ramos industriais, sendo utilizados tanto em processos de produção de materiais quanto na geração de outros produtos químicos. O estudo destes compostos iniciou-se com a descoberta do fenômeno chamado de *smog fotoquímico* (Derwent, 1995) por pesquisadores na cidade de Los Angeles que identificaram a oxidação de hidrocarbonetos em presença de luz solar e óxidos de nitrogênio formando ozônio troposférico e outros oxidantes atmosféricos.

Devido à extensa variedade de compostos classificados como COV, o estudo desta classe de poluentes tem sido enfatizado somente há algumas

décadas, sendo que as principais pesquisas abordam sua influência na atmosfera e a identificação de problemas ambientais causados por COV (Albuquerque, 2007; Derwent, 1995). No Quadro 1.2 são mostrados alguns COV de diferentes famílias químicas, suas fórmulas estruturais e alguns principais usos e aplicações industriais.

Quadro 1.2: Exemplos de COV e suas aplicações

| Família | Composto | Fórmula Química | Emprego Industrial |
|------------------------------|-----------------------|--------------------|---|
| Hidrocarbonetos Parafínicos | Butano | $H_3C(CH_2)_2CH_3$ | Combustível para uso industrial, comercial e doméstico, motores de combustão interna, propulsor de aerossóis, matéria prima para produção de outros químicos. |
| | Isooctano | $CH_3(CH_2)_6CH_3$ | Removedor para tintas, análises espectrofotométricas, escala de octanagem da gasolina. |
| Hidrocarbonetos Saturados | Etileno | $H_2C=CH_2$ | Anestésico, amadurecimento de frutas, obtenção de álcool, monômero do polietileno, síntese de outros químicos. |
| | 1,3-Butadieno | $H_2C=CH-CH=CH_2$ | Monômero para produção de borracha sintética, adesivo de látex, produção de mangueiras, tintas, tubos, revestimentos, peças automotivas, fungicidas, síntese de outros químicos. |
| Hidrocarbonetos Aromáticos | Benzeno | C_6H_6 | Solvente geral, indústria de plásticos, borrachas, lubrificantes, corantes, detergentes, fármacos, explosivos, pesticidas, síntese de outros químicos. |
| | Tolueno | $C_6H_5CH_3$ | Solvente geral, indústria de tintas, corantes, medicamentos, perfumes, explosivos, antidetonante em combustíveis, síntese de outros químicos. |
| | Xileno | $C_6H_4(CH_3)_2$ | Solvente geral, indústria de plásticos, vernizes, tintas, pigmentos, fibras sintéticas, síntese de outros químicos. |
| Hidrocarbonetos Halogenados | Clorometano | H_3CCl | Agente de limpeza, refrigerante, indústria da borracha, solvente para gorduras e óleos, síntese de resinas. |
| | Diclorometano | C_2Cl_4 | Solvente geral, decapante, desengordurante, agente propulsor de aerossóis, indústria alimentícia, agente de expansão de espumas, cola de plásticos termofixos. |
| | Triclorometano | $HCCL_3$ | Solvente para óleos, gorduras, vernizes e borracha, síntese de resinas, agente de limpeza, anestésico. |
| | Tetracloroetileno | H_2CCl_2 | Produtos de limpeza doméstica, borrachas laminadas, solventes, limpeza á seco, polimento de metais, desengraxante automobilístico, anestésico, tinturarias, indústria têxtil. |
| Hidrocarbonetos Nitrogenados | Piridina | H_5C_5N | Solvente para sais minerais anidros, desinfetante, herbicida, intermediário sintético em laboratórios e indústrias, produção de fármacos, indústria de corantes e aromatizantes. |
| | Metilamina | H_3CNH_2 | Síntese de outros químicos, pesticidas, tintas, explosivos. |
| Álcoois | Metanol | H_3COH | Solvente industrial, agente de limpeza, anticongelante para radiadores veiculares, aditivo para aumento de octanagem da gasolina, síntese de fármacos, indústria de plásticos, produção de biodiesel. |
| | Propanol | H_3COH | Solvente na indústria farmacêutica, síntese de resinas e ésteres de celulose, antiséptico. |
| Ésteres | Etanoato de etila | $H_3C(COO)C_2H_5$ | Solvente de colas, vernizes, esmaltes e tintas, extrações, formulações de aromatizantes e essências artificiais de frutas, manufatura de plásticos de nitrocelulose, fármacos, síntese de outros químicos. |
| | Acetato de vinila | $H_3C(COO)CHCH_2$ | Solvente geral, extrações, síntese de outros químicos, precursor de polímero (PVA), indústria de couro, adesivos. |
| Aldeídos | Metanal | $HCHO$ | Agente de esterilização e limpeza, embalsamação e preservação de peças anatômicas e cadáveres, agente preservante de cosméticos, produção de resinas, síntese de outros químicos. |
| | Etanal | H_3CCH_2O | Indústria de perfumaria, manufatura de resinas artificiais, pesticidas e síntese de outros químicos. |
| Éteres | Éter metil-t-butílico | $C_4H_9(O)CH_3$ | Aditivo para aumento de octanagem da gasolina, eluente cromatográfico (HPLC) |
| | Éter etílico | $C_2H_5(O)C_2H_5$ | Solvente de resinas e óleos, preparo de pólvora, indústria de tecidos, anestésico. |
| Cetonas | Propanona | $H_3C(CO)CH_3$ | Solvente geral, removedor de esmaltes, tintas, vernizes e colas, fabricação de explosivos e fármacos, filmes fotográficos, síntese de outros químicos (bisfenol), extração de substâncias de origem animal e vegetal, transporte de acetileno, agente secante e de limpeza. |
| | Butanona | $H_3C(CO)C_2H_5$ | Solvente geral principalmente para tintas, resinas e outros revestimentos, indústria de borracha sintética, processo de fabricação de plásticos, colas, ceras e têxteis, agente de limpeza. |

(Fontes: Alberici, 1996; Crump, 1995; Gomes, Dvorsak e Heil, 2005; The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals, 1996)

Além de serem utilizados como solventes e removedores, os compostos classificados como COV são amplamente empregados na síntese de outros compostos voláteis, sendo importantes para a obtenção da maior parte dos produtos manufaturados da atualidade.

Diferente de outros poluentes cujas fontes são pontuais e facilmente identificáveis, os COV são emitidos por numerosas e diversas fontes, o que torna sua identificação e controle um grande desafio. As principais fontes geradoras de COV, danos e prejuízos causados por eles, e algumas tecnologias para controle serão abordados mais detalhadamente nas próximas subseções.

2.2.1. Principais Fontes Geradoras

Conforme já observado no Quadro 1.2, os COV são liberados para a atmosfera a partir de inúmeras e variadas fontes, o que dificulta o trabalho de inventariar detalhadamente estes compostos. Entretanto, é possível enumerar algumas das fontes que dão origem a estes poluentes, podendo ser elas biogênicas ou antropogênicas.

Como exemplos de fontes biogênicas podem ser citados incêndios florestais naturais, atividades metabólicas da vegetação que liberam determinados hidrocarbonetos e processos de decomposição como, por exemplo, processos anaeróbios em pântanos (Albuquerque, 2007; Derwent, 1995). Os compostos orgânicos voláteis de fontes naturais que são emitidos para a atmosfera podem ser ácidos orgânicos, compostos halogenados, alcenos, parafinas, cetonas, ésteres ou álcoois. Destes, os mais relevantes são o isopreno (C_5H_8) e alguns monoterpenos ($C_{10}H_{16}$) os quais em sua maioria são compostos aromáticos originários de árvores decíduas e coníferas (Derwent, 1995; Hewitt et. al., 1995; Isidorov, Zenkevich e Iofee, 1985).

Dentre as fontes antropogênicas podem ser citadas as emissões de veículos motorizados principalmente devido a combustão incompleta, o uso de solventes industriais e domésticos, emissões fugitivas em equipamentos e

acessórios industriais, operações de carga e descarga de compostos voláteis, refino, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, uso de soluções de tintas e vernizes, pesticidas, decapantes, aerossóis, colas, adesivos, ceras, materiais de construção e muitos outros produtos domésticos como desengordurantes, desinfetantes, mobiliário, copiadoras, impressoras, fluidos de correção, papel autocopiativo e marcadores permanentes (Allen e Blaney, 1985; Hodgson, Daisey e Grot, 1991).

Em grandes centros urbanos as emissões veiculares são a principal fonte de COV para a atmosfera, elas ocorrem devido à combustão incompleta dos hidrocarbonetos presentes no combustível, outro grande problema são os compostos voláteis liberados em emissões evaporativas nos postos de combustível (Grosjean, Miguel e Tavares, 1990; Lora, 2000). Algumas pesquisas tem demonstrado correlações entre a composição dos combustíveis automotivos e a quantidade e tipo de COV liberados para a atmosfera na combustão, porém este assunto ainda necessita de mais investigações para gerar resultados consistentes e indicadores veiculares confiáveis (Albuquerque, 2007).

As atividades industriais também contribuem notoriamente para as emissões de COV. Em ambientes industriais pode-se encontrar liberação de COV nas operações de transporte, estocagem e processamento de compostos químicos voláteis; nas emissões fugitivas por perdas evaporativas em equipamentos, acessórios ou estação de tratamento de efluentes; na queima, carga e descarga de gases ou líquidos voláteis em instalações de produção; ou até mesmo pelo seu uso direto como agentes de limpeza de equipamentos e tubulações. É válido enfatizar toda a cadeia de processamento de petróleo como fonte relevante que libera milhares de toneladas de COV anualmente, dentre as diversas operações de extração, refino, armazenamento e distribuição do petróleo e seus derivados.

Alguns estudos tem demonstrado a presença de COV em altas concentrações em atmosferas de ambientes fechados. As fontes neste caso se devem ao uso de solventes domésticos presentes nos materiais de limpeza, a fumaça de cigarros e a evaporação de substâncias voláteis presentes em

materiais de revestimento como tintas, vernizes, adesivos, impermeabilizantes, colas, entre outros. Materiais de construção, acabamentos, forros e pisos e substâncias usadas em recobrimento de mobílias também já foram identificadas como fontes de COV em ambientes *indoor* (internos) (Crump, 1995; Hodgson, Daisey e Grot, 1991; Salthammer, 1997; Santos, Aquino Neto e Cardoso, 1997).

Em alguns casos a presença de certos contaminantes orgânicos pode ser maior nos ambientes internos do que nos externos. Esta situação é preocupante, já que as pessoas passam a maior parte do seu tempo situadas em ambientes fechados e às vezes com pouca ventilação. Um agravante a este quadro é o fato de que a legislação brasileira apesar de estar atenta à higiene ocupacional no ambiente industrial não se estende para os ambientes não-ocupacionais.

A liberação de COV em ambientes internos como, por exemplo, carros novos e casas recém-construídas é um tema pouco estudado atualmente, porém tem grande importância sobre a saúde humana.

No caso dos carros novos, plásticos, colas e tintas que compõem bancos, painéis e carpetes dos veículos liberam diferentes tipos de COV que são os responsáveis pelo famoso cheiro de carro novo. Segundo o estudo "Compostos Orgânicos Voláteis Dentro de Carros Novos" apresentado pelo químico Stephen Brown e pela especialista em qualidade do ar Min Cheng na 15ª Conferência de Ar Limpo e Ambiente na Austrália, a situação é pior nos seis primeiros meses, e se intensifica quando o carro fica parado sob o sol (Filho, 2004).

No Brasil ainda não existe padrão legislativo de qualidade do ar para COV, entretanto alguns estudos tem sido feitos para identificar e quantificar compostos orgânicos voláteis na atmosfera brasileira, especialmente em grandes centros populacionais e pólos de industrialização ou petroquímicos. Aldeídos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos aromáticos foram encontrados nesses ambientes (Grosjean, Miguel e Tavares, 1990; Montero et. al., 2001; Souza e Carvalho, 1997), sendo de especial atenção entre eles os BTEX (acrônimo formado pelos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno), poluentes perigosos encontrados principalmente no petróleo e seus derivados (Albuquerque, 2007).

2.2.2. Danos e Prejuízos Causados

Os COV acarretam diversos problemas tanto ao meio ambiente quanto aos seres vivos. Um dos principais problemas associado à liberação de COV na atmosfera é a formação do chamado smog fotoquímico, bastante característico em cidades como Londres, Cidade do México e São Paulo. Este fenômeno se dá por meio de reações atmosféricas envolvendo luz solar, COV e compostos de nitrogênio (NOx). Estes componentes uma vez na atmosfera se combinam para formar o ozônio troposférico e muitos outros compostos chamados de oxidantes fotoquímicos que, além de tóxicos aos seres vivos, também estão relacionados à formação de chuva ácida (Tresmondi, 2003). A visualização do smog por meio de uma nuvem de fumaça próxima ao solo se dá quando concomitantemente existe tráfego pesado, fontes de poluição atmosférica, luz solar, ventos calmos e alto grau de umidade na atmosfera. Um exemplo ocorreu em dezembro de 1952 na cidade de Londres, Inglaterra, quando cerca de quatro mil pessoas morreram devido ao smog formado por poluentes aprisionados em uma massa de ar que permaneceu estagnada sobre a cidade devido à inversão térmica nas proximidades do solo (Baird, 2002).

Alguns COV, em especial os conhecidos clorofluorcarbonos (CFC), possuem uma alta capacidade de reter o calor na atmosfera, capacidade esta em torno de 20 a 30 vezes maior que a do gás carbônico, contribuindo para o conhecido efeito estufa. Os CFC devido a sua baixa reatividade conseguem chegar até a estratosfera onde recebem radiação ultravioleta (UV) direta e liberam átomos de cloro que reagem com o ozônio estratosférico gerando oxigênio molecular e, portanto, destruindo a camada de ozônio (Pontin e Massaro, 1993). Muitos destes compostos demoram até 80 anos para serem totalmente transformados na atmosfera, degradando a camada de ozônio durante todo este tempo de vida (Alberici, 1996).

Além dos danos indiretos causados pelas reações atmosféricas, os COV também podem afetar diretamente a saúde humana, já que a maioria destes compostos é tóxica e muitos são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos

(Thomson et. al., 1985). Devido a esta alta toxicidade muitos COV também são prejudiciais aos animais e plantas além de serem altamente corrosivos aos materiais. Uma vez lançados na atmosfera alguns são cumulativos e, portanto persistentes por longo período no meio ambiente. Alguns exemplos de danos à saúde humana são: irritações nos olhos, nariz, garganta, mucosas e pele, quadros de intoxicação, dificuldades de respiração, alergias, vômitos, náuseas, vertigens, envelhecimento precoce de tecidos, complicações hepáticas, hematológicas, neurológicas e renais. Casos mais graves envolvendo altas concentrações e exposição por longos períodos podem gerar vários tipos de câncer ou mutações (Thomson et. al., 1985; Chivian, Mccally e Hu, 1994; Crump, 1995; Lora, 2000).

2.2.3. Tecnologias Usuais para Tratamento de COV

Considerando-se o exposto acima a respeito dos danos e prejuízos causados pelos COV, faz-se necessária a quantificação e redução dos COV emitidos para a atmosfera. Existem diversos métodos de estimar as emissões de poluentes gasosos, entre eles: balanço de massa, cálculo de fatores de emissões, amostragem de chaminés; modelagem de estimativa de emissões (com a utilização de softwares especiais). Entretanto, depois de realizado um estudo detalhado que calcule qualitativa e quantitativamente a emissão dos poluentes, é preciso buscar métodos eficazes para tratamento destes compostos.

Nos últimos anos diversos desses métodos tem surgido e sido aprimorados. Um olhar abrangente nos mostra que não existe uma tecnologia perfeitamente apropriada para todas as situações, a escolha de uma estratégia para recuperação e reuso ou destruição de COV é sempre uma seleção do método mais adequado e com melhor relação custo-benefício. Esta seleção depende de fatores como a natureza química dos poluentes, os níveis de concentração e as condições de temperatura, pressão e vazão existentes, além de estar ligada ao que se deseja em termos de eficiência, disponibilidade de utilidades e ao capital de investimento disponível.

As tecnologias convencionais para tratamento de atmosferas contaminadas por COV podem ser classificadas em dois tipos: não destrutivas e destrutivas.

As não destrutivas referem-se a processos que visam apenas transferir os compostos poluentes gasosos para outra fase (líquida ou sólida). Como exemplos podem ser citadas as técnicas de: condensação, na qual os compostos são coletados a uma temperatura abaixo do seu ponto de ebulição, passando-os para a fase líquida; absorção, na qual água, óleos minerais ou outros líquidos atuam absorvendo os COV (esta técnica é utilizada largamente em indústrias químicas e de petróleo); adsorção, muito utilizada com carvão ativado e argilas para adsorver os poluentes tirando-os da fase gasosa; e separação por membrana seletiva, na qual os compostos orgânicos são separados da corrente gasosa ao passarem por um filtro de membrana semipermeável. A grande desvantagem das técnicas não destrutivas é que, por basearem-se apenas na transferência de fase dos poluentes, elas necessitam ainda de uma segunda etapa para descartar o material residual (Mycock, Mckenna e Theodore, 1995).

Por outro lado, os processos destrutivos promovem a degradação completa ou oxidação total dos COV. São exemplos de técnicas destrutivas: tratamento biológico, com biofiltros que utilizam microorganismos para degradação dos compostos orgânicos; incineração térmica ou catalítica, que emprega altas temperaturas para destruição dos compostos (sendo que na incineração catalítica os gastos energéticos são reduzidos devido à presença do catalisador que facilita a combustão); processos oxidativos avançados (POA), que utilizam espécies químicas intermediárias altamente reativas para atuarem como oxidantes químicos. Ainda tratando-se de compostos poluentes na fase gasosa pode-se classificar os processos oxidativos avançados em dois tipos: homogêneos (quando utilizam ozônio ou peróxido de hidrogênio em fase gasosa) e heterogêneos (quando utilizam catalisadores em fase diferente do composto a ser degradado, em geral na fase sólida) (Mycock, Mckenna e Theodore, 1995).

2.2.4. Processos Oxidativos Avançados

A oxidação química utiliza agentes reativos para remover elétrons de uma substância, aumentando assim o seu estado de oxidação. As reações envolvendo estes agentes oxidativos em geral são termodinamicamente espontâneas, porém cineticamente lentas. Os processos oxidativos avançados (POA) utilizam agentes oxidantes altamente reativos para desencadear as reações de oxidação convertendo poluentes em espécies como gás carbônico e água. Esses agentes possuem elevados potenciais de oxidação, como por exemplo, flúor (F_2), ozônio (O_3), cloro (Cl_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), alguns radicais como hidroperoxila ($HO_2\cdot$), superóxido ($O_2\cdot^-$) e o mais utilizado o radical hidroxila ($\cdot OH$) (Baroni, 2010).

Os POA podem ser classificados em dois tipos: fotoquímicos e não fotoquímicos. Os fotoquímicos utilizam uma fonte luminosa para principiar a reação e podem ser heterogêneos se empregam catalisadores sólidos ou homogêneos nas demais situações. Os não fotoquímicos não empregam fonte luminosa, porém contam com técnicas adicionais como ozonização, raios gamas, feixe de elétrons, entre outros (Baroni, 2010).

A adição de iluminação (UV, por exemplo) e dos agentes catalisadores possibilita um aumento considerável na velocidade das reações de oxidação dos compostos orgânicos, chegando a velocidades 10^6 vezes maiores do que nos processos de oxidação química simples (Jardim, 1996).

Com relação a outros tipos de técnicas para remoção de COV, os POA apresentam diversas vantagens como o fato de permitir o uso de grande variedade de oxidantes, condições operacionais e sistemas flexíveis. Além disso, são considerados tecnologias “limpas” pois conseguem em muitos casos realizar a completa mineralização com transformação dos poluentes em substâncias não tóxicas, ou menos tóxicas e com possibilidade de tratamento (Suri et. al., 1993). Porém, como desvantagem está a dificuldade de aplicação em larga escala devido ao alto custo de reagentes e custos operacionais adicionais envolvendo fontes de energia como radiação UV (Gabardo Filho, 2005). Um desses POA que tem sido bastante investigado no tratamento de COV é a fotocatalise heterogênea.

2.3. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que tem sido muito estudado nas últimas décadas, mostrando-se bastante eficaz em casos de degradação de poluentes orgânicos, desinfecção de atmosferas confinadas, desodorização de ambientes e destruição de microorganismos (Alberici, 1996; Canela, 1999; Sánchez et. al., 2001; Paschoalino, 2006; Wutke, 2006).

A teoria desta metodologia envolve um material semicondutor que deve receber energia de fótons provenientes de irradiação luminosa. Esta energia, sendo maior do que a energia de *band-gap* do material fará com que os elétrons passem da banda de valência para a banda de condução. Quando um elétron (e^-) sai, ele deixa em seu lugar uma lacuna positiva (h^+) e assim são formados diversos desses pares e^-/h^+ . Essas espécies podem se recombinar internamente ou podem migrar para a superfície do catalisador onde reagem com as espécies adsorvidas e iniciam as reações de redução e oxidação (Dibble e Raupp, 1990).

A eficiência destas reações de oxi-redução está diretamente ligada à velocidade de recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Sendo este processo de recombinação muito rápido (da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} segundos) a transferência dos elétrons na superfície do material semicondutor só é cineticamente competitiva se existirem espécies doadoras ou receptoras de elétrons pré-adsorvidas na interface antes da fotólise ocorrer. Assim a adsorção prévia pode ser considerada como um pré-requisito para a ocorrência das reações de fotocatalise. A oxidação dos COV pode ocorrer, portanto a partir da transferência direta de elétrons do composto adsorvido ou por meio da transferência de elétrons de outro composto, íon ou radical como, por exemplo, água, oxigênio dissolvido ou íons metálicos (Fox e Dulay, 1993; Nogueira, 1995; Alberici, 1996; Rosa, 1998).

Na Figura 2.1 é mostrado um esquema deste processo de excitação do elétron ocorrendo em uma suposta partícula esférica de material semicondutor e as possíveis vias de decaimento do par (e^-/h^+) fotogerado.

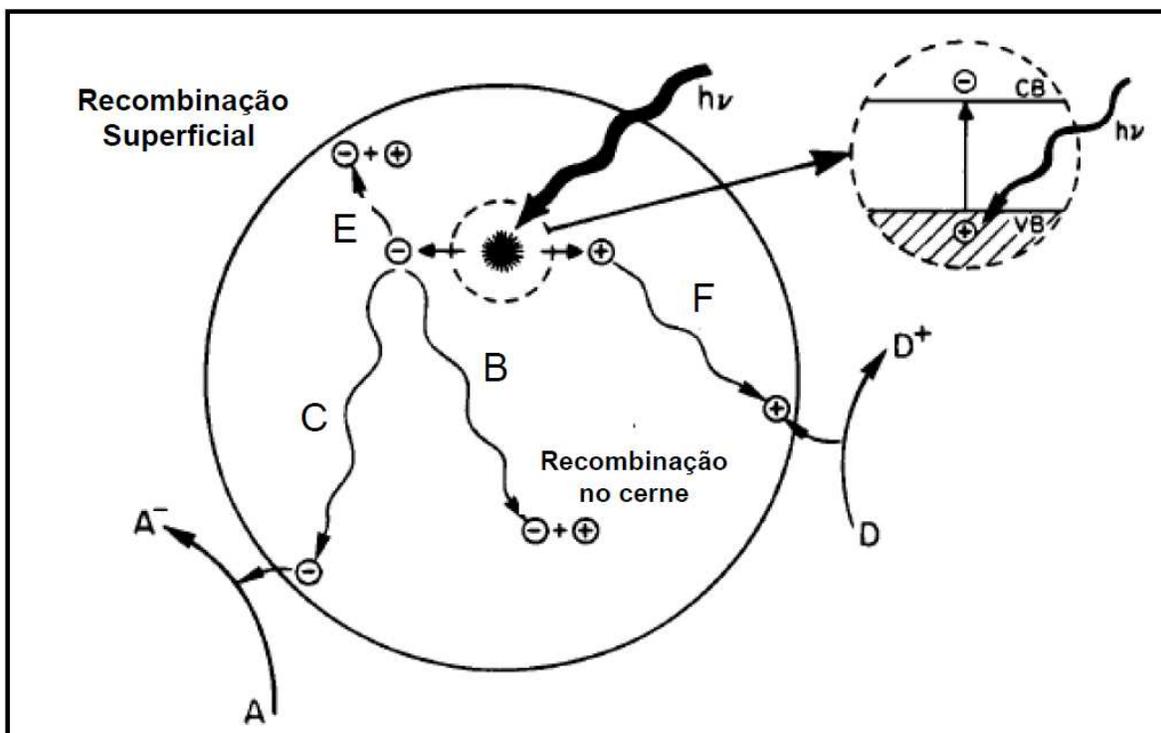


Figura 2.1 - Esquema da fotocatalise heterogênea (Fonte: Hewer, 2006)

Na Figura acima \ominus simboliza o elétron e \oplus simboliza a lacuna positiva gerada pela incidência do fóton de energia $h\nu$; A representa a espécie receptora de elétrons e A^- a espécie reduzida enquanto que D representa a espécie doadora de elétrons e D^+ a espécie oxidada. O caminho C representa a propagação do elétron do material semiconductor até a superfície da partícula para reduzir as espécies receptoras como, por exemplo, o oxigênio. O caminho F representa a propagação da lacuna positiva (h^+) até a superfície da partícula para receber elétrons de uma espécie doadora. Conforme citado anteriormente também é possível que as espécies (e^-/h^+) geradas sofram reações de recombinação, competindo assim com as transferências de carga para as espécies adsorvidas na partícula do catalisador e prejudicando a eficiência da fotocatalise. Essas reações de recombinação também estão representadas na Figura 2.1 podendo ocorrer na superfície da partícula do material semiconductor (caminho E) ou no cerne da partícula (caminho B).

Diversos estudos têm sido feitos com a fotocatalise para tratamento de fases aquosas contaminadas com a possibilidade de aplicação da técnica para uma ampla variedade de contaminantes e obtendo-se a total mineralização dos compostos poluentes (Herrmann et. al., 1993; Mills, et. al., 1993).

Os primeiros estudos realizados em fase gasosa foram feitos por Dibble e Raupp (1990) que obtiveram altas taxas de degradação para o tricloroetileno (TCE) com catalisador TiO_2 e iluminação com lâmpada UV. A partir daí muitos estudos tem focado em diferentes tipos de COV e investigado as condições ótimas para sua total mineralização (Peral e Ollis, 1992; Raupp e Junio, 1993; Fu et. al., 1995; Alberici e Jardim, 1997; Canela, 1999).

A utilização da fotocatalise heterogênea é de extrema importância em diversos segmentos ambientais, entre eles: tratamento de atmosferas contaminadas por gases oriundos de chaminés, emissões de voláteis em operações de carga ou descarga como nos ambientes de portos, entre outros; remediação de águas e solos poluídos; descontaminação de atmosferas confinadas em ambientes *indoor*; eliminação de mau cheiro devido à presença de COV; redução de toxicidade de ambientes contaminados.

Alberici (1996) realizou uma ampla investigação aplicando esta tecnologia a degradação de COV de diferentes espécies químicas, incluindo cetonas, alcoóis, aromáticos, alcanos e alcenos clorados, éteres e compostos nitrogenados. Para a maioria dos compostos os percentuais de degradação encontrados foram superiores a 85% demonstrando a eficiência da combinação TiO_2/UV na fotocatalise heterogênea em fase gasosa.

Trabalhos recentes tem proposto o acréscimo de metais de transição como ródio e paládio ao convencional catalisador de dióxido de titânio, com a finalidade de prolongar sua vida útil e realçar sua atividade fotocatalítica (Einaga et. al., 2004; Zhonga et. al., 2009).

Algumas vantagens da fotocatalise heterogênea com relação a outras técnicas de tratamento e degradação de COV são: viabilidade de aplicação a uma ampla variedade de compostos diferentes; custo relativamente baixo quando

comparado a outras tecnologias para a mesma faixa de concentração e temperatura, considerando a simplicidade do sistema; possibilidade de se trabalhar em baixas temperaturas, exigindo-se pouco gasto energético e reduzindo-se ainda mais os custos; geração de altas taxas de degradação em geral; não necessidade de adição de oxidantes químicos; utilização de radiação solar como alternativa para fonte de luz na ativação do catalisador; e finalmente o fato de ser uma técnica destrutiva, não necessitando, portanto de nenhuma etapa posterior para destinação de resíduos, já que os resíduos finais da mineralização completa dos COV são gás carbônico e água (Alberici e Jardim, 1997).

As desvantagens incluem o fato de ser uma técnica passível de uso apenas para baixas concentrações (a faixa adequada deve estar abaixo de 1.000 ppmv) e a dificuldade de que, em alguns casos pode ocorrer a desativação catalítica sendo necessária a reativação ou regeneração do catalisador.

2.3.1. Catalisadores Convencionais

Diversos materiais semicondutores tem sido utilizados em processos de fotocatalise heterogênea, entre eles óxido de zinco (ZnO), sulfeto de cádmio (CdS), sulfeto de zinco (ZnS), trióxido de tungstênio (WO₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), telureto de cádmio (CdTe) e outros.

Contudo, o dióxido de titânio (TiO₂) é o mais utilizado por oferecer diversas vantagens como por exemplo: comprovadas fotoatividade e fotosensibilidade, estabilidade química, natureza não tóxica, elevada área superficial, insolubilidade em água, ser passível de utilização à temperatura e pressão ambientes, valor de *band-gap* adequado para utilização com radiação UV ou com ativação por luz solar, custo relativamente baixo quando comparado a outros possíveis materiais semicondutores (Hoffmann et. al., 1995; Alberici, 1996; Nogueira e Jardim, 1998; Andreozzi et. al., 1999).

2.3.2. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um pó particulado de cor branca muito utilizado como pigmento nas indústrias de papel, tintas e cosméticos (Alberici, 1996; Hoffmann et. al., 1995). A energia de *band-gap* para este material é de 3,2 eV, que pode ser entendida pela diferença dos níveis de energia entre as bandas de valência e de condutância (Pruden e Ollis, 1983).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três estruturas cristalinas, também chamadas formas alotrópicas: anatase, rutilo (ambas tetragonais) e bruquita (ortorrômbica), sendo as duas primeiras mais usuais e estudadas. As células unitárias da anatase e do rutilo são constituídas por um átomo de titânio central rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas, sendo que o octaedro da anatase está em contato com oito octaedros vizinhos e o octaedro do rutilo está em contato com dez octaedros vizinhos. As duas estruturas também diferenciam-se pelas distorções desses octaedros e pela disposição dos mesmos. Devido a essas diferenças estruturais, cada forma alotrópica do dióxido de titânio possui densidades e bandas eletrônicas diferentes, resultando em maior ou menor fotoatividade (Hewer, 2006). Na Figura 2.2 são mostradas as células unitárias dos cristais de TiO_2 respectivamente nas formas alotrópicas rutilo, anatase e bruquita:

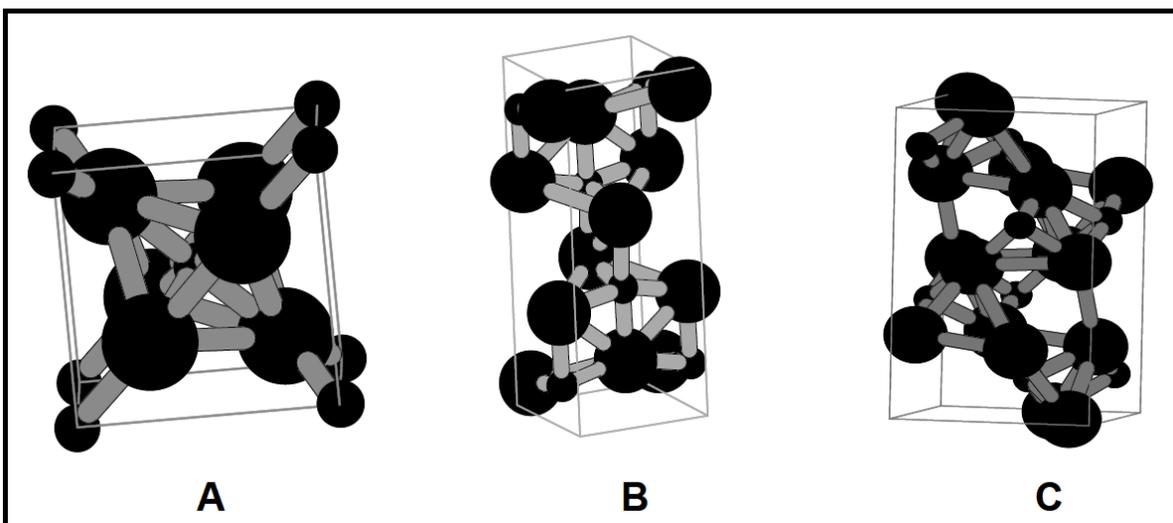


Figura 2.2 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (A), anatase (B) e bruquita (C) (Fonte: Hewer, 2006)

A forma rutilo, por exemplo, possui características morfológicas que dificultam a adsorção de O₂ em sua superfície e promovem uma alta taxa de recombinação elétron/lacuna, tornando-o inadequado para a utilização nos processos de fotocatalise heterogênea (Turchi e Ollis, 1990; Matthews, 1991). Anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade e tem sido amplamente utilizada em experimentos de fotocatalise (Alberici, 1996; Hower, 2006).

O dióxido de titânio é comercializado por diversos fabricantes, sendo o P25 da *Degussa* amplamente utilizado como fotocatalisador, possuindo uma microestrutura cristalina preparada com 80% da forma anatase em partículas de 30 nm de diâmetro médio e área superficial de 50 ± 15 m²/g, considerada alta o suficiente para impedir a recombinação interna das cargas (Fox e Dulay, 1993; Serpone, 1995).

Tecnologias interessantes tem sido viabilizadas a partir de processos fotocatalíticos heterogêneos, por exemplo, sistemas anti-embaçantes para vidros ou espelhos de automóveis utilizando a luz solar e a aplicação de uma película com incrustações de partículas de TiO₂. Tintas auto-limpantes e tecidos a prova de manchas também estão em fase experimental nos Estados Unidos e Japão (Ribeiro, 2003; Paschoalino, 2006). Outra aplicação da técnica em estudo no Japão é a criação de azulejos que sejam auto-esterilizantes, permanecendo continuamente ativos em salas cirúrgicas enquanto houver iluminação (Tryk, Fujishima e Honda, 2000).

Projetos norte americanos baseados nos mesmos princípios objetivam a desinfecção de ambientes, como no caso dos projetos *Bio-KES* (que visa eliminar etileno de locais que armazenam frutas e vegetais) e *AiroCide TiO₂* (que visa eliminar microrganismos patogênicos do ar, especialmente os que podem ser utilizados para bioterrorismo como *Anthrax*), ambos financiados pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) (NASA, 2005).

2.3.3 Adição de Metais

Conforme já citado, as reações de recombinação dos pares e^-/h^+ formados competem com as reações de oxi-redução pelas espécies doadoras e receptoras de elétrons presentes no semicondutor. Para aumentar a eficiência da atividade fotocatalítica e acelerar as reações de *trapping* é possível retardar a velocidade das reações de recombinação. Uma maneira que tem sido estudada para isso é a dopagem do catalisador pelo uso de alguns metais de transição como cobre, prata, platina, ródio, paládio, rutênio, entre outros (Fox e Dulay, 1993; Rosa, 1998). Uma possível explicação do fenômeno é que estes metais diminuem o *band-gap* do material semicondutor facilitando a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condutância, também influenciando na recombinação e^-/h^+ . A dopagem do semicondutor é muito estudada em pesquisas de desinfecção, pois alguns dopantes também apresentam propriedades biocidas (Kondo, 1991; Paschoalino, 2006).

2.3.4 Radiação UV

O espectro eletromagnético pode ser definido como o intervalo que compreende todas as radiações eletromagnéticas desde ondas de rádio, microondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, raios-X, até os raios gama, conforme parcialmente na Figura 2.3.

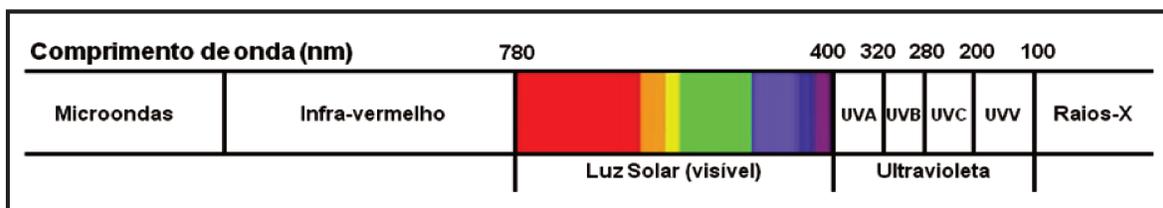


Figura 2.3 – Espectro eletromagnético

A radiação ultravioleta encontra-se no espectro eletromagnético em comprimentos de onda intermediários entre a luz visível e os raios-X, variando de 100 a 400 nm de acordo com quatro diferentes bandas de emissão, conforme pode ser visto no Quadro 2.1:

Quadro 2.1: Bandas de emissão UV

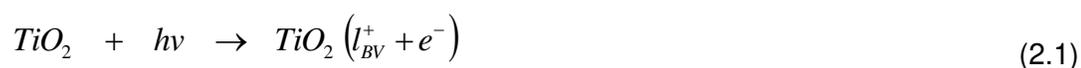
| Banda | Comprimento de onda emitido [nm] |
|--------------|---|
| UV - A | 320 - 400 |
| UV - B | 280 - 320 |
| UV - C | 200 - 280 |
| UV - V | 100 - 200 |

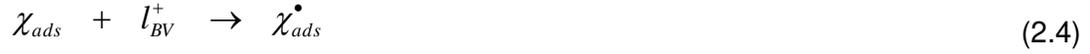
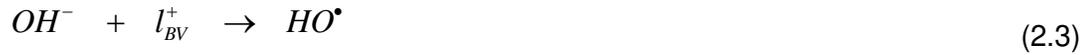
(Fonte: USEPA, 1999)

A reação fotocatalítica está relacionada com o comprimento de onda compreendido pela fonte de irradiação utilizada e também com o espectro de absorbância do catalisador escolhido. No caso do dióxido de titânio a energia de *band-gap* está em torno de 3,2 eV, que demanda radiações com comprimento de onda menores do que 384 nm (região do UV é suficiente) para que ocorra excitação eletrônica do semicondutor (Hewer, 2006).

2.3.5 Reações Redox

Uma rota reconhecida para formação dos radicais hidroxila (HO^\bullet) considera que a água molecular adsorvida, grupos hidroxilas (HO^\ominus) ou o compostos orgânico χ adsorvido reagem com as lacunas I^+ geradas na banda de valência do material semicondutor. Em solução aquosa esta é a via mais provável de formação de oxidantes primários. As reações são mostradas nas equações 2.1 a 2.4 (Al-Ekabi e Serpone, 1988; Rosa, 1998).





O oxigênio atua como receptor de elétrons, retardando as reações de recombinação e^-/l^+ ao sequestrar o elétron da banda de condução e formar o íon superóxido conforme equação 2.5, além da formação de peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila caso receba dois elétrons, conforme equação 2.6 (Al-Ekabi e Serpone,1988; Rosa, 1998).



O íon superóxido desencadeia uma série de reações conforme as equações 2.7 a 2.12 formando também o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) cuja decomposição gera mais radicais hidroxila (Al-Ekabi e Serpone,1988; Alberici, 1996; Rosa, 1998).



2.4. Influência de Variáveis de Processo

Uma análise geral do fenômeno de fotocatalise heterogênea deve englobar o estudo de algumas variáveis de processo que afetam de diferentes maneiras a ocorrência e a eficiência das reações. Na literatura estão disponíveis diversos estudos sobre estas variáveis e nesta revisão será feito um panorama geral dos trabalhos já existentes com o objetivo de selecionar os experimentos a serem realizados na fase exploratória e na etapa experimental deste trabalho.

2.4.1. Oxigênio

Nas reações de fotooxidação a presença de O_2 é essencial, pois além de ser o principal reagente, o oxigênio molecular também gera diversas formas de íons de oxigênio reduzido que se decompõem em radicais hidroxila. Conforme já colocado, o O_2 atua como receptor de elétrons na banda de condução do semiconductor dificultando as reações de recombinação e^-/h^+ .

Experimentos realizados por Alberici (1996) na ausência de oxigênio utilizando nitrogênio como gás de arraste para a reação de oxidação de TCE catalisada por TiO_2 resultaram em percentuais de degradação de apenas 20%, valores correspondentes aos obtidos sob mesmas condições apenas pela fotólise sem a presença do catalisador. Na presença de O_2 os percentuais de degradação obtidos foram próximos a 99%. O trabalho realizado por Jacoby e colaboradores (1995) confirma que mesmo em presença de grande quantidade de moléculas de água e de hidroxilas adsorvidas na superfície do TiO_2 , a falta de oxigênio inibe a fotooxidação catalítica pois além de dificultar a reação da água com as lacunas fotogeradas h^+ pela alta taxa de recombinação e^-/h^+ , também não disponibiliza para o sistema as importantes espécies derivadas de O_2 .

2.4.2. Umidade

Os primeiros estudos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa concluíram que na ausência de vapor de água a atividade fotocatalítica do TiO_2 decai rapidamente, mas em condições úmidas a reação pode ser mantida indefinidamente sem problemas de desativação do catalisador (Dibble e Raupp, 1990; Raupp e Junio, 1993).

Apesar da existência comprovada de radicais hidroxila formados a partir das reações do íon superóxido, conforme já colocado, considera-se que na fotocatalise heterogênea em fase gasosa a principal fonte de radicais hidroxila seja a umidade presente na corrente de entrada. Já que estes radicais são os oxidantes primários das reações e conseqüentemente são consumidos durante as mesmas, fica evidente a necessidade de reidratar-se o sistema continuamente para manter a atividade catalítica do dióxido de titânio.

Os estudos de Dibble e Raupp (1992) demonstraram que a velocidade de oxidação fotocatalítica para o tricloroetileno (TCE) tem uma complexa dependência da concentração de vapor de água presente no sistema. Foi observado que para altas concentrações do COV a velocidade da reação era fortemente inibida pela presença da umidade, porém para baixas concentrações do composto não foi observada dependência significativa entre a velocidade de fotooxidação e a quantidade de vapor de água existente. Raupp e Junio (1993) encontraram resultados similares para a fotooxidação de metil terc-butil éter (MTBE), acetona e outros compostos, observando, entretanto, que o efeito de decaimento da fotoatividade foi menos brusco do que o observado para o TCE.

Segundo Alberici (1996) o fenômeno de redução da velocidade da reação com o aumento da quantidade de vapor de água pode estar ligada a um possível consumo dos radicais superóxido (O_2^-) pelas moléculas de água em excesso, à competitividade pela adsorção na superfície do catalisador entre o vapor de água e outros reagentes ou compostos intermediários ou ainda à um aumento na velocidade da recombinação do par e^-/h^+ causado pela redução da penetração de luz devido a maior quantidade de moléculas de água presentes.

2.4.3. Temperatura

A fotocatalise heterogênea é ativada por fótons, portanto não necessita de energia adicional para aquecimento e pode operar em temperatura ambiente.

Pesquisadores tem sugerido que a temperatura não é um fator de grande influência na velocidade de reações de degradação para a fotocatalise heterogênea desde que se utilize baixas concentrações iniciais de composto orgânico (Peral e Ollis, 1992; Kutsuna, et. al., 1993 e Alberici, 1996).

Segundo Hewer (2006) para trabalhos em temperaturas variando na faixa entre 20 e 80 °C a velocidade das reações de degradação fica independente da temperatura devido à energia de adsorção que é bem pequena para este intervalo.

2.4.4. Concentração Inicial do COV

Al-Ekabi e Serpone (1988) foram os primeiros pesquisadores a estudarem a dependência do percentual de conversão em função da concentração inicial dos poluentes nas reações de degradação de COV utilizando fotocatalise heterogênea, investigando tanto as taxas de consumo dos contaminantes quanto as taxas para a completa mineralização, produzindo somente CO₂ e água.

Os estudos de Dibble e Raupp (1990) detectaram cinética de primeira ordem para compostos com concentrações iniciais elevadas e cinética de ordem zero para baixas concentrações iniciais do COV. Os mesmos resultados foram reproduzidos por outras pesquisas como, por exemplo, Raupp e Junio (1993) na fotodegradação de MTBE e de acetona e Alberici (1996) na fotodegradação de diversas classes de COV (para concentrações iniciais de COV abaixo de 15.000 ppmv não foram observadas alterações nas taxas de degradação).

A observação de que a porcentagem de degradação se mantém inalterada em função da concentração inicial do composto orgânico é importante para a aplicação de fotocatalise heterogênea no tratamento de atmosferas reais, pois em geral, estas apresentam níveis de contaminação variáveis.

2.4.5. Transferência de Massa

Sabendo-se que as reações de fotodegradação se dão na superfície do catalisador deve-se considerar que podem ocorrer limitações devido à possível transferência de massa dos reagentes do fluido para a superfície do catalisador. Essa limitação é importante no caso em que as reações são muito rápidas e a transferência de massa é lenta. Em reatores tubulares, limitações devidas à transferência de massa foram observadas em sistemas cujas paredes internas do tubo possuíam diâmetro razoavelmente grande com relação ao comprimento do mesmo (Mattews, 1991).

A influência da transferência de massa pode ser estimada pelo cálculo do número de Reynolds (Re) que é uma variável dependente da velocidade do fluido (v), do diâmetro equivalente (d_{eq}) do reator, e das propriedades massa específica (ρ) e viscosidade (μ) do fluido, conforme equação 2.13:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_{eq}}{\mu} \quad (2.13)$$

Para um fluxo escoando na região anular entre dois tubos circulares concêntricos o diâmetro equivalente é dado pela equação 2.14 na qual a_{st} simboliza a área da secção transversal do escoamento e p_{mol} representa o perímetro molhado. Na equação 2.15 o cálculo do diâmetro equivalente é mostrado de maneira simplificada para uma configuração de fluxo anular entre tubos cilíndricos concêntricos, onde d_{ext} é o diâmetro externo e d_{int} o diâmetro interno da secção anular.

$$d_{eq} = 4 \cdot \frac{a_{st}}{p_{mol}} \quad (2.14)$$

$$d_{eq} = 4 \cdot \frac{\left(\frac{\pi \cdot d_{ext}^2}{4}\right) - \left(\frac{\pi \cdot d_{int}^2}{4}\right)}{\pi \cdot d_{ext} + \pi \cdot d_{int}} = \frac{d_{ext}^2 - d_{int}^2}{d_{ext} + d_{int}} = \frac{(d_{ext} - d_{int})(d_{ext} + d_{int})}{d_{ext} + d_{int}} \rightarrow$$

$$d_{eq} = d_{ext} - d_{int} \quad (2.15)$$

O estudo da turbulência no escoamento de um sistema é importante para que se possa compreender a influência que a transferência de massa externa exerce sobre o mesmo.

2.4.6. Atividade Fotocatalítica

Alguns fatores podem contribuir para a perda da atividade catalítica do filme de TiO₂, como, por exemplo, a formação de compostos intermediários que ao serem adsorvidos pelo catalisador prejudicam o alcance dos sítios ativos pelos compostos de interesse. Este fenômeno também chamado de envenenamento do catalisador é mais frequente em trabalhos em fase gasosa e tem sido reportado em estudos de compostos com anéis aromáticos ou nitrogenados. (Fu, Zeltner e Anderson, 1995; Alberici, 1996; Sitkiewitz e Heller, 1996; Einaga, Ibusuki e Futamura, 2004). Uma alternativa que tem sido bastante utilizada para trabalhar com este tipo de compostos é a dopagem do catalisador, que, conforme já citado aumenta a eficiência da reação a partir da adição de certos metais a superfície do material semiconductor.

Para recuperar a fotoatividade catalítica do dióxido de titânio Peral e Ollis (1992) recomendam iluminação UV do catalisador em presença de ar puro durante algumas horas. Dibble e Raupp (1992) e Raupp e Junio (1993) sugeriram a regeneração somente fluindo ar úmido na ausência de iluminação durante algumas horas. Alberici utilizou umedecimento com solução de peróxido de hidrogênio e iluminação por uma hora para reestabelecer a fotoatividade do TiO₂.

2.4.7. Subprodutos da Reação

Sabe-se que na fotodegradação heterogênea de compostos orgânicos voláteis é possível que ocorra a formação de subprodutos indesejados, além da completa mineralização do composto que deveria gerar somente gás carbônico e água no caso de hidrocarbonetos. Os estudos tem mostrado que a geração destes subprodutos varia com as condições de umidade relativa, concentração inicial do COV, intensidade luminosa e proporção de oxigênio presente (Kutsuna et. al., 1993; Nimlos, et. al., 1993; Jacoby, Nimlos e Blake, 1994; Vorontsov et. al., 1997).

A razão para a formação de subprodutos está ligada não só as variáveis das condições operacionais, mas também a configuração de cada tipo de reator, ao mecanismo das reações de degradação envolvidas e possivelmente as diferenças entre as diversas técnicas analíticas existentes.

2.4.8. Tempo de Residência

Em um reator do tipo tubular com fluxo pistonado ou PFR (*Plug Flow Reactor*) um parâmetro relevante é o tempo de residência (τ) que reflete o tempo, em média, que um elemento de fluido permanece no interior do reator. O τ médio pode ser calculado pela razão entre o volume do reator e a vazão da corrente de entrada no mesmo, portanto, sendo o reator em questão de volume constante, espera-se que o tempo de residência aumente com a redução da vazão.

Para fluxos turbulentos em fase gasosa é esperado também que em tempos de residência mais elevados o percentual de degradação aumente, já que o poluente tem mais tempo de contato com o catalisador e, portanto pode reagir com mais eficiência dentro do sistema. Autores como Dibble e Raupp (1992), Fu, Zeltner e Anderson (1995) e Alberici (1996), observaram que este comportamento de aumento do percentual de degradação com o aumento do tempo de residência é mais drástico para sistemas com concentrações iniciais elevadas de COV do que para aqueles com baixas concentrações iniciais, sendo, entretanto, o mesmo padrão de crescimento seguido em todos os casos estudados.

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Sistema Experimental

O sistema experimental desenvolvido permitiu o estudo da fotocatalise heterogênea para a degradação dos COV selecionados, segue explicação detalhada das particularidades da montagem e operação do sistema.

3.1.1. Preparação dos COV

Neste trabalho optou-se por estudar a fotocatalise heterogênea para alguns compostos orgânicos voláteis selecionados: n-hexano, n-octano, n-decano, 2,2,4-trimetilpentano, metilciclopentano e o-xileno.

O n-octano foi escolhido como composto inicial para determinação das condições otimizadas do sistema como umidade relativa, concentração inicial e teste de temperatura com encamisamento do reator. Esta escolha deve-se ao fato do n-octano ser um composto simples de cadeia linear, baixa periculosidade, com volatilidade adequada para vaporização por meio da utilização do sistema de borbulhamento construído. O n-decano foi selecionado para que se pudesse estudar um composto de cadeia maior com dez carbonos, o n-hexano um composto também de cadeia linear, porém menor, com apenas seis carbonos, o 2,2,4-trimetilpentano por ser um composto de cadeia ramificada, o metilciclopentano por ser um exemplar de cadeia fechada e o o-xileno por ser um aromático. Os reagentes utilizados foram:

- n-hexano P. A. [C_6H_{14}], Merck, Lote K33039974 412;
- metilciclohexano 99% [C_7H_{14}], Acros Organics, Lote A016193701;
- n-octano [C_8H_{18}], Spectrum Chemical Mfg. Corp., Lote RI0298;
- 2,2,4-trimetilpentano P.A. [C_8H_{18}], Acros Organics, Lote A012072201;
- o-xileno [C_8H_{10}], Merck, Lote K27259885 002;
- n-decano [$C_{10}H_{22}$], Merck, Lote S5321205 010.

Os COV utilizados neste trabalho foram preparados a partir da vaporização dos reagentes líquidos. Para compostos de maior massa molecular, de oito a dez carbonos, a técnica utilizada foi o borbulhamento, introduzindo-se uma corrente gasosa no interior de um recipiente contendo o composto no estado líquido.

Para compostos com baixa massa molecular, de seis a sete carbonos, o borbulhamento mostrou-se ineficaz já que a alta volatilidade fazia com que a solução vaporizasse rapidamente e atingisse concentrações muito elevadas. Para estes casos foi utilizada a técnica de difusão molecular na qual a corrente gasosa percorria um fluxo contínuo pela região superior de um tubo contendo o COV líquido, a variação da altura da coluna de líquido permitiu uma difusão mais lenta e concentrações controláveis dentro da faixa desejada.

A corrente gasosa utilizada foi obtida a partir do ar ambiente tratada em dois leitos, um de carvão ativado e um de sílica-gel para retenção de poluentes e umidade presentes na atmosfera de onde o ar era coletado por meio de um compressor.

Todos os compostos utilizados requerem certas precauções necessárias e manuseio adequado para evitar qualquer tipo de acidente. Sabe-se que a superexposição destes COV pode causar sintomas desagradáveis tais quais dores de cabeça, náuseas, irritação de olhos, nariz e pele, dermatites, entre outros (The Merck Index, 1996). Portanto todas as medidas de segurança cabíveis foram tomadas e os COV foram manuseados de acordo com os procedimentos de segurança e boas práticas recomendados.

3.1.2. Impregnação do Catalisador

Para introduzir o catalisador desejado ao sistema, optou-se por trabalhar com o mesmo imobilizado nas paredes internas de um reator tubular, já que este método oferece maior eficiência de degradação e menor geração de subprodutos quando comparado, por exemplo, a reatores empacotados com sólidos em suspensão (Alberici, 1996; Silva, 1997).

Para fazer a impregnação do catalisador foi utilizada uma solução contendo 10 g de TiO_2 comercial (P25 Degussa Lote nº 86/2009) em 250 ml de água destilada e 250 ml de álcool etílico (Chemco Anidro 99,3° INPM, Lote nº 22363/2010). Segundo dados do fabricante o catalisador possui área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio das partículas de 30 nm e composição estrutural de 80% anatase e 20% rutilo.

A solução foi aplicada às paredes internas do reator em diversas camadas, sendo cada aplicação seguida de secagem com ar até que se obtivesse uma camada totalmente homogênea de aproximadamente 1 mm de espessura. O catalisador impregnado formou um filme bem distribuído aderindo bem à superfície interna do fotoreator.

3.1.3. Fonte de Irradiação

Como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada UV do tipo germicida de 100 W com emissão típica na banda UV-C, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (Trojan Technologies Company, nº 602654-004, modelo 602807), que conforme já colocado, é suficiente para excitar os elétrons do dióxido de titânio (excitado por comprimentos de onda menores do que 384 nm).

A utilização de luz solar não se mostra uma aplicação viável neste caso já que, conforme Figura 2.3, o espectro magnético que a luz solar abrange não seria suficiente para excitar os elétrons do TiO_2 .

3.1.4. Fotorreator

O fotorreator tubular utilizado foi construído a partir de um cilindro de titânio com 6,9 cm de diâmetro interno e 85 cm de comprimento. No interior desta estrutura fixou-se um tubo cilíndrico de quartzo de 5,5 cm de diâmetro externo e 85 cm de comprimento, fazendo com que o volume interno útil do reator anular fosse de 1.160 ml.

No interior do tubo de quartzo foi introduzida concentricamente a lâmpada UV germicida, posicionada a aproximadamente 1,7 cm das paredes do mesmo. O tubo de quartzo era fechado em sua parte inferior e na parte superior foi acoplada a lâmpada com um sistema de vedação. O quartzo não absorve a radiação UV permitindo a passagem dos fótons provenientes da lâmpada através dele até a superfície interna do fotorreator onde se encontrava a camada de catalisador, sua inserção auxilia na redução do volume útil do reator e impede o contato da lâmpada UV (equipamento sensível) com o fluxo gasoso contendo compostos contaminantes.

A separação entre a camada de TiO_2 e a lâmpada UV era de aproximadamente 2,4 cm, sendo esta a distância a ser percorrida pelos fótons para iniciar a reação de fotocatalise. O fluxo dos gases ocorreu na região anular entre o cilindro de titânio e o de quartzo, sendo a entrada feita pela parte superior do fotorreator e a saída pela parte inferior.

Na Figura 3.1 é mostrado um desenho do reator construído e utilizado para os experimentos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa.

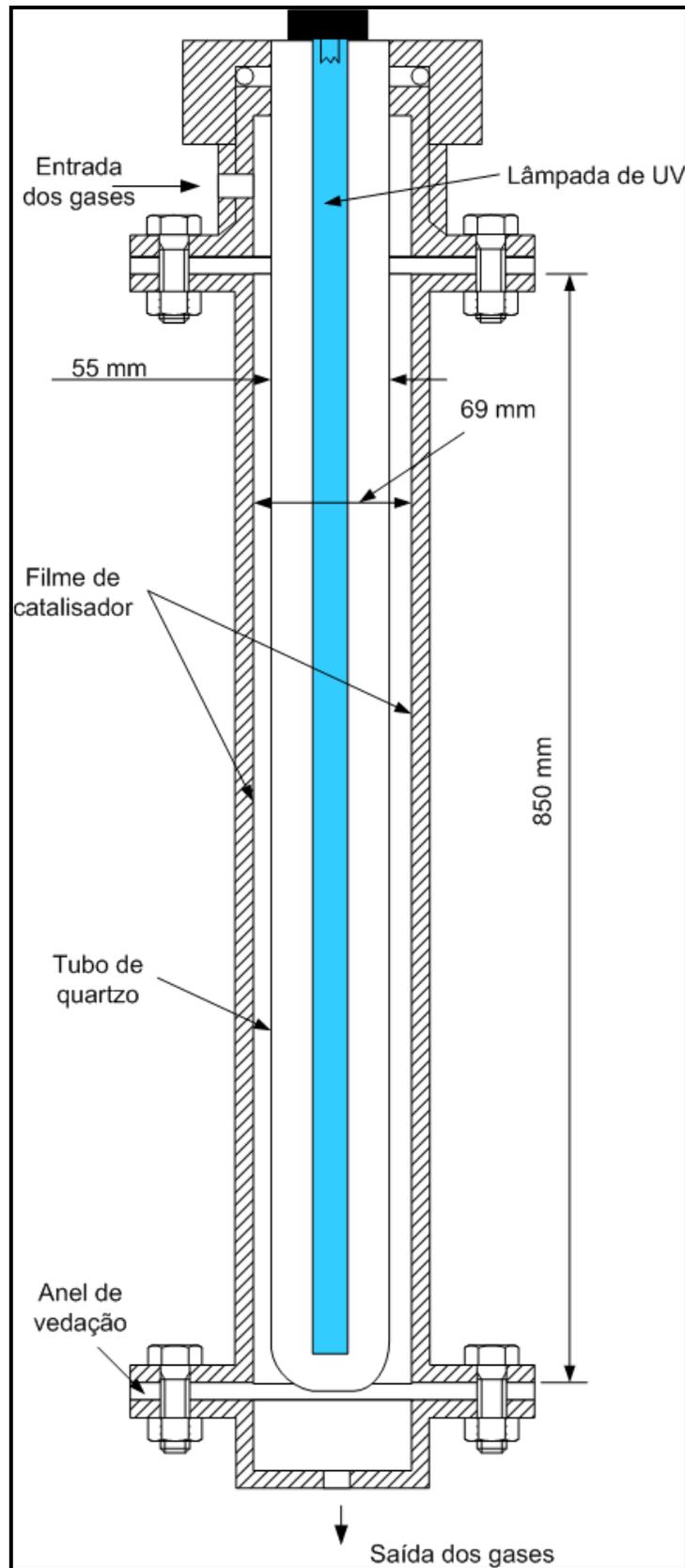


Figura 3.1 – Desenho do reator

3.1.5. Análise de Hidrocarbonetos Totais

Os valores de concentração tanto na entrada quanto na saída do fotorreator foram obtidos por meio de um monitor contínuo de hidrocarbonetos (Environment S.A., HC 51M, N° 159) 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 volátil que está passando pelo experimento e está sendo transformado completamente em CO₂ e H₂O. Para obter o valor de concentração de cada composto estudado e calcular a porcentagem de conversão X (%) do mesmo, deve-se dividir o valor registrado pelo analisador pelo número de carbonos do composto.

O limite de detecção mínimo do analisador de hidrocarbonetos utilizado é de 0,05 ppmv e o limite máximo é de 1000 ppmv, entretanto não foram utilizados compostos com concentrações acima de 900 ppmv. O equipamento fornece as medidas em partes por milhão em unidade volumétrica (ppmv), unidade usual para o estudo de concentrações de poluentes gasosos. Outra unidade usualmente empregada para reportar concentrações de gases é o micrograma por litro (µg/L), e, para obter os valores de concentração nesta unidade, o resultado em ppmv deve ser multiplicado pela massa molar M (g/mol) do composto e dividido pelo volume molar da mistura V (L/mol), conforme equação 3.1:

$$C [\mu\text{g} / \text{l}] = \frac{C [\text{ppm}] \cdot M}{V} \quad (3.1)$$

Após a realização dos experimentos foram calculados os valores de conversão total do poluente (X dado em %), a partir dos dados de concentração de saída (C_s) e de entrada (C_e), ou seja, foi calculada a quantidade do composto teste que foi degradada em cada tempo de residência. A equação 3.2 demonstra este cálculo:

$$X [\%] = 100 - \frac{100.C_s}{C_e} \quad (3.2)$$

Com a utilização do analisador de hidrocarbonetos contínuo para medir os valores de concentração de hidrocarbonetos totais, não foi possível detectar a formação de nenhum subproduto, já que o equipamento detecta hidrocarbonetos totais, não permitindo a especificação química, ou seja, contabilizando apenas as moléculas que foram totalmente mineralizadas para CO₂ e H₂O e não aquelas parcialmente degradadas.

A calibração do equipamento de análise foi realizada antes do início dos experimentos e conferida a cada troca de COV utilizado. A calibração foi feita com gás padrão composto de propano 300 ppmv (Cilindro 891045, White Martins Praxair Inc. Gases Especiais, certificado nº 16749391) e sua realização e validação a cada nova etapa de testes é essencial para que se possa garantir a precisão e autenticidade dos dados coletados. Os gases de alimentação para operação do analisador são ar sintético e hidrogênio.

3.1.6. Medidas de Umidade

A quantidade de água presente na corrente de entrada foi medida utilizando-se um tubo de vidro contendo uma massa conhecida de sílica-gel. Através deste tubo passou-se um volume conhecido do gás a ser analisado com a ajuda de uma bomba amostradora de vazão constante (Modelo Amtek, BSS 100, número de série SN 0026900105).

O valor do volume (V) foi determinado multiplicando-se o tempo de passagem da corrente pela vazão estabelecida e a quantidade de massa de água adsorvida pela sílica-gel foi obtida pesando-se o tubo ao final da coleta.

A massa de ar seco em gramas (m_{as}) presente na corrente inicial foi determinada pela equação dos gases ideais, conforme mostrado na equação 3.3, considerando a pressão atmosférica (P_{atm}) de 708,85 mmHg para a cidade de

Campinas, S.P. (CPTEC, 2011) e a temperatura ambiente (T_{amb}) média durante os experimentos de 26,5 °C ou 300 K. O valor da constante dos gases ideais R, foi considerado sendo de 62,364 L.mmHg/K.mol e a massa molar M do composto foi utilizada em g/mol:

$$m_{as} [g] = \frac{P_{atm} \cdot V \cdot M}{R \cdot T_{amb}} \quad (3.3)$$

O valor da umidade relativa (ϕ) foi determinado a partir da carta psicrométrica para a cidade de Campinas (Anexo 01) sendo utilizados como dados de entrada a temperatura de bulbo seco (considerada a temperatura ambiente média medida para cada experimento realizado) e razão entre a massa de vapor de água (g) e a massa de ar seco (kg).

Conforme já colocado, para baixas concentrações de compostos orgânicos voláteis a literatura indica que o percentual de degradação do poluente não é dependente da umidade presente no sistema (Dibble e Raupp, 1992). Neste trabalho as concentrações de COV utilizadas estão em uma faixa de baixas concentrações (de 50 a 140 ppmv). Assim, pretende-se a partir das medições de umidade construir uma curva de dependência entre este fator e a porcentagem de degradação do composto teste (n-octano) para obter uma faixa de trabalho adequada na qual o fator umidade não apresente influência significativa.

3.1.7. Controle de Temperatura

Para monitorar a temperatura do sistema utilizou-se um termopar cuja extremidade foi fixada na parede externa do reator de titânio. O termopar foi isolado do ar ambiente por meio de uma fita com isolamento de fibra de vidro, mantendo-o assim, livre de interferências provenientes do ambiente externo ao redor do reator. Sabendo-se que metais como o titânio possuem boa condutividade térmica e que a espessura das paredes do reator é pequena

(aproximadamente 4 mm), é razoável supor que as temperaturas na parede interna do reator possam ser consideradas muito próximas da parede externa. As reações de degradação via fotocatalise heterogênea ocorrem em toda a área recoberta pelo catalisador nas paredes do reator, portanto a temperatura na camada de catalisador pode ser considerada a mesma das paredes internas e conseqüentemente a mesma medida pelo termopar.

Apesar dos testes serem realizados com os gases na alimentação do reator a temperatura ambiente (em torno de 25 °C) as temperaturas registradas pelo termopar durante os experimentos ficaram entre 52 e 62 °C dependendo do COV degradado. Este acréscimo de temperatura deve-se em grande parte à presença da lâmpada UV de 100 W, que dissipa calor para o sistema e localiza-se bem próxima das paredes do reator (em torno de 24 mm do filamento da lâmpada até a camada de catalisador). Essa hipótese pode ser confirmada passando-se somente o fluxo de ar com umidade sem a presença do composto orgânico para degradação e na presença da iluminação UV. Neste caso a temperatura manteve-se estável em torno de 51 °C após atingir o estado estacionário.

Além disso, sabe-se que as reações de degradação são exotérmicas e, portanto, energia também é liberada por elas na forma de calor contribuindo para o aquecimento do sistema. Ainda assim, comparando a energia gerada pela reação com a energia liberada pelo funcionamento da lâmpada percebe-se que esta última é bem maior fornecendo a maior parte do calor registrado em forma de temperatura pelo termopar.

Sendo as temperaturas de trabalho relativamente elevadas (entre 52 e 62 °C) montou-se um sistema de encamisamento do reator acoplado a um banho térmico para avaliação dos efeitos da redução da temperatura nas curvas de fotodegradação. O fluido de refrigeração utilizado foi a água e os COV testados neste caso foram o n-octano e o n-decano, pois com estes dois compostos obteve-se resultados conclusivos estendidos aos demais. Com o reator encamisado o sistema pode ser mantido de maneira estável a 15°C durante toda a coleta dos dados.

3.1.8. Montagem Experimental

O sistema experimental além do fotorreator e dos demais acessórios e equipamentos já citados incluía também rotâmetros de alta precisão para medição das vazões e válvulas reguladoras de pressão para dar mais estabilidade às correntes e ao controle das mesmas durante os experimentos. O gás de entrada do reator compunha-se da corrente gasosa proveniente de ar atmosférico tratado com carvão ativado e sílica-gel acrescido do composto orgânico volátil gasoso obtido por borbulhamento ou difusão da fase líquida, e de um fluxo contendo vapor de água garantindo a entrada de umidade.

A umidade no sistema foi inserida para garantir a presença dos radicais hidroxila no fluxo de entrada. Uma corrente de vapor d'água foi gerada passando-se uma porção do ar atmosférico por um sistema de borbulhamento de água líquida.

As medidas de concentração de hidrocarbonetos foram realizadas tanto na corrente de entrada quanto na de saída do fotorreator, permitindo o registro da concentração inicial e final do composto para cada experimento. Isso foi possível devido a uma conexão (*bypass*) que permitia o desvio do fluxo de entrada direto para o analisador de hidrocarbonetos.

Entretanto, para utilização do analisador foi preciso reduzir a vazão e eliminar a umidade em excesso, devido à sensibilidade do equipamento que poderia ser danificado por estes componentes. Assim, instalou-se à montante do analisador um desvio (purga) para o fluxo que excedesse à vazão máxima suportada pelo analisador no caso de vazões muito altas e um recipiente contendo cloreto de cálcio para capturar a umidade excessiva (saturador de água), protegendo desta maneira o equipamento e evitando condensações na linha que pudessem alterar a composição da corrente gasosa.

Na Figura 3.2 é mostrado um esquema geral do sistema experimental construído.

3.2. Experimentos Realizados

Neste trabalho, conforme já citado, o gás de arraste utilizado foi obtido a partir do ar ambiente. Portanto, espera-se que a porcentagem de oxigênio presente na corrente de entrada (em torno de 21%) seja suficiente para as reações de fotocatalise ocorrerem, não sendo realizada nenhuma análise específica para a quantidade ou variação deste componente no sistema.

Após montagem do fotorreator e estabilização do mesmo juntamente com todo o sistema experimental, calibrou-se o analisador de hidrocarbonetos e procedeu-se com a etapa de coleta de dados experimentais.

Na realização dos experimentos a corrente inicial gasosa composta por ar, umidade e COV era direcionada para a entrada do fotorreator e aguardava-se um período em torno de 20 minutos para que o sistema entrasse em estado estacionário na ausência de iluminação. A concentração na entrada e na saída do reator eram medidas, e quando ambas apresentavam valores idênticos, considerava-se que o sistema havia atingido o estado estacionário, no qual as concentrações de qualquer substância em qualquer ponto do interior do reator são independentes do tempo.

Ao atingir o estado estacionário, a lâmpada UV era ligada e iniciava-se a fotodegradação do composto sendo obtidos valores de concentração inicial e final para cada tempo de residência desejado. O tempo de residência era alterado a cada ponto variando-se a vazão de entrada da corrente inicial. Para cada composto realizou-se testes a diferentes vazões e, portanto diferentes tempos de residência. Desta maneira foi possível obter as curvas que relacionam a porcentagem de degradação e o tempo de residência para cada composto.

Ao realizar os experimentos de fotodegradação a concentração inicial para cada tempo de residência testado não permaneceu constante para todos os pontos, ela variava conforme alterava-se o tempo de residência correspondente. Procurou-se manter as concentrações dentro de uma faixa estabelecida, foram registrados os valores de concentração inicial do COV correspondentes a cada ponto coletado e posteriormente foi feita uma média para o teste de cada

composto, já que não foi possível manter uma concentração única fixa para cada ponto devido ao sistema ser dinâmico e apresentar certa demora em estabilizar os valores. A influência da variação da concentração inicial de COV na porcentagem de conversão do n-octano foi investigada para uma ampla faixa de valores com a finalidade de se encontrar os melhores valores a serem utilizados nos testes com os outros compostos.

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

Em cada experimento monitorava-se também os valores de temperatura média nas paredes do reator e a umidade de entrada no fluxo inicial. Foram traçadas as curvas de dependência destes parâmetros em função do tempo de residência e no caso da temperatura comparou-se o comportamento do sistema para a fotodegradação de n-octano e n-decano com o reator encamisado a 15°C.

Uma comparação final entre a degradação obtida com a fotocatalise heterogênea para todos os compostos foi realizada levando-se em conta o tipo de cadeia e a massa molecular de cada um.

Após a realização de cada teste, ar umedecido e tratado com carvão ativado passava pelo sistema na presença de iluminação UV por cerca de duas horas para limpeza do equipamento, evitando contaminação entre os testes com compostos diferentes.

O escopo deste trabalho não englobará a especiação química de subprodutos gerados, limitando-se à análise dos hidrocarbonetos totais. Desta forma o estudo da fotocatalise heterogênea considerou a mineralização total dos compostos orgânicos voláteis, ou seja, a completa oxidação a CO₂ e H₂O.

*CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E
DISCUSSÕES*

4.1. Estudo da Transferência de Massa

Conforme visto na revisão bibliográfica, o estudo da turbulência no escoamento de um sistema é de extrema importância para compreender a influência que a transferência de massa externa exerce sobre o mesmo. No escopo deste trabalho não está inclusa uma análise aprofundada a respeito da transferência de massa, entretanto pode-se calcular o número de Reynolds para o sistema em questão permitindo assim que se tenha uma idéia geral a respeito das características do escoamento.

Para a vazão mais alta utilizada neste trabalho, próxima a 12.000 ml/min calculou-se uma velocidade de 0,15 m/s considerando-se uma área de escoamento dada pela área da seção anular do reator.

Conforme equação 2.15 o diâmetro equivalente para um reator cilíndrico com fluxo anular pode ser descrito pela diferença entre o diâmetro externo e o diâmetro interno na região anular, o que neste caso pode ser calculado pela diferença entre o diâmetro interno da estrutura de titânio (0,069 m) e o diâmetro externo do tubo de quartzo (0,055 m) resultando em $d_{eq} = 0,014$ m.

Para as propriedades do fluido considerou-se que este é primariamente composto de ar atmosférico, já que a porcentagem de poluentes é uma fração mínima e não deve alterar estas propriedades. Assim, para ar a pressão de 1 atm e temperatura de 330 K (temperatura média dos experimentos considerada de 55°C) obteve-se os valores de $\rho = 1,07$ kg/m³ e $\mu = 1,981 \times 10^{-5}$ kg/m.s na literatura (Lienhard e Lienhard, 2002).

Com estes dados e a partir da equação 2.13 encontrou-se o valor do número de Reynolds nesta situação de vazão máxima, sendo $Re_{m\acute{a}x} = 113,43$, que é considerado um valor baixo, característico de um regime laminar, para o qual o fluxo comporta-se de maneira ordenada fluindo em camadas lineares paralelas ao eixo de escoamento. Em tubos cilíndricos o regime só é considerado como estando em transição para a turbulência a partir de valores de Reynolds entre 2.100 e 3.500, muito distante do encontrado.

Para os cálculos utilizados neste trabalho, considerou-se o reator como um PFR (reator tubular com fluxo pistonado), este tipo de reator é classificado por operar com um fluxo ordenado, sem difusão longitudinal ao longo do escoamento e, portanto, sem diferenças de velocidade para quaisquer partículas dentro do sistema, com isso o tempo de residência é o mesmo para todos os elementos do fluido no reator (Levenspiel, 1966). Entretanto, o fluxo máximo encontrado na faixa de trabalho utilizada caracteriza escoamento laminar e o reator, na realidade, apresenta um perfil de velocidade não plano, havendo uma distribuição de tempos de residência. Esta divergência deve ser considerada como um fator de desvio e um ponto a ser estudado com maior profundidade.

Em geral, para reatores PFR anulares, o valor do comprimento do tubo costuma ser bem maior do que o valor do diâmetro do mesmo, como neste caso, assim considera-se que após alcançar o escoamento plenamente desenvolvido, não há modificações bruscas na configuração das velocidades das partículas na medida em que estas avançam pelo reator. Além disso, devido à espessura de escoamento anular ser pequena (7 mm) considera-se que existe favorecimento da transferência de massa, mesmo sendo o regime laminar.

4.2. Influência da Umidade

Os estudos de fotodegradação de Dibble e Raupp (1990) e de Raupp e Junio (1993) demonstram que a fotoatividade catalítica do dióxido de titânio decai drasticamente na ausência de umidade e que após algumas horas ocorre a desativação completa do catalisador.

A presença de radicais hidroxila é essencial para a reação de fotocatalise, pois são considerados os oxidantes primários para a degradação. Assim sendo, é necessário que sejam repostos durante o processo, reidratando o fluxo inicial por meio de uma corrente de vapor d'água adicionada à corrente de entrada do sistema.

Para o n-octano a fotodegradação foi avaliada em uma ampla faixa de umidade relativa. Com um fluxo de alimentação de concentração inicial de COV conhecida e um tempo de residência selecionado, esperou-se que o sistema atingisse o estado estacionário e introduziu-se certa quantidade controlada de umidade na corrente de entrada medindo-se a concentração final obtida após a reação e conseqüentemente a porcentagem de degradação. A temperatura foi monitorada durante os experimentos e manteve-se estável.

Para cada fração de umidade adicionada à entrada obteve-se um valor de conversão total do COV mantendo-se fixos o tempo de residência e a concentração inicial do mesmo. Os resultados obtidos para concentração inicial média de 108 ppmv de n-octano, tempo de residência de 23 segundos e temperatura média de 56 °C podem ser observados na Figura 4.1:

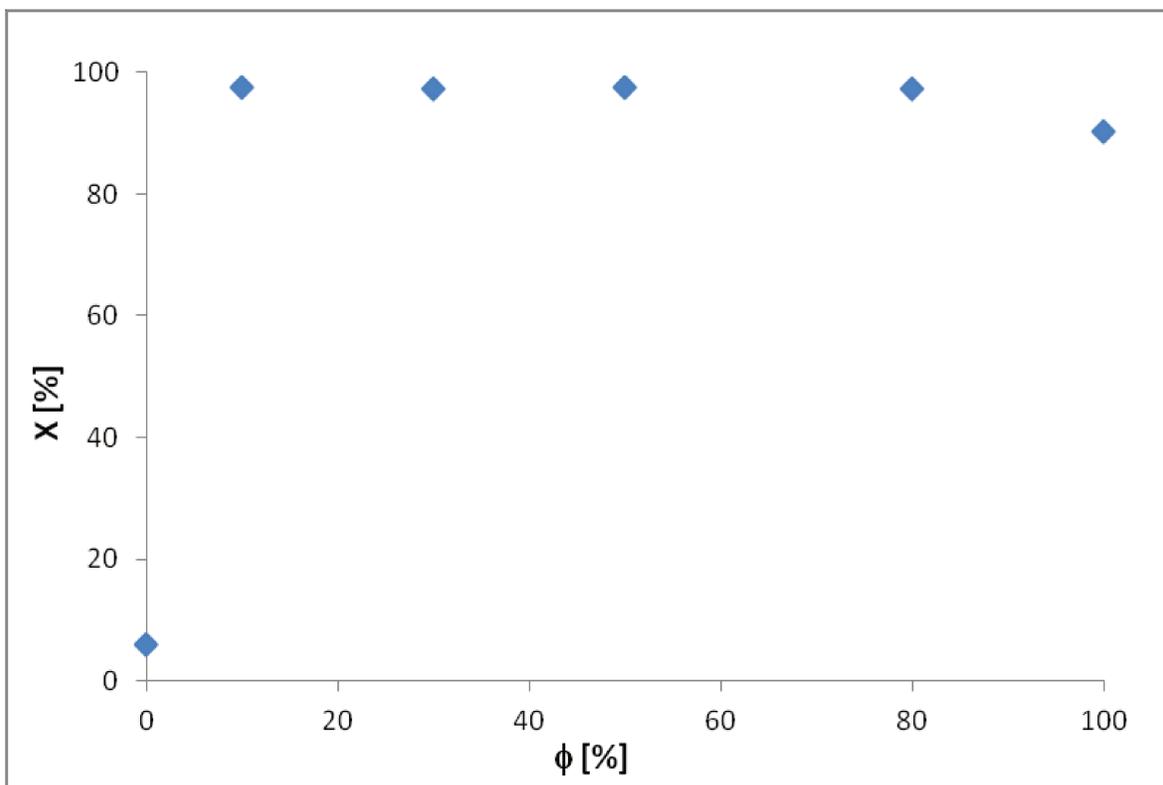


Figura 4.1 – Conversão de fotodegradação de n-octano em função da umidade relativa, $\tau = 23$ s, $C_0 = 108$ ppmv, $T = 56$ °C

Para o experimento em condições secas, ou seja, na ausência de umidade, observou-se que em um primeiro momento a conversão obtida era de 80% porém, dentro de poucos minutos, este valor decaiu rapidamente até que após 20 minutos estabilizou-se em um valor próximo a 6%. A alta conversão inicial provavelmente deve-se ao fato de já existirem algumas moléculas de água adsorvidas na superfície do TiO_2 utilizadas para a degradação imediata porém, após consumidas, e sem a devida reidratação do sistema, a conversão reduziu-se drasticamente pela ausência dos radicais hidroxila.

Para a condição de corrente de entrada mais úmida possível, próxima a 100% de umidade, observou-se uma leve redução no valor de conversão, chegando aproximadamente a 90%. Este resultado está de acordo com a literatura que mostra que a velocidade da degradação é consideravelmente reduzida para fluxos com altos valores de umidade (Dibble e Raupp, 1992; Raupp e Junio, 1993; Alberici, 1996). Entretanto, também é possível tratar-se de erro experimental, já que este ponto foi coletado uma única vez sem repetição e o desvio apresentado em relação aos outros pontos foi pequeno em termos de valor absoluto.

A partir destes resultados considerou-se que para a fotodegradação do n-octano os valores de conversão não são afetados pela variação da umidade relativa do sistema desde que esta se mantenha dentro de uma faixa de segurança com valores entre 10% e 80%.

Assim, para todos os outros compostos testados a umidade fornecida na corrente de entrada manteve-se entre 25 e 40% da saturação por meio das técnicas de difusão molecular ou borbulhamento. Esta faixa de umidade está próxima à faixa usualmente encontrada em atmosferas de ambientes fechados que é de 20 a 60% de umidade relativa.

4.3. Concentração Inicial

A dependência da concentração inicial do composto orgânico volátil sobre a conversão de fotodegradação tem sido estudada por alguns pesquisadores (Dibble e Raupp, 1990; Alberici, 1997). Em geral tem sido demonstrado que para baixas concentrações a reação é independente da concentração inicial de COV, contudo para concentrações mais altas apresenta uma cinética de primeira ordem.

Neste trabalho a influência da concentração inicial do COV foi estudada na degradação do n-octano, utilizando-se uma faixa entre 60 e 110 ppmv na corrente de entrada, e sendo mantidos fixos o tempo de residência de 24 segundos, a umidade relativa de 40% e a temperatura de 54 °C. Na Figura 4.2 são mostrados os valores de conversão obtidos, demonstrando que, para a faixa estudada, a concentração inicial não afeta a conversão.

Este resultado está de acordo com a literatura tratando-se de baixos valores de concentração inicial, para os quais era esperado que houvesse pouca ou nenhuma influência deste parâmetro na conversão de fotodegradação.

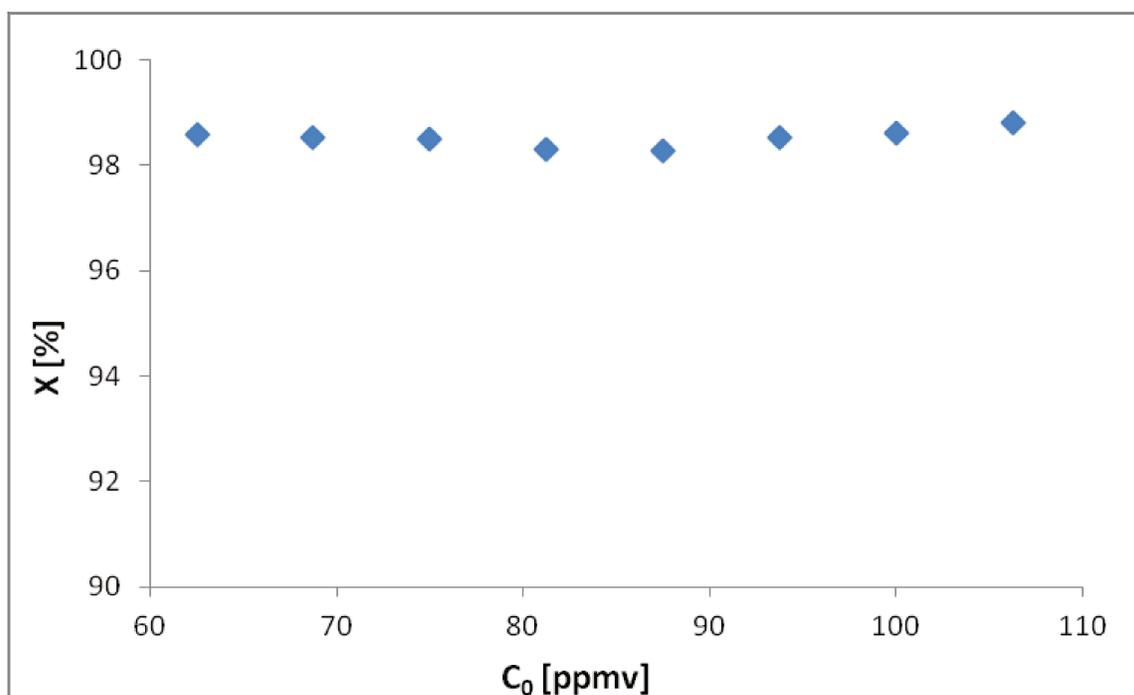


Figura 4.2 – Conversão de fotodegradação de n-octano em função da concentração de entrada,

$$\tau = 24 \text{ s}, \phi = 40\%, T = 54 \text{ }^\circ\text{C}$$

4.4. Desativação Catalítica

Na fotodegradação do o-xileno percebeu-se uma baixa conversão já no primeiro ponto coletado, próxima a 33% para tempo de residência 6,7 s, sendo que na degradação do n-octano a conversão obtida em condições similares foi mais do que o dobro (próxima a 65%). Nos pontos seguintes ocorreu o oposto do que era esperado, pois aumentando-se o tempo de residência o valor de conversão decaía cada vez mais. A partir do quarto ponto coletado os valores de conversão na entrada e na saída eram praticamente os mesmos, concluindo-se que a degradação não estava mais ocorrendo. Os resultados de fotodegradação do o-xileno para concentração inicial média de 101 ppmv, umidade relativa de 40% e temperatura de 56 °C podem ser vistos na Figura 4.3:

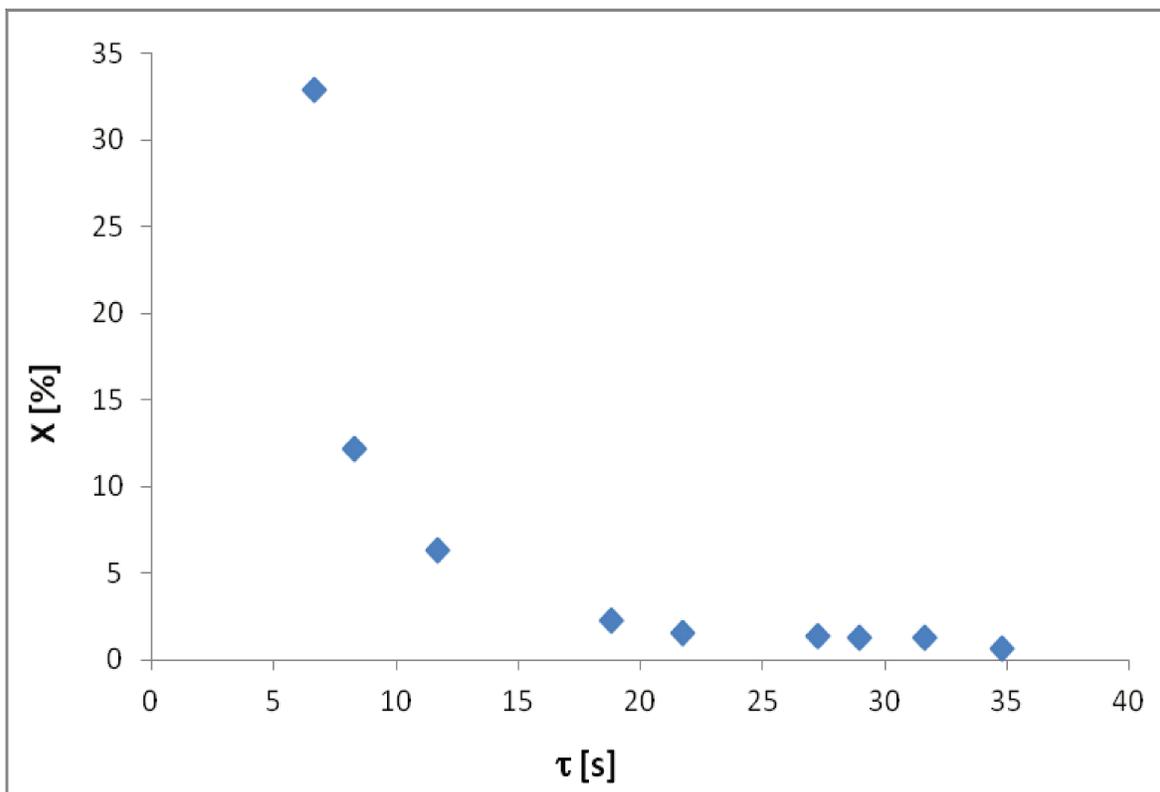


Figura 4.3 – Conversão de fotodegradação de o-xileno em função do tempo de residência, $C_0 = 101$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 56$ °C

A explicação para este comportamento é a ocorrência da desativação catalítica do dióxido de titânio, que impediu a reação de degradação de prosseguir, conforme previsto na literatura para compostos aromáticos, conforme já citado. A comprovação visual foi realizada observando-se pequenos cristais de coloração marrom amarelada ao investigar-se o catalisador após o teste com o-xileno. Estes cristais já foram reportados na literatura (Fu, Zeltner e Anderson, 1995; Alberici, 1996; Sitkiewitz e Heller, 1996; Zhonga, et. al., 2009) e supõe-se que devam se tratar de possíveis espécies intermediárias formadas e que são adsorvidas pela superfície do catalisador competindo com os radicais hidroxila, bloqueando os sítios ativos e interrompendo assim a continuidade da reação, um dos compostos detectados como um frequente causador deste bloqueio é o tolueno. Este fenômeno também é chamado de envenenamento do catalisador.

Este fato foi constatado apenas para o-xileno, não sendo observado para nenhum dos outros compostos não aromáticos estudados. A partir desta constatação optou-se por desconsiderar neste estudo os experimentos com importantes poluentes da classe BTEX, uma vez que todos devem desativar o catalisador nestas condições.

Algumas técnicas sugeridas pela literatura para regeneração da atividade fotocatalítica do TiO_2 foram testadas, entre elas iluminação UV do catalisador com passagem de ar puro (descontaminado e sem umidade) e passagem de ar úmido na ausência de iluminação, porém nenhuma delas surtiu os efeitos desejados, mesmo tendo sido aplicadas por um período de mais de 15 horas consecutivas. O catalisador só foi reativado mediante inserção de solução de peróxido de hidrogênio em presença de luz UV por algumas horas. Observou-se o desaparecimento dos cristais amarelados e concluiu-se que a reativação do catalisador havia sido conseguida. Mesmo assim, optou-se por reaplicar a camada de TiO_2 com posterior secagem com ar comprimido para garantir que o filme catalítico resultante fosse o mesmo utilizado nos experimentos realizados antes e após o teste com o-xileno.

4.5. Ajuste de Modelos Cinéticos

Um modelo cinético se propõe a explicar quantitativamente e qualitativamente os fenômenos decorrentes em uma reação ou sistema de reações químicas. Para analisar a cinética que ocorre no processo de fotodegradação catalítica dos COV estudados optou-se por investigar três diferentes modelos cinéticos, sendo eles o de primeira ordem, o de segunda ordem e o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood. Os dados experimentais coletados serão ajustados a estes modelos e será feita a verificação da adequação ou não dos mesmos.

A temperatura é um importante parâmetro de influência nos modelos cinéticos, portanto, um estudo mais aprofundado de variação de temperatura também está incluído neste tópico.

4.5.1. Modelo Cinético de Primeira Ordem

O reator construído é considerado um PFR, para o qual a composição do fluido varia ponto a ponto ao longo do escoamento. O balanço de massa deste reator pode ser feito para um elemento diferencial de volume dV em função do elemento diferencial de tempo dt , conforme a equação 4.1, sendo Q a vazão do fluxo gasoso, C a concentração da substância e dC um elemento diferencial de concentração:

$$Q.C.dt = Q.(C + dC).dt + (r_A)dV.dt \quad (4.1)$$

Para uma reação monomolecular, irreversível, de primeira ordem, ocorrendo a volume constante, a taxa de consumo de determinada substância (r_A) é dada pela equação 4.2, onde K' é a constante de primeira ordem:

$$r_A = -\frac{dC}{dt} = K'C \quad (4.2)$$

Substituindo-se a equação da reação de primeira ordem (4.2) na equação do balanço de massa para o reator PFR (4.1) obtém-se:

$$Q.C = Q.(C + dC) + (K'C).dV \quad (4.3)$$

$$-\frac{dC}{C} = \frac{K'}{Q}.dV \quad (4.4)$$

Integrando-se a concentração nos limites de entrada (C_0) e de saída (C) e no volume inicial (zero) ao final (volume total do reator) temos:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K' \cdot \frac{V}{Q} \quad (4.5)$$

A variável V/Q é chamada tempo de residência do reator (τ) e pode ser medida em segundos:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (4.6)$$

O sinal negativo da equação 4.5 pode ser retirado pela propriedade dos logaritmos invertendo-se o nominador e o denominador dentro da função ln, e substituindo-se o tempo de residência da equação 4.6 obtém-se:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K' \cdot \tau \quad (4.7)$$

Os experimentos foram realizados variando-se a vazão e, conseqüentemente, o tempo de residência permitindo o estudo do comportamento cinético do reator.

Um modelo cinético de primeira ordem pode ser ajustado aos dados experimentais coletados por meio de uma curva $\ln(C/C_0)$ em função do τ , sendo o valor da constante de primeira ordem K' obtido pelo coeficiente angular da reta. Na Figura 4.4 é mostrada esta curva obtida para a fotodegradação de n-octano com concentração inicial média de 103 ppmv, umidade relativa de 27% e temperatura média de 56 °C.

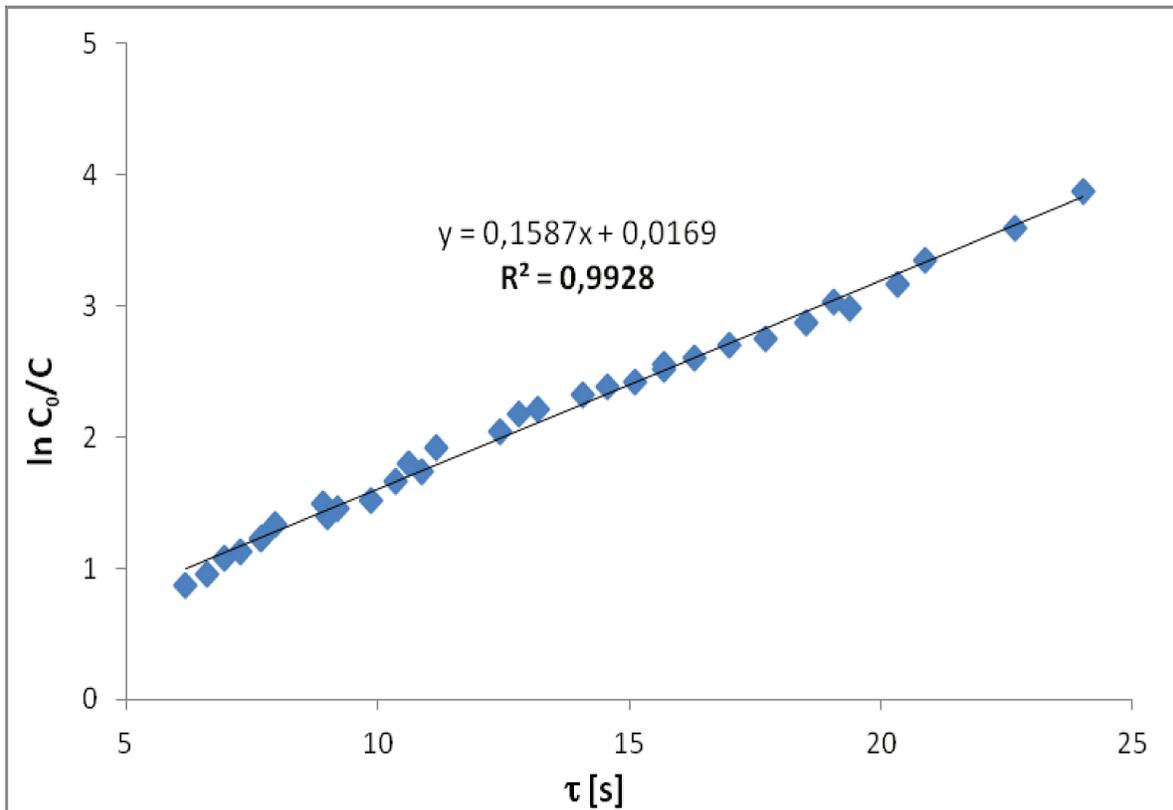


Figura 4.4 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 56$ °C

O ajuste da curva obtido com uma tendência linear foi alto, com $R^2 = 0,9928$ e o valor de K' encontrado a partir do coeficiente angular foi de $0,1587 \text{ s}^{-1}$.

Da mesma maneira, o modelo cinético de primeira ordem foi testado para os outros COV estudados, com exceção do o-xileno que, como já explicado, sofreu a desativação catalítica.

Nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 são mostrados os ajustes do modelo cinético de primeira ordem para a fotodegradação de n-decano, n-hexano, metilciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano respectivamente.

Na Tabela 4.1 podem ser vistos para estes experimentos, além do já comentado para o n-octano, os valores de concentração inicial média (em ppmv), umidade relativa (em %) e temperatura média (em °C).

Tabela 4.1: Dados experimentais utilizados para fotodegradação de COV

| Figura | COV Degradado | C₀ (ppmv) | φ (%) | T (°C) |
|---------------|-----------------------|-----------------------------|--------------|---------------|
| 4.4 | n-octano | 103,2 | 27 | 56 |
| 4.5 | n-decano | 82,0 | 40 | 52 |
| 4.6 | n-hexano | 94,1 | 40 | 60 |
| 4.7 | metilciclohexano | 120,2 | 35 | 59 |
| 4.8 | 2,2,4-trimetilpentano | 103,4 | 35 | 58 |

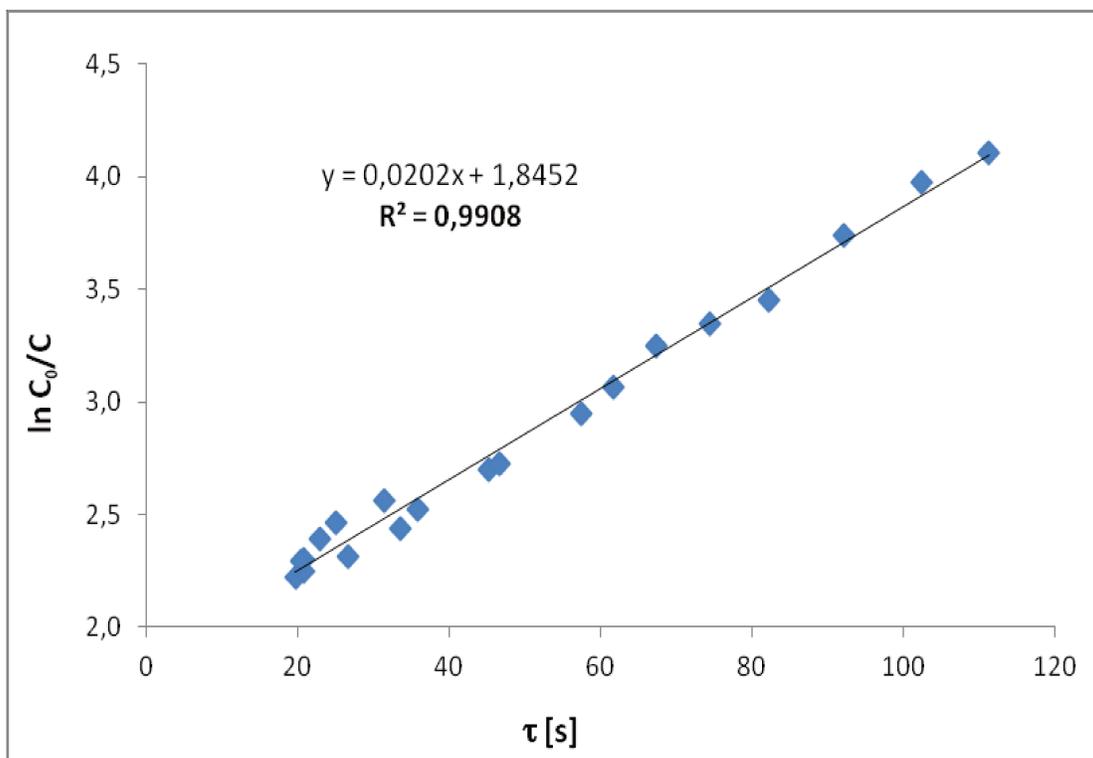


Figura 4.5 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 52$ °C

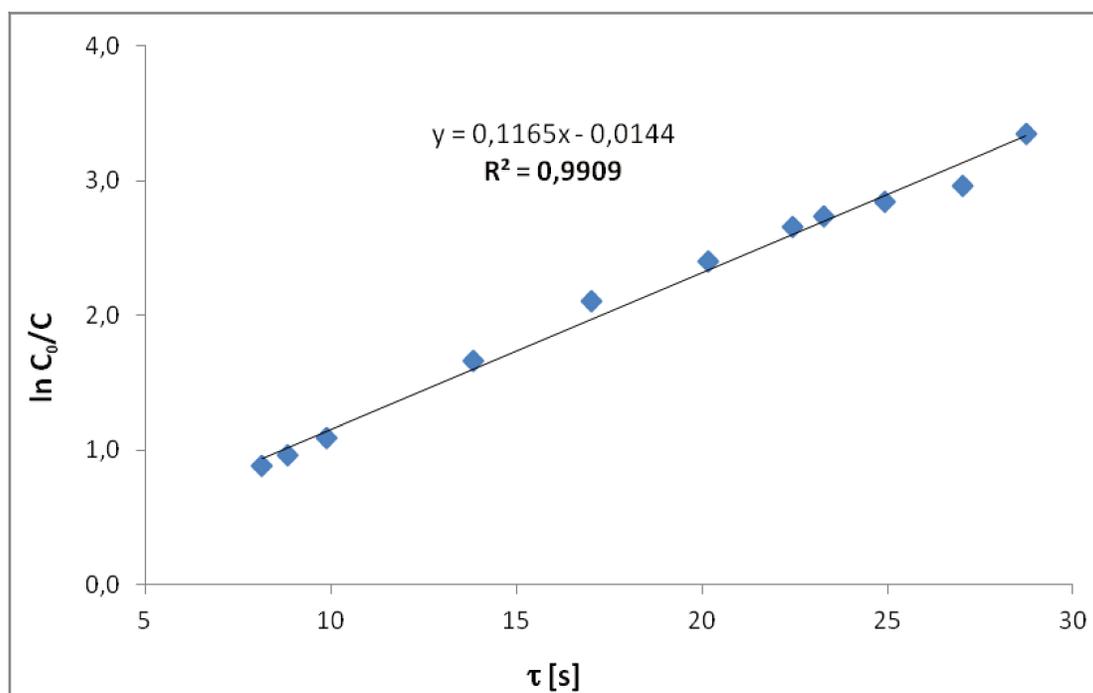


Figura 4.6 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-hexano, $C_0 = 94$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 60$ °C

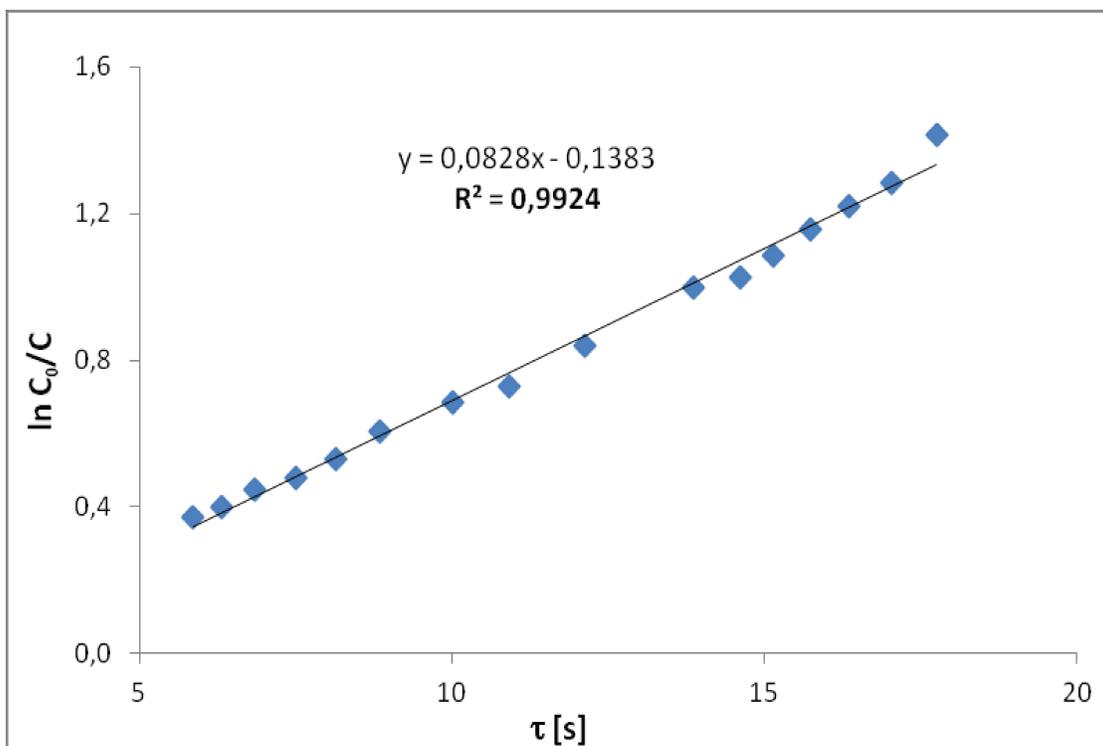


Figura 4.7 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de metilciclohexano, $C_0 = 120$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 59$ °C

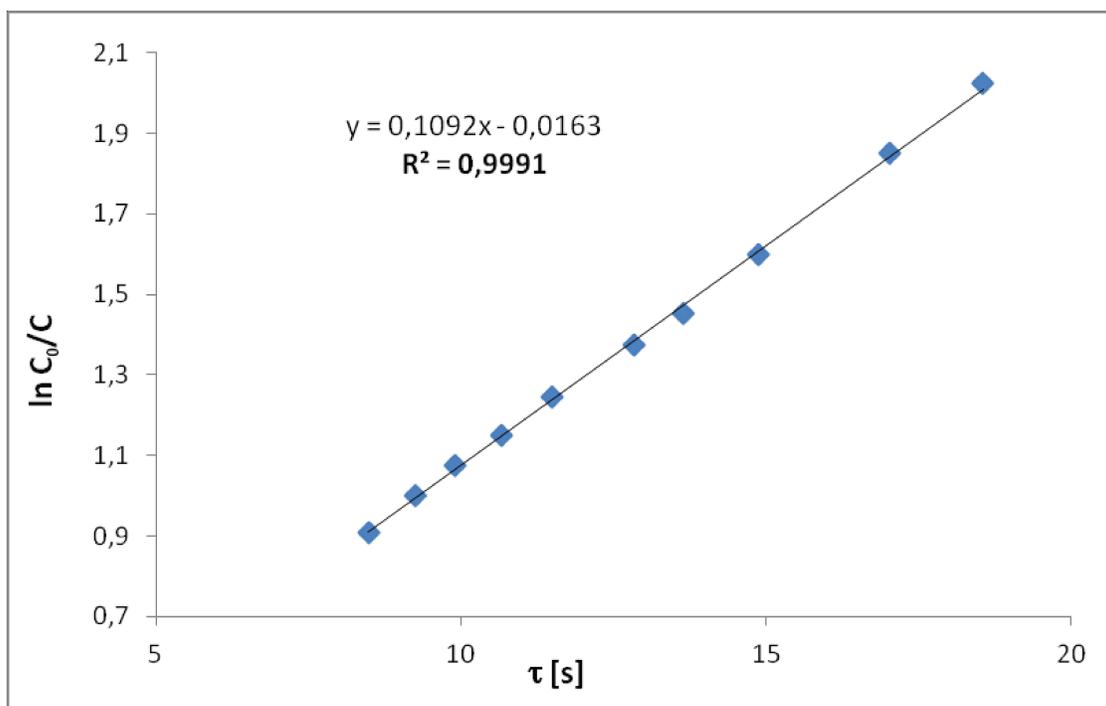


Figura 4.8 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 58$ °C

Na Tabela 4.2 podem ser vistos os dados obtidos para os ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem na fotodegradação dos COV estudados. Os altos valores de R^2 obtidos (de 0,9908 a 0,9991) demonstram que o modelo cinético de primeira ordem representa bem o sistema das reações de fotodegradação para os COV estudados. Os valores das constantes cinéticas de primeira ordem (K') também foram obtidos a partir dos coeficientes angulares das retas e estão de acordo com os valores encontrados na literatura para hidrocarbonetos semelhantes (Alberici, 1996; Vorontsov et. al., 1997).

Tabela 4.2: Dados obtidos pelos ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem

| Figura | COV Degradado | R^2 | K' (s^{-1}) | b |
|---------------|-----------------------|-------------------------|--|----------|
| 4.4 | n-octano | 0,9928 | 0,1587 | 0,0169 |
| 4.5 | n-decano | 0,9908 | 0,0202 | 1,8452 |
| 4.6 | n-hexano | 0,9909 | 0,1165 | -0,0144 |
| 4.7 | metilciclohexano | 0,9924 | 0,0828 | -0,1383 |
| 4.8 | 2,2,4-trimetilpentano | 0,9991 | 0,1092 | -0,0163 |

4.5.2. Modelo Cinético de Segunda Ordem

Um estudo similar foi realizado supondo-se um modelo cinético de segunda ordem, para a qual, supondo-se uma reação monomolecular, irreversível, de segunda ordem, ocorrendo a volume constante, a taxa de consumo de uma substância (r_A) é dada pela equação 4.8, onde K'' é a constante de segunda ordem:

$$r_A = -\frac{dC}{dt} = K''C^2 \quad (4.8)$$

Substituindo-se a equação da reação de segunda ordem (4.8) na equação do balanço de massa para o reator PFR (4.1) obtém-se:

$$Q.C = Q.(C + dC) + (K''C^2)dV \quad (4.9)$$

$$-\frac{dC}{C^2} = \frac{K''}{Q}.dV \quad (4.10)$$

Ao integrar a equação nos limites de concentração (C_0 na entrada e C na saída) e de volume (zero no início e volume total do reator no final) obtém-se a equação (4.11) para a qual V/Q representa o tempo de residência do reator (τ) em segundos:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = K'' \cdot \frac{V}{Q} \quad (4.11)$$

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = K'' \cdot \tau \quad (4.12)$$

Um modelo cinético de segunda ordem pode ser ajustado aos dados experimentais coletados por meio de uma curva $(1/C - 1/C_0)$ em função do τ , sendo o valor da constante de segunda ordem K'' obtido pelo coeficiente angular da reta. Na Figura 4.9 é mostrada esta curva obtida na fotodegradação de n-octano com concentração inicial média de 103 ppmv, umidade relativa de 27% e temperatura média de 56 °C.

O ajuste da curva obtido com uma tendência linear foi baixo, com $R^2 = 0,8356$ (especialmente se comparado ao ajuste obtido para o modelo de primeira ordem na fotodegradação do n-octano com as mesmas condições, $R^2 = 0,9928$), demonstrando que o modelo cinético de segunda ordem não é adequado para representar o sistema com os dados experimentais obtidos.

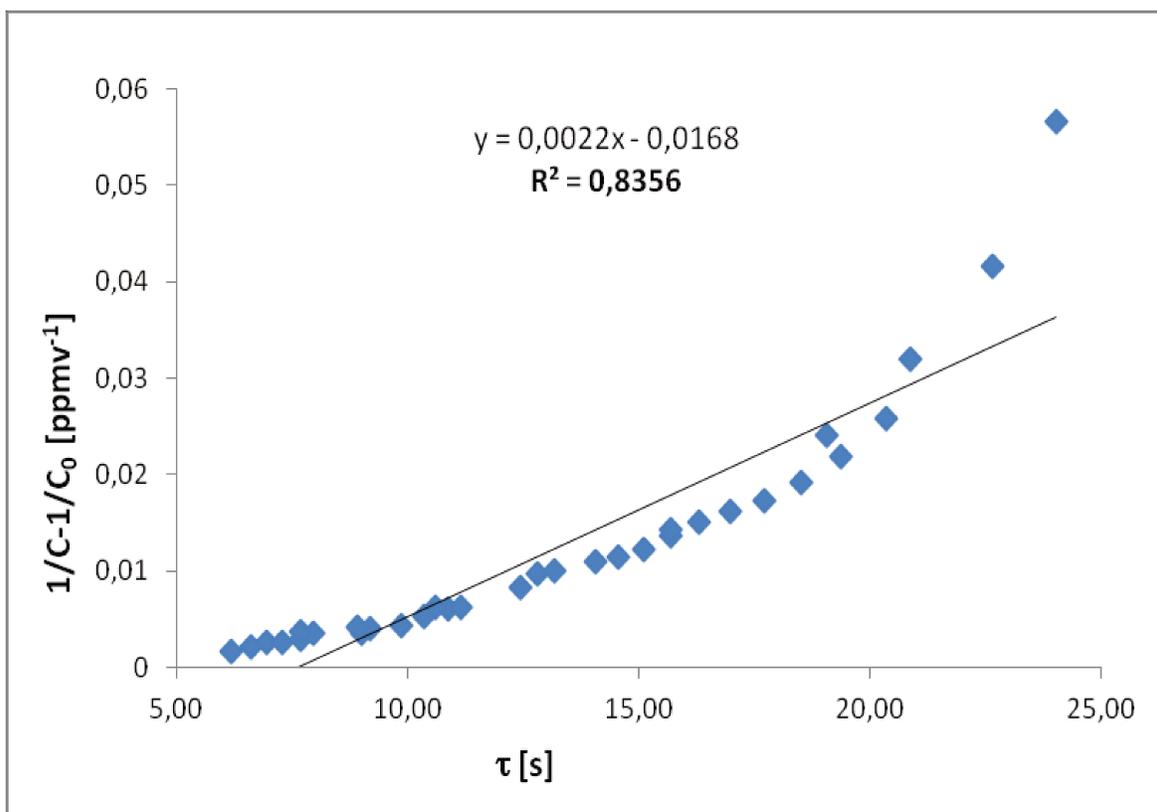


Figura 4.9 – Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 56$ °C

O modelo cinético de segunda ordem foi testado de maneira similar para os outros COV estudados, com exceção do o-xileno devido à desativação catalítica.

Nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 são mostrados os ajustes do modelo cinético de segunda ordem para a fotodegradação de n-decano, n-hexano, metilciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano respectivamente. Para traçar as curvas representadas por estas figuras os valores de concentração inicial média, umidade relativa e temperatura média utilizados foram os mesmos utilizados para traçar as curvas das Figuras 4.5 a 4.8 referentes ao modelo cinético de primeira ordem.

Os ajustes das curvas obtidas com uma tendência linear foram baixos, (com R^2 de 0,9249; 0,4679; 0,9271 e 0,9526), principalmente quando comparados aos obtidos para os modelos cinéticos de primeira ordem (R^2 de 0,9908; 0,9909; 0,9924 e 0,9991). Isso demonstra que o modelo cinético de segunda ordem não é adequado para representar o sistema com os dados experimentais obtidos em nenhum dos COV testados, assim, os valores das constantes de segunda ordem K'' (obtidos a partir dos coeficientes angulares) não foram calculados.

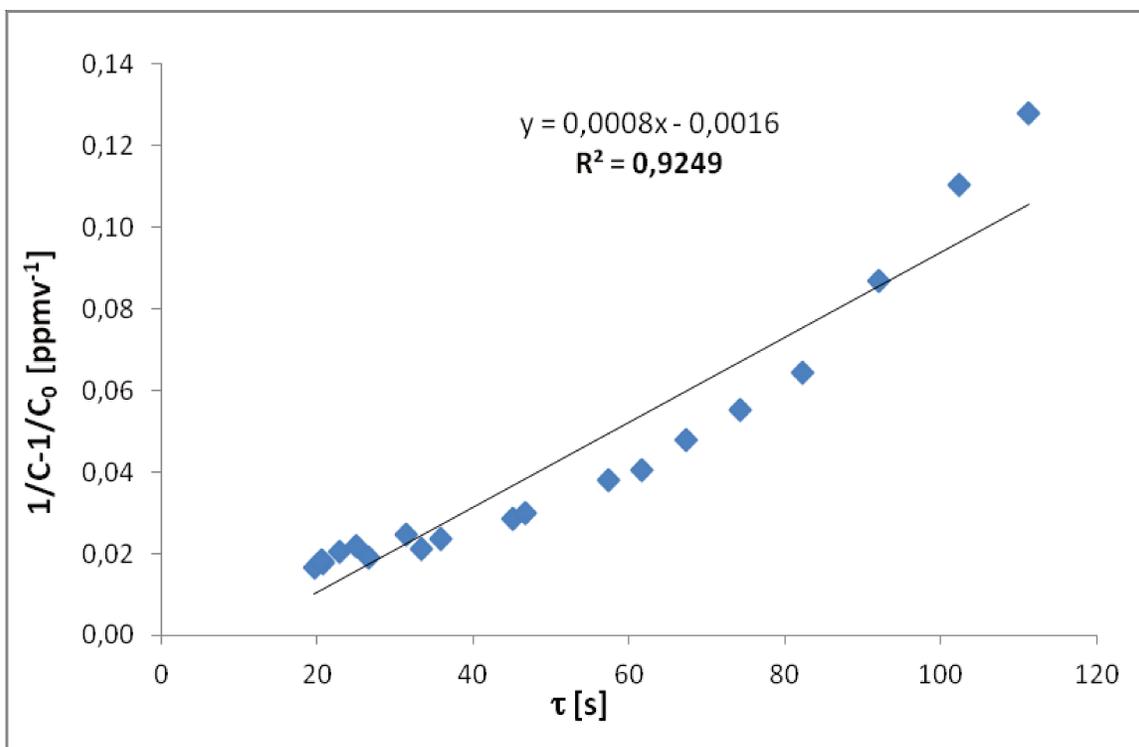


Figura 4.10 – Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 52$ °C

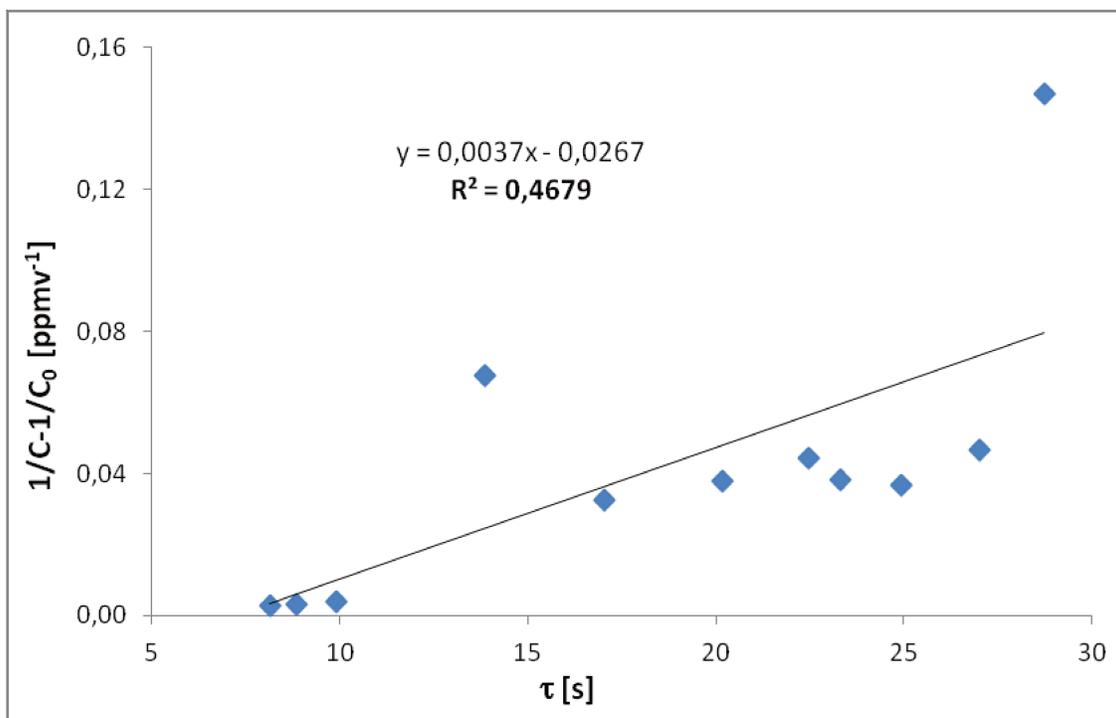


Figura 4.11 – Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de n-hexano, $C_0 = 94$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 60$ °C

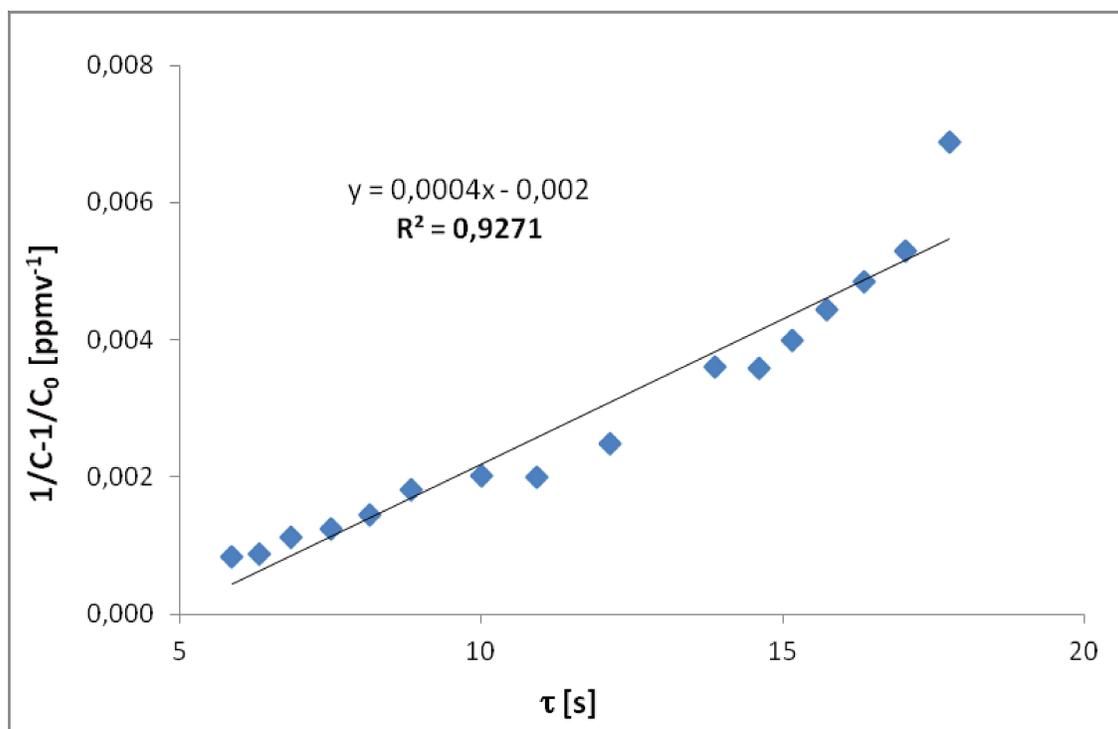


Figura 4.12– Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de metilciclohexano, $C_0 = 120$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 59$ °C

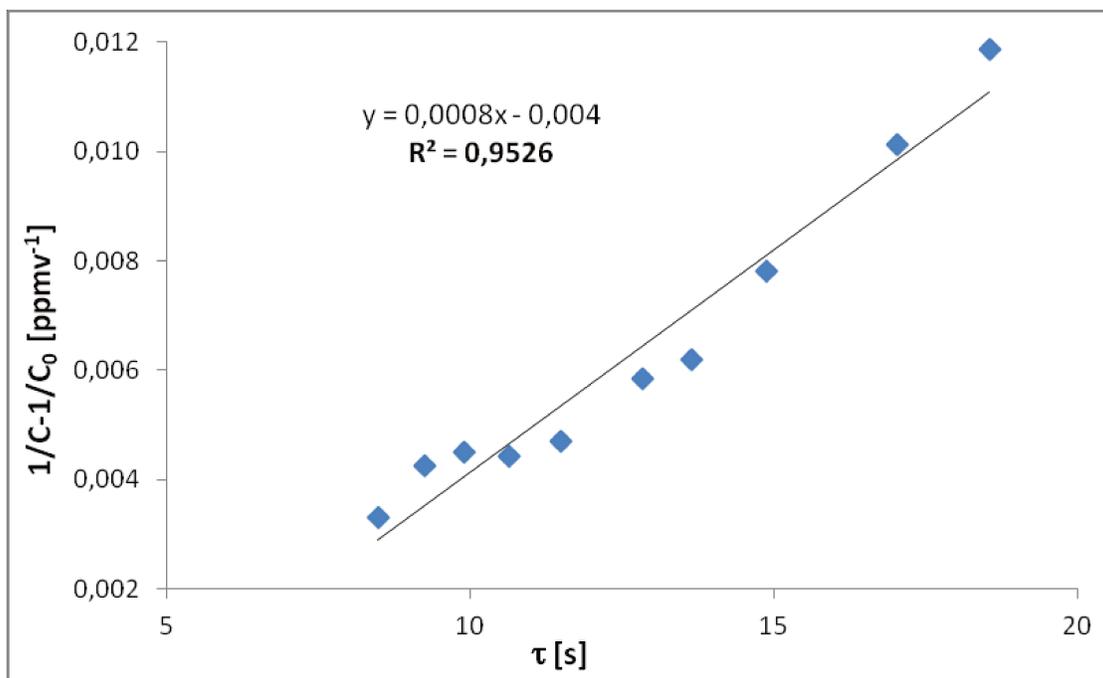


Figura 4.13 – Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano, $C_0 = 103$ ppmv, $\phi = 35\%$, $T = 58$ °C

4.5.3. Influência da Temperatura

A literatura reporta que não há efeitos significativos da temperatura sobre a taxa de degradação dos COV para experimentos realizados em temperaturas elevadas (Peral e Ollis, 1992; Kutsuna, et. al., 1994; Alberici, 1997).

Neste estudo observou-se o efeito da variação da temperatura na taxa de degradação do n-octano e do n-decano utilizando-se o reator encamisado mantido a 15 °C com banho térmico. Os resultados obtidos a 15 °C foram comparados com os já registrados anteriormente (reator não encamisado) com temperatura média de 56 °C para o n-octano e de 52 °C para o n-decano.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são mostradas as curvas de conversão em função do tempo de residência para os dados obtidos na fotodegradação do n-octano e do n-decano respectivamente, possibilitando uma comparação entre os dados registrados nas diferentes temperaturas.

Os experimentos foram realizados com umidade relativa de 27% e concentração inicial média de 102 ppmv para o n-octano e com umidade relativa de 40% e concentração inicial média de 82 ppmv para o n-decano.

Para ambos os COV testados (n-octano e n-decano) é possível observar o mesmo padrão de comportamento da curva de conversão em função do tempo de residência, seja para o experimento realizado em temperatura mais alta ou em temperatura reduzida, concluindo-se que a variação da temperatura não influenciou no comportamento desta curva.

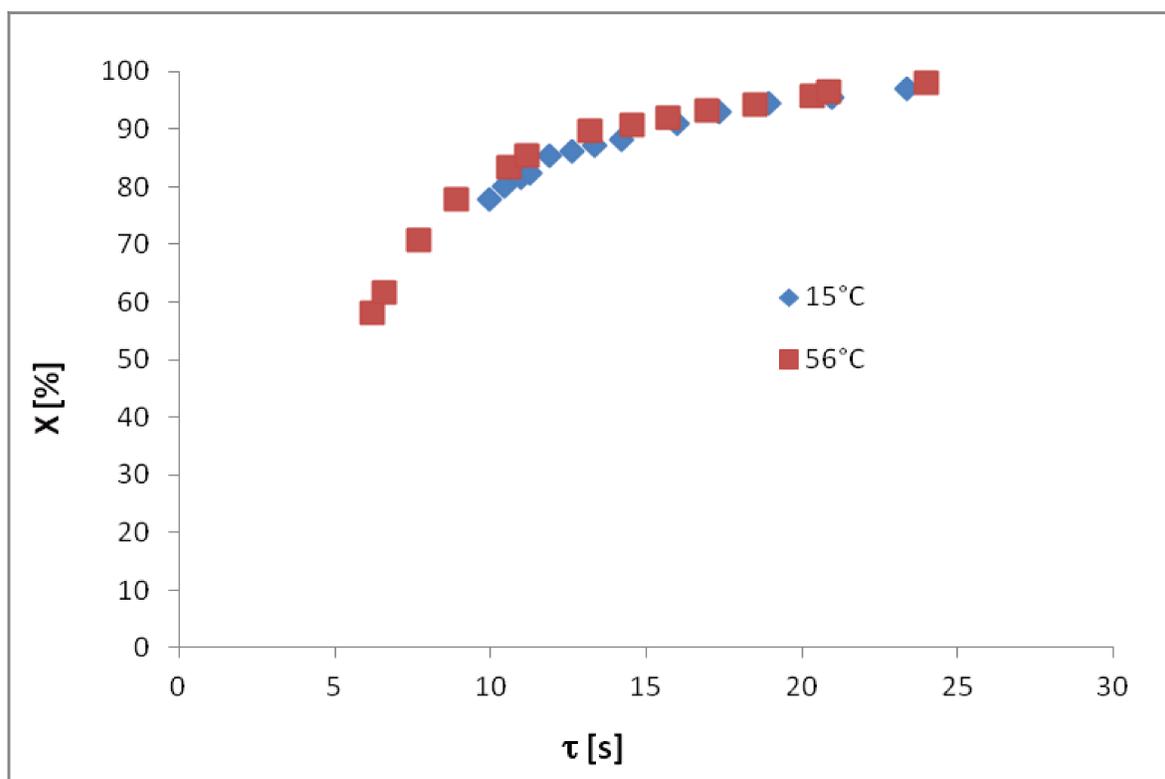


Figura 4.14 – Conversão de fotodegradação de n-octano em função do tempo de residência, $C_0 = 102$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 15$ e 56 °C

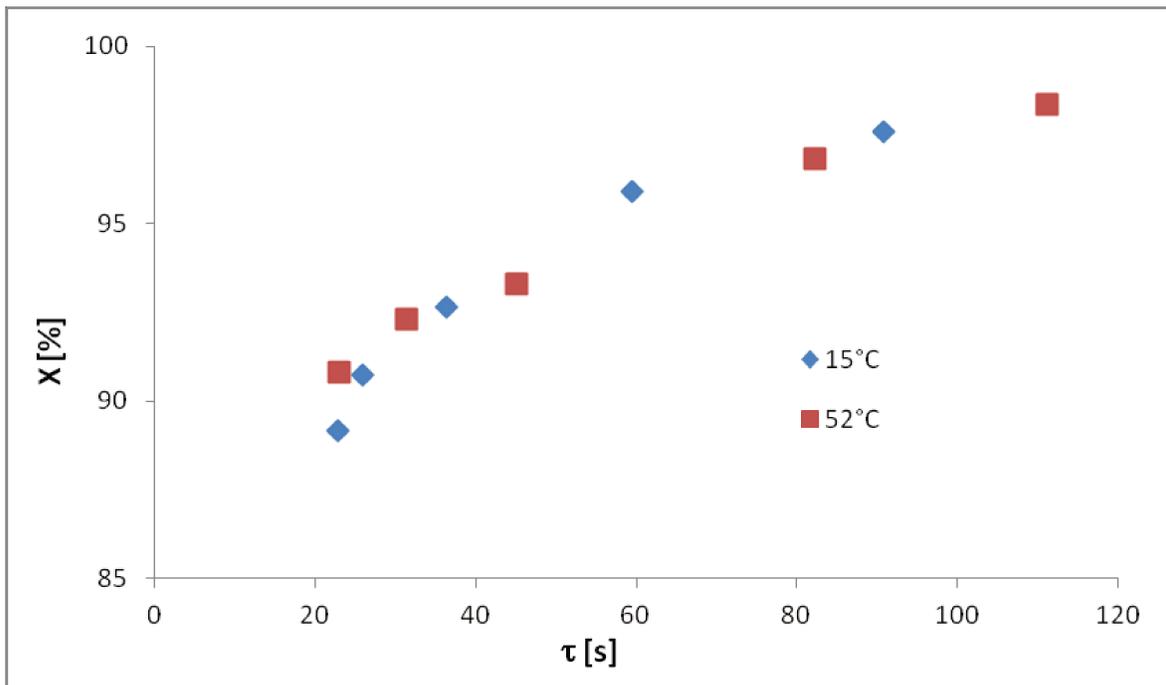


Figura 4.15 – Conversão de fotodegradação de n-decano em função do tempo de residência, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 15$ e 52 °C

Nas Figuras 4.16 e 4.17 são mostrados os ajustes do modelo cinético de primeira ordem para a fotodegradação de n-octano e n-decano respectivamente. A partir delas é possível comparar as duas situações de variação de temperatura, ou seja, com o reator encamisado mantido a 15 °C e sem o controle de temperatura (a 56 °C para n-octano e 52 °C para n-decano). O estudo de temperatura não foi realizado para os outros compostos, apenas para o n-octano e para o n-decano.

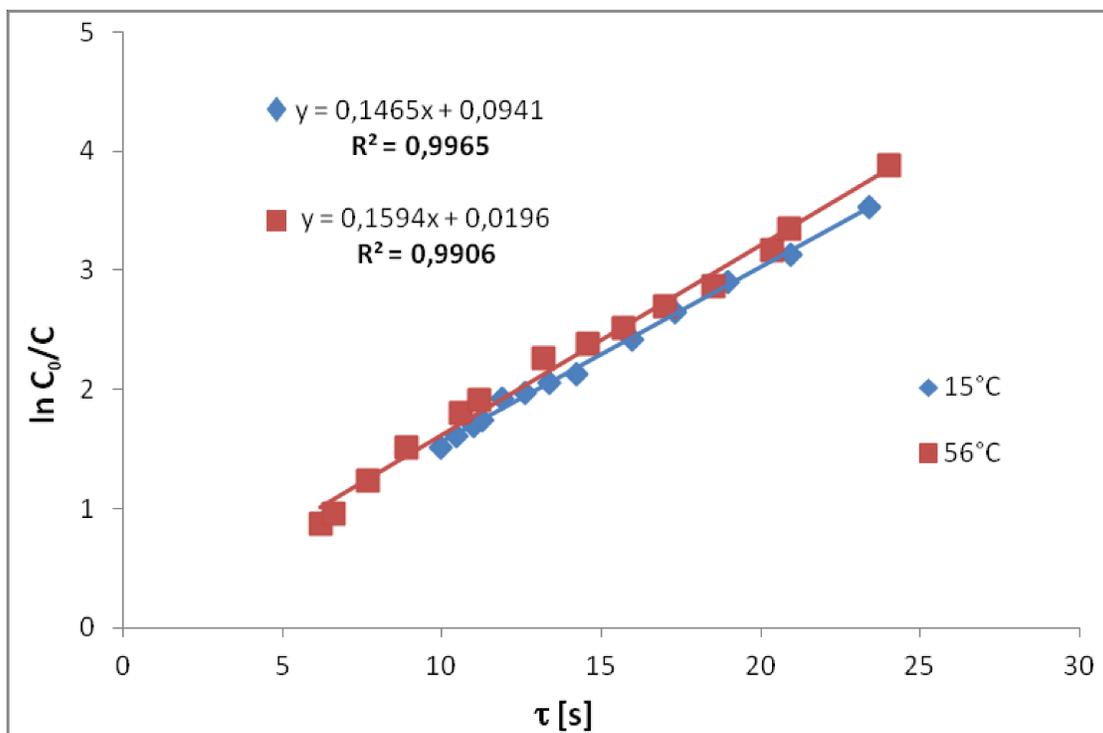


Figura 4.16 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 102$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 15$ e 56 °C

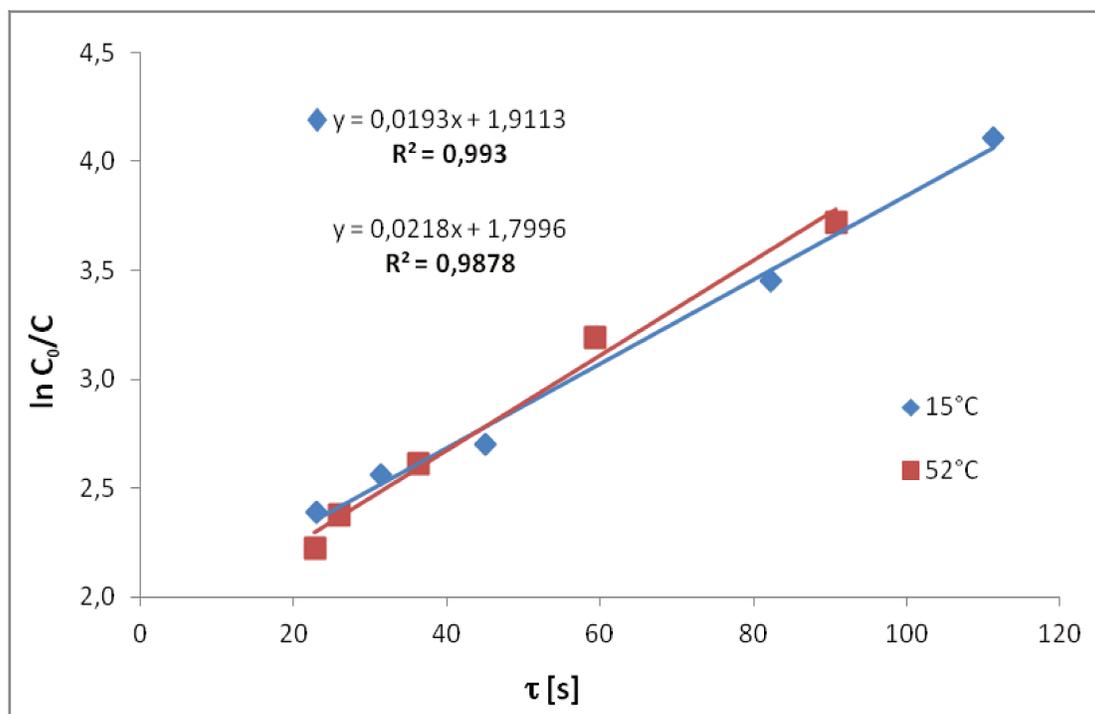


Figura 4.17 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 15$ e 52 °C

Para ambos os COV testados é possível observar que o modelo cinético de primeira ordem representou bem os dados coletados no sistema, os valores de R² apresentaram bons ajustes lineares para as curvas dos experimentos realizados sem controle de temperatura (56 °C para n-octano e 52 °C para n-decano) ou com o reator encamisado (temperatura mantida a 15 °C), e o cálculo das constantes de primeira ordem resultou em valores bastante similares independentemente das temperaturas. Na Tabela 4.3 é mostrada esta comparação para os compostos estudados nas diferentes temperaturas:

Tabela 4.3: Constantes cinéticas de primeira ordem (K') para fotodegradação de n-octano e n-decano

| n-octano | | | | n-decano | | | |
|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| 56 °C | | 15 °C | | 52 °C | | 15 °C | |
| R ² | K' (s ⁻¹) |
| 0,9906 | 0,1594 | 0,9965 | 0,1465 | 0,9878 | 0,0218 | 0,993 | 0,0193 |

Estes resultados permitem concluir que a variação da temperatura não exerce influência significativa na fotodegradação dos compostos orgânicos voláteis testados dentro das condições experimentais estudadas. Entretanto, sabe-se que para reações que obedecem a uma relação puramente cinética, caracterizada, por exemplo, pela constante cinética de primeira ordem K', a taxa da reação é dependente da variação da temperatura.

Segundo a equação de Arrhenius, um aumento na temperatura da reação deve causar um proporcional aumento da constante cinética, isto pode ser visualizado nas equações 4.13 e 4.14, referentes respectivamente à equação de Arrhenius e sua linearização, para as quais A representa uma constante pré-exponencial, E_a a energia de ativação para que a reação ocorra, R a constante dos gases ideais e T a temperatura de operação.

$$K' = A.e^{-E_a/R.T} \quad (4.13)$$

$$\ln(K') = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.14)$$

A Tabela 4.3 permite visualizar que, para ambos os COV estudados, o aumento da temperatura resulta em um pequeno aumento da constante cinética de primeira ordem, embora este efeito seja mínimo. Para o n-octano com um aumento de 41 °C na temperatura (T de 15 para 56 °C) houve um acréscimo de apenas 8% na constante cinética de primeira ordem (K' de 0,1465 para 0,1594 s⁻¹) e para o n-decano com um aumento de 37 °C na temperatura (T de 15 para 52 °C) a constante aumentou apenas 11,5% (K' de 0,0193 para 0,0218 s⁻¹).

Este pequeno efeito da temperatura em relação à cinética da reação pode ter ocorrido devido à baixa energia de ativação da mesma. Sabe-se que reações envolvendo espécies altamente reativas como, por exemplo, os radicais hidroxila neste caso, apresentam energia de ativação baixa o suficiente para fazer com que a temperatura não influencie de maneira significativa na velocidade da reação (Levenspiel, 1966).

Utilizando-se os valores das constantes de primeira ordem para as duas temperaturas trabalhadas (Tabela 4.3) e a constante dos gases ideais $R = 8,314472 \text{ J/K.mol}$ foi possível estimar a energia de ativação e a constante pré-exponencial a partir da equação 4.14. Os valores obtidos foram para n-octano $E_a = 1,62 \text{ kJ/mol}$ e $A = 0,288$, e para n-decano $E_a = 2,56 \text{ kJ/mol}$ e $A = 0,056$. Apesar de não terem sido realizados experimentos a uma terceira temperatura, o que possibilitaria a obtenção de uma curva para análise do comportamento de E_a em função da variação de T, é possível observar pela faixa de grandeza (E_a entre 1 e 3 kJ/mol) que nas reações estudadas a energia de ativação encontrada é relativamente baixa.

Outra possibilidade para explicar a pouca dependência da cinética da reação com a temperatura é supor que a transferência de massa possa influenciar consideravelmente o sistema, afetando o cálculo da constante de velocidade da reação. Uma maneira de avaliar os efeitos da transferência de massa seria aumentar a turbulência no sistema, por exemplo, dobrando o volume do reator e a vazão da corrente, mantendo assim o mesmo tempo de residência e possibilitando uma comparação entre os resultados obtidos nas duas situações. Contudo, esta investigação não fez parte do escopo deste trabalho.

4.5.4. Modelo de Adsorção de Langmuir-Hinshelwood (LH)

Ao estudar a cinética da reação de fotodegradação de COV também é possível avaliar a importância da adsorção no mecanismo da reação, visto ser esta uma etapa essencial do processo de fotocatalise heterogênea. Uma suposição adequada é a de que a adsorção das espécies na superfície do catalisador possa ter um efeito importante, fazendo com que a constante cinética seja apenas uma parte da constante global das reações de fotodegradação, que também deve ser composta por um fator adicional de caráter adsorvivo.

Alguns pesquisadores tem utilizado a expressão de Langmuir-Hinshelwood (LH) para descrever a reação de degradação fotocatalítica especialmente para compostos orgânicos voláteis em baixas concentrações, enfatizando a importância da etapa de adsorção do soluto sobre o catalisador (Alberici, 1996; Mills, Davies e Worsley, 1993; Wang, Tsai e Hsieh, 1998).

A taxa da reação no modelo LH é dada pela equação 4.15, onde K é uma constante da taxa da reação (cinética) e k é uma constante de adsorção, que representa a proporção de moléculas de soluto que adere na superfície do catalisador.

$$r_A = -\frac{K.k.C}{1+k.C} \quad (4.15)$$

Substituindo-se a equação 4.15 na equação 4.1 para o balanço de massa do reator e integrando-se com os devidos limites iniciais e finais pode-se obter a equação 4.16 (Alberici, 1996; Mills, Davies e Worsley, 1993):

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{1}{K.k} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{K} \cdot (C_0 - C) \quad (4.16)$$

Na equação 4.17 é mostrada uma forma linear da equação 4.16 em função do tempo de residência:

$$\frac{\tau}{(C_0 - C)} = \frac{1}{K \cdot k} \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)}{(C_0 - C)} + \frac{1}{K} \quad (4.17)$$

É possível comprovar a adequação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir-Hinshelwood pela curva de $\tau/(C_0 - C)$ em função de $\ln(C_0/C)/(C_0 - C)$ e os valores das constantes K e k podem ser determinados respectivamente pelos coeficientes linear e angular da reta obtida. Nas Figuras 4.18 e 4.19 são mostrados os ajustes do modelo LH para a reação de fotodegradação de n-octano e de n-decano, respectivamente. O estudo também foi feito a diferentes temperaturas para analisar o efeito deste parâmetro nos resultados obtidos.

Para o n-octano utilizou-se concentração inicial média de 102 ppmv, umidade relativa de 27% e a temperatura média na parede do reator foi estudada a 15 e 56 °C. Para o n-decano trabalhou-se com concentração inicial média igual a 82 ppmv, umidade relativa igual a 40% e temperaturas médias de 15 e 52 °C.

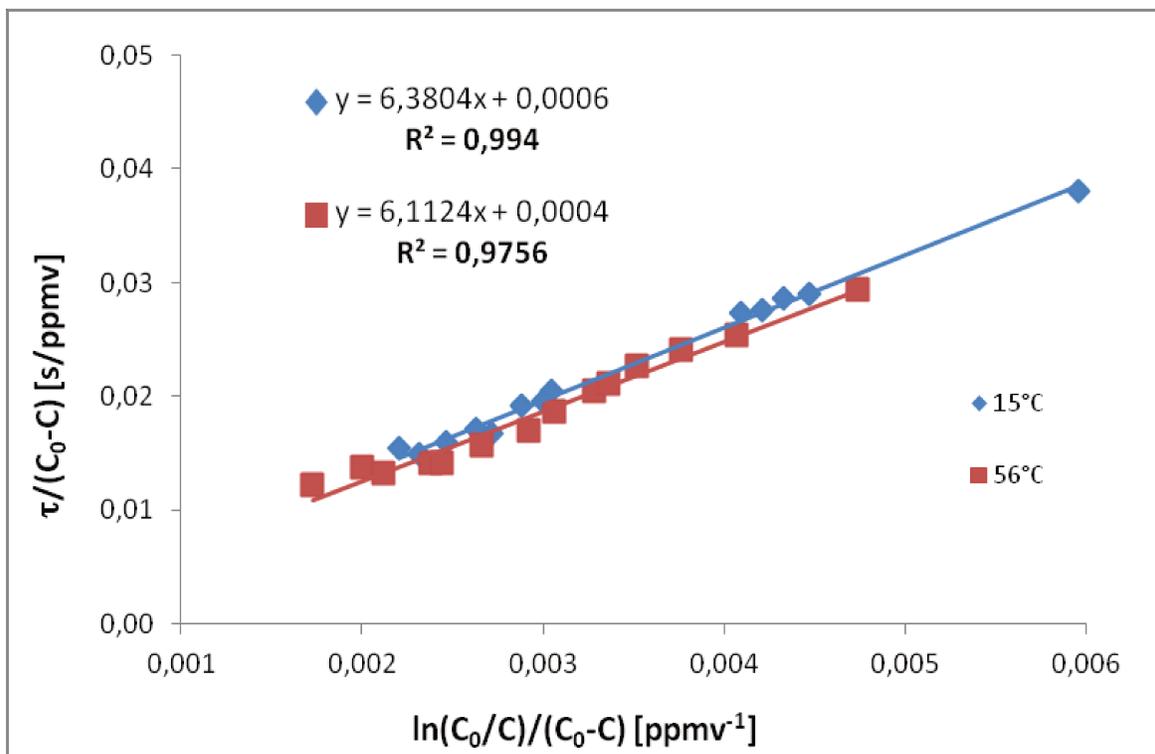


Figura 4.18 – Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotodegradação de n-octano, $C_0 = 102$ ppmv, $\phi = 27\%$, $T = 15$ e 56 °C

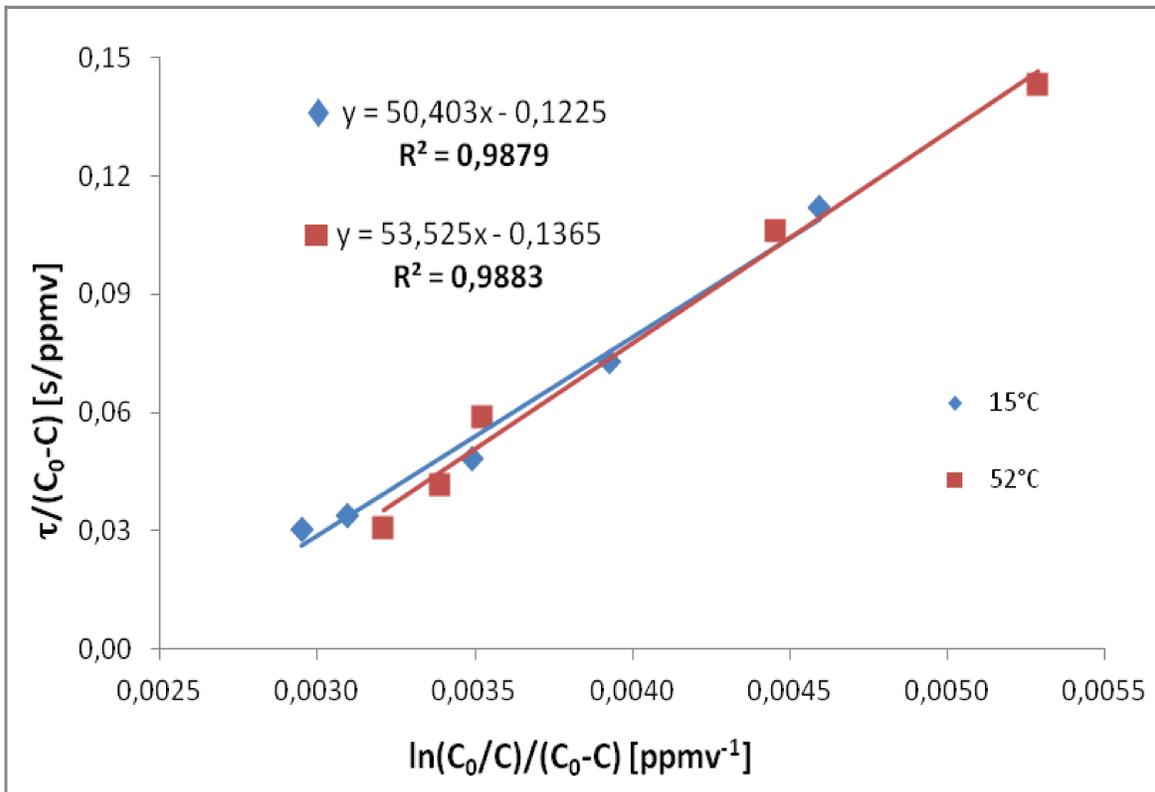


Figura 4.19 – Ajuste do modelo de adsorção de LH para fotodegradação de n-decano, $C_0 = 82$ ppmv, $\phi = 40\%$, $T = 15$ e 52 °C

Nas tabelas 4.4 para n-octano e 4.5 para n-decano são mostrados os valores encontrados para as constantes K e k obtidos respectivamente a partir dos coeficientes linear e angular das retas mostradas nas figuras 4.18 e 4.19, para as quais observou-se bons ajustes lineares (R^2 de 0,994 e 0,9756 para n-octano e R^2 de 0,9879 e 0,9883 para n-decano) nas diferentes temperaturas testadas.

Apesar destes ajustes lineares obtidos para o modelo LH serem consideravelmente adequados, ainda não foram melhores do que os observados para os ajustes lineares encontrados para o modelo cinético de primeira ordem (Tabela 4.2), permitindo-se concluir que o modelo cinético de primeira ordem ajustou melhor os dados experimentais obtidos do que o modelo LH.

Tabela 4.4: Constantes da taxa (K) e constantes de adsorção (k) para fotodegradação de n-octano a 15 e 56 °C

| n-octano | | | | | |
|----------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------------|
| 56 °C | | | 15 °C | | |
| R² | K (g/m³.s) | k (m³/g) | R² | K (g/m³.s) | k (m³/g) |
| 0,9756 | 2,50 | 0,065 | 0,9940 | 1,67 | 0,094 |

Tabela 4.5: Constantes da taxa (K) e constantes de adsorção (k) para fotodegradação de n-decano a 15 e 52 °C

| n-decano | | | | | |
|----------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------------|
| 52 °C | | | 15 °C | | |
| R² | K (g/m³.s) | k (m³/g) | R² | K (g/m³.s) | k (m³/g) |
| 0,9883 | -0,007 | -2,550 | 0,9879 | -0,008 | -2,430 |

Para ambos os compostos testados a variação da temperatura novamente mostrou não ser um fator de influência significativa no sistema, apesar de que o comportamento sugerido por Arrhenius foi seguido para os dois COV, ou seja, ao aumentar a temperatura de 15 para 56 °C no caso do n-octano ou de 15 para 52 °C no caso do n-decano, as constantes cinéticas K também aumentaram, mesmo sendo um aumento quantitativamente pequeno (acréscimo de aproximadamente 33,3% para K do n-octano e de aproximadamente 11,4% para K do n-decano).

O mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood supõe que a taxa de uma reação heterogênea seja controlada pela reação de adsorção das moléculas, neste caso moléculas do COV adsorvidas na superfície do catalisador. Contudo, para baixas concentrações, a taxa da reação no modelo LH (equação 4.15) aproxima-se da taxa da reação para o modelo de primeira ordem (equação 4.2):

$$\text{Para } C \downarrow: 1+k.C \approx 1 \rightarrow r_A = -\frac{K.k.C}{1+k.C} \approx -\frac{K.k.C}{1} \rightarrow r_A = -K'C \quad (4.18)$$

Da mesma maneira, altas concentrações levariam o modelo LH a assumir uma dependência de ordem zero com relação à concentração, conforme análise:

$$\text{Para } C \uparrow: 1+k.C \approx k.C \rightarrow r_A = -\frac{K.k.C}{1+k.C} \approx -\frac{K.k.C}{k.C} \rightarrow r_A = -K \quad (4.19)$$

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia extremamente útil para a fotodegradação de compostos orgânicos voláteis existentes em baixas concentrações, da ordem de partes por milhão, como nos casos estudados. Assim, a análise da equação 4.18 é apropriada para os estudos realizados neste trabalho e, a partir dela, pode-se concluir que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de adsorção de Langmuir-Hinshlewood devido às baixas concentrações em que os COV foram estudados. A taxa de reação do modelo LH se reduziu à taxa de reação de um modelo cinético de primeira ordem, e a adsorção não se mostrou importante nestes casos. O mesmo não poderia ser afirmado, sem investigação experimental, se o estudo fosse realizado com concentrações de COV mais elevadas.

No caso do ajuste do modelo de adsorção de LH para a fotodegradação do n-decano (Figura 4.19) foram obtidos coeficientes lineares negativos ($b = - 0,1225$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $b = - 0,1365$ a $52 \text{ }^\circ\text{C}$) e conseqüentemente valores também negativos para as constantes da taxa da reação ($K = - 0,008 \text{ g/m}^3.\text{s}$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $K = - 0,007 \text{ g/m}^3.\text{s}$ a $52 \text{ }^\circ\text{C}$) e para as constantes de adsorção ($k = - 2,43 \text{ m}^3/\text{g}$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $k = - 2,55 \text{ m}^3/\text{g}$ a $52 \text{ }^\circ\text{C}$) o que pode ser visualizado na Tabela 4.5. Neste caso, os valores negativos gerados permitem concluir que, apesar dos dados experimentais apresentarem bons ajustes lineares para o modelo LH ($R^2 = 0,9879$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,9883$ a $52 \text{ }^\circ\text{C}$), estes ajustes foram meramente matemáticos, e por não haver sentido físico em sua utilização, conclui-se que o modelo LH não se adequa ao sistema real na fotodegradação do n-decano.

4.6. Comparação entre os COV estudados

Neste trabalho foram analisadas as reações de fotodegradação de cinco diferentes compostos orgânicos voláteis, sendo três de cadeia aberta com diferentes números de carbono (n-hexano, n-octano e n-decano), um de cadeia ramificada (2,2,4-trimetilpentano) e um de cadeia cíclica (metilciclohexano). Em função dos resultados obtidos para o composto teste (n-octano), os experimentos para todos os demais compostos foram realizados com umidade relativa dentro da faixa de 25 a 40%, concentração inicial do COV variando na faixa de 60 a 120 ppmv e vazões na faixa de 600 a 14.000 ml/min aproximadamente, obtendo-se tempos de residência entre 5 e 115 segundos.

As temperaturas para os experimentos realizados com o reator sem encamisamento ficaram entre 52 e 62°C, e os experimentos para análise da influência da temperatura foram realizados a 15 °C com o reator encamisado.

Com relação ao estudo cinético, para todos os COV testados os dados obtidos nas reações de fotodegradação se ajustaram melhor para o modelo cinético de primeira ordem. Observando-se a Tabela 4.6 é possível comparar os ajustes lineares deste modelo e as constantes cinéticas de primeira ordem calculadas para todos os compostos e a diferentes temperaturas para n-octano e n-decano:

Tabela 4.6: Dados do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação dos COV testados

| Composto | M (g/mol) | Fórmula | T (°C) | ϕ (%) | C ₀ (ppm) | K' (s ⁻¹) | R ² |
|-----------------------|-----------|---------------------------------|--------|------------|----------------------|-----------------------|----------------|
| n-decano | 142 | C ₁₀ H ₂₂ | 15 | 40 | 82 | 0,0193 | 0,9930 |
| n-decano | 142 | C ₁₀ H ₂₂ | 52 | 40 | 82 | 0,0202 | 0,9908 |
| metilciclohexano | 98 | C ₇ H ₁₄ | 59 | 35 | 120 | 0,0828 | 0,9924 |
| 2,2,4-trimetilpentano | 114 | C ₈ H ₁₈ | 58 | 35 | 103 | 0,1092 | 0,9991 |
| n-hexano | 86 | C ₆ H ₁₄ | 60 | 40 | 94 | 0,1165 | 0,9909 |
| n-octano | 114 | C ₈ H ₁₈ | 15 | 27 | 103 | 0,1465 | 0,9965 |
| n-octano | 114 | C ₈ H ₁₈ | 56 | 27 | 103 | 0,1587 | 0,9928 |

Com exceção do o-xileno, para o qual ocorreu a desativação catalítica, todos os compostos foram degradados a altas taxas de conversão. Na Figura 4.22 são mostradas as curvas de conversão em função do tempo de residência para os cinco COV testados permitindo uma comparação entre eles. A partir das curvas pode-se perceber que, em média, a partir de 20 segundos de tempo de residência a fotodegradação dos compostos apresentou conversão em torno de 90% em todos os casos.

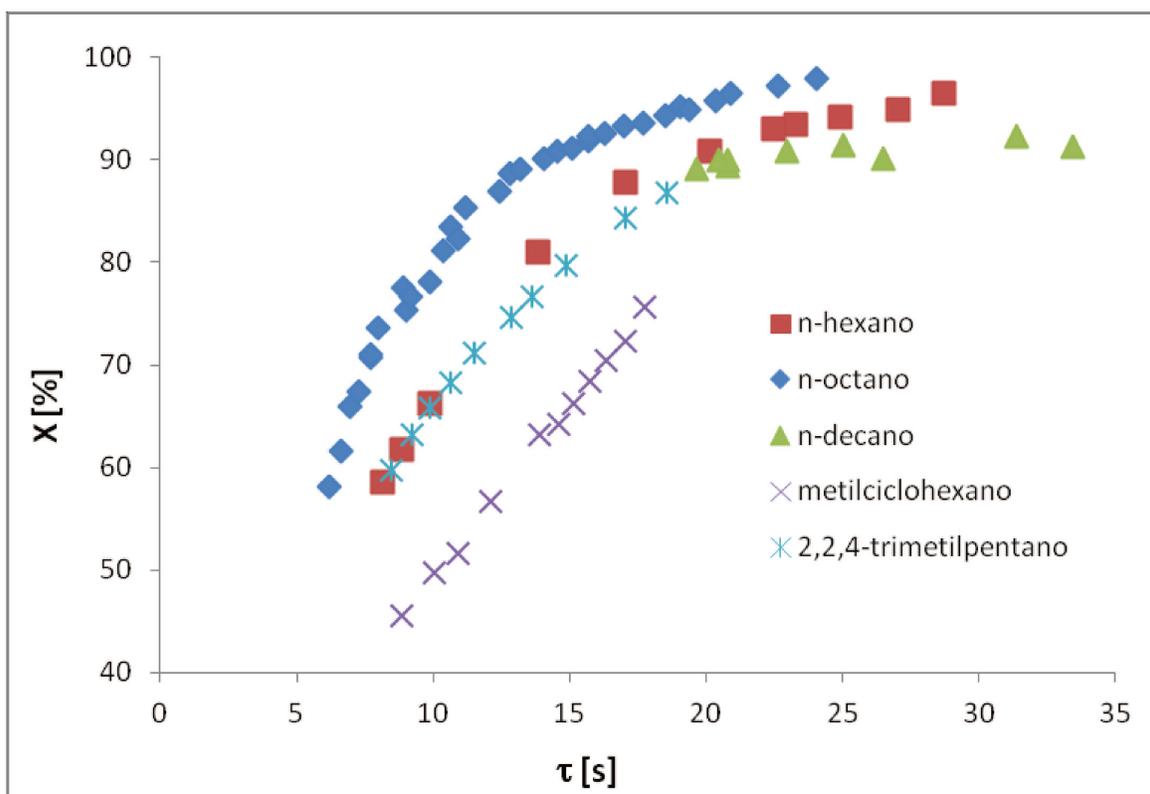


Figura 4.20 – Conversão em função do tempo de residência para fotodegradação dos COV testados

*CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES
PARA PRÓXIMOS TRABALHOS*

5.1 Conclusões

O trabalho de montagem, testes e calibração do sistema experimental, bem como o recobrimento do reator com dióxido de titânio foram realizados, permitindo o estudo experimental da degradação de compostos orgânicos voláteis selecionados por meio do processo de fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea em fase gasosa com TiO_2/UV mostrou ser um processo viável e bastante eficiente na fotodegradação dos compostos orgânicos voláteis testados, (n-hexano, n-octano, n-decano, 2,2,4-trimetilpentano e metilciclohexano), obtendo-se altas taxas de conversão para o sistema com condições operacionais otimizadas considerando-se o limite de detecção mínimo do analisador de hidrocarbonetos (0,1 ppmv).

Para a fotodegradação do n-octano investigou-se uma ampla faixa de umidade, concluindo-se que, para condições secas e para atmosferas com mais de 90% de umidade relativa, a degradação do composto fica comprometida. Portanto, a umidade relativa deve ser mantida dentro de uma faixa de segurança, na qual não afeta o processo, sendo esta entre 10 e 80%. Esta faixa de umidade relativa está próxima à faixa usualmente encontrada em atmosferas de ambientes fechados que é de 20 a 60% de umidade relativa.

A influência da redução da temperatura foi avaliada para n-octano e n-decano, não obtendo-se contudo, impacto significativo nos resultados das taxas de fotodegradação. Conclui-se que a influência da temperatura é pouco relevante dentro dos limites estudados, ou seja, entre 15 e 62 °C.

A influência da concentração inicial dos compostos orgânicos voláteis foi estudada na fotodegradação do n-octano, utilizando-se uma faixa entre 60 e 110 ppmv de concentração do COV na corrente de entrada. Para as condições estudadas, dentro desta faixa de valores, a concentração inicial não afetou as taxas de conversão. Trabalhando-se com baixas concentrações iniciais, estes resultados estão de acordo com os publicados na literatura.

Nos experimentos realizados foi observada a desativação catalítica apenas para o-xileno, possivelmente devido a tratar-se de um composto aromático para o

qual este fenômeno já foi reportado na literatura. A reativação do TiO_2 foi obtida por meio de inserção de solução de peróxido de hidrogênio líquido em presença de luz UV permanecendo no sistema durante algumas horas, além da reaplicação da camada de catalisador com posterior secagem com ar comprimido. Para os demais compostos não houve nenhum problema de desativação, sendo a reação de fotodegradação catalítica do n-octano acompanhada por 24 horas e mantendo-se estável.

O estudo cinético demonstrou, para todos os COV testados, bons ajustes matemáticos para o modelo de primeira ordem e também para o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood nos casos do n-octano e n-decano. Tendo em vista que foram encontrados valores negativos dos parâmetros para o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood no n-decano, considerou-se que apenas o modelo de primeira ordem representou adequadamente a cinética de degradação e oxidação completa dos compostos orgânicos estudados. O modelo cinético de segunda ordem não se ajustou bem a nenhum dos COV estudados neste trabalho.

O tempo de residência de 20 s para degradação dos compostos orgânicos voláteis com oxidação completa é um resultado que coloca esta alternativa de tratamento de gases poluentes como viável para aplicação. Supõe-se que o uso combinado do TiO_2 com outros metais catalisadores deva melhorar estes resultados e tornando o processo muito útil principalmente no controle de emissões de compostos orgânicos voláteis de correntes com temperaturas próximas da ambiente e concentrações baixas. Estas condições, encontradas vastamente na indústria, como no caso de respiros de vasos e tanques atmosféricos, ou mesmo, liberações de processo por meio de dutos com fluxo forçado, podem utilizar esta tecnologia que não requer altas temperaturas como no caso do oxidador térmico ou catalítico. Por outro lado, os processos de transferência de fase como no caso da adsorção, que poderia ser aplicado com eficiência para as mesmas aplicações, requerem a necessidade de tratamento posterior dos sólidos adsorventes.

5.2 Sugestões para Próximos Trabalhos

Com base no conhecimento adquirido durante a elaboração deste trabalho pode-se sugerir algumas alterações no sistema que devem otimizar o processo de fotocatalise heterogênea, entre elas:

- realizar o chamado “tratamento combinado” de TiO_2/UV com ozônio ou peróxido de hidrogênio, por meio da injeção de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ gasosos na entrada do sistema para que radicais livres sejam inseridos de forma direta, sem a necessidade das hidroxilas da água. Isso deve aumentar as taxas de degradação obtidas e também evitar o bloqueio dos sítios ativos pelas espécies intermediárias geradas no caso dos compostos aromáticos, evitando a desativação catalítica;
- avaliar a aplicabilidade de uma morfologia aprimorada para o TiO_2 , utilizando, por exemplo, a tecnologia de formação de nanotubos de forma a favorecer a reação na superfície do catalisador;
- estudar alterações do processo acrescentando metais de transição ou outros aditivos ao TiO_2 , como, por exemplo, ródio, paládio, cério, entre outros, para aumentar sua eficiência e possibilitar a degradação de compostos aromáticos de maior importância industrial;
- modificar a configuração da estrutura física do reator de forma a melhorar a incidência dos fótons ativadores da reação de acordo com o posicionamento da lâmpada ou lâmpadas UV.

Também podem ser propostos alguns pontos a serem estudados no futuro com mais profundidade para melhor compreensão do processo de fotocatalise heterogênea da degradação de COV, entre eles:

- investigar o comportamento das reações a uma faixa de concentrações mais elevada, para a qual é possível que a variação da temperatura seja relevante na eficiência da fotodegradação e provavelmente o modelo cinético mais adequado deva ser alterado;
- analisar as reações de fotodegradação catalítica para compostos orgânicos voláteis de diferentes massas moleculares e de outras funções químicas, complementando a análise do fenômeno e expandindo a aplicabilidade da tecnologia para outros compostos;
- aprofundar a análise da energia de ativação envolvida nas reações de fotodegradação e sua interferência no impacto da variação da temperatura no processo;
- estudar os efeitos da transferência de massa aumentando a turbulência no sistema por exemplo com a utilização de reatores em série, isso deve permitir uma avaliação mais apurada das constantes cinéticas calculadas.

Além disso, o trabalho estudou apenas a fotocatalise heterogênea para compostos orgânicos voláteis monocomponentes, seria interessante estudar o comportamento do sistema para a fotodegradação de uma mistura multicomponente, e até mesmo uma mistura de composição variada gerada em processo industrial real, sendo possível assim investigar uma possibilidade de aplicação prática desta tecnologia.

*CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

6. Referências Bibliográficas

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

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. **Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide.** Applied Catalysis B: Environ., 14 (1997) 55-68;

AL-EKABI, J.; SERPONE, N. **Kinect studies in heterogeneous photocatalysis 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on glass matrix.** Journal Phys. Chem., 92 (1988) 5726-5731;

ALBUQUERQUE, E. L. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo.** Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 499 p. Tese (Doutorado);

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

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovering.** Catalysis Today, 53 (1999) p.51;

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Editora Bookman, Porto Alegre, 2^a ed., 2002;

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

BISPO JÚNIOR, N. J. O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado.** Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. 94 p. Dissertação (Mestrado);

BRASIL. **Política Nacional do Meio Ambiente,** Lei 6.938 de 31 de Agosto de 1981, Art.3º, III. Acessado em Setembro de 2010. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm;

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

CETESB. **Poluentes.** Acessado em Setembro de 2010. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes>;

CHIVIAN, E.; MCCALLY, M.; HU, H. **Critical condition: human health and the environment, a report by physicians for social responsibility,** MIT Press, Cambridge, USA, 2nd ed., 1994;

CPTEC - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Acessado em Novembro de 2011. Disponível em <http://www.cptec.inpe.br/>;

CRUMP, D. R. **Volatile organic compounds in indoor air.** 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) 109-124;

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;

DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. **Kinetics of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide.** Catalytic Letters, 04 (1990) 345-354;

DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. **Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams.** Environ. Sci. Technology, 26 (1992) 492-495;

EINAGA, H., IBUSUKI, T., FUTAMURA, S. **Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO₂ in photooxidation of aromatic compounds.** Environ. Sci. Technology, 38 (2004) 285-289;

FILHO, A. P. **Cheiro de carro novo só faz bem ao olfato.** Folha de São Paulo online, 2004. Acessado em Fevereiro de 2011, Disponível em <http://www1.folha.uol.com.br/folha/classificados/veiculos/ult1670u1281.shtml>;

FOX, M. A.; DULAY, M. T. **Heterogeneous photocatalysis**. Chemical Rev., 93 (1993) 341-357;

FU, X.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. **The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts**. Applied Catalysis, B: Environ., 06 (1995) 209-224;

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 156 p. Dissertação (Mestrado);

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. **Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, Brasil, 21 (2005) 75-104;

GROSJEAN, D.; MIGUEL, A. H.; TAVARES, T. M. **Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls**. Atmospheric Environment, 24B (1990) 101-106;

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. **Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment**. Catalysis Today, 17 (1993) 7-20;

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006. 109 p. Dissertação (Mestrado);

HEWITT, C. N.; CAO, X.; BOISSARD, C.; DUCKHAM, S. C. **Atmospheric VOCs from natural sources**. 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) 17-36;

HODGES, L. **Environmental pollution**. Rinehart and Winston, New York, USA, 2nd ed., 1977;

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

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMAN, D. W. **Environmental applications of semi-conductor photocatalysis**. Chem. Rev., 95 (1995) 69-96;

ISIDOROV, V. A.; ZENKEVICH, I. G.; IOFEE, B. V. **Volatile organic compounds in the atmosphere of forests.** Atmospheric Environmental, 19 (1985) 1-8;

JACOBY, W. A.; NIMLOS, M. R.; BLAKE, D. M. **Products, intermediates, mass balances and reaction pathways for the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis.** Environ. Sci. Technology, 28 (1994) 1661-1668;

JACOBY, W. A.; BLAKE, D. M.; NOBLE, R. D.; KOVAL, C. A. **Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis.** Journal of Catalysis, 157 (1995) 87-96;

JARDIM, W. F.; HUANG, C. P. **Gas-phase photocatalytic destruction of H₂S using UV/TiO₂ process.** Sixth International Symposium Chemical Oxidation, Technology for the Nineties, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, USA, (1993) 15-17;

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. **Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst.** Water Res., 25 (1991) 823-827;

KUTSUNA, S.; EBIHARA, Y.; NAKAMURA, K.; IBUSUKI, T. **Heterogeneous photochemical reactions between volatile chlorinated hydrocarbons and titanium dioxide.** Atmospheric Environmental, 27A (1993) 599-604;

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering - an introduction to the design of chemical reactors.** John Wiley & Sons, Inc., USA, 2nd ed., 1966;

LIENHARD, J. H. V; LIENHARD, J. H. VI. **A heat transfer textbook,** Phlogistan Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 3rd ed., 2002;

LORA, E. E. S.; **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte,** ANEEL, Brasília – Distrito Federal, 2000;

MATTHEWS, R. W. **Environment: photochemical and photocatalytic processes degradation of organic compounds.** in: PELIZZETTI, E.; SCHIAVELLO, M. **Photochemical conversion and storage of solar energy,** Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1991) 427-449;

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. **Water purification by semiconductor photocatalysis.** Chemical Rev., 22 (1993) 417-425;

MYCOCK, J. C.; MCKENNA, J. D.; THEODORE, L. **Handbook of air pollution control engineering and technology**. CRC Press , Inc., USA, 1995;

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R., et. al. **Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil**. Environ. Sci. Technology, n.15, 35 (2001) 3071-3081;

NASA, 2005. **Annihilating anthrax**. Acessado em Janeiro de 2012, Disponível em http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/01feb_anthrax/;

NIMLOS, M. R.; JACOBY, W. A.; BLAKE, D. M.; MILNE, T. A. **Direct mass spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes. 2. Gas-phase photocatalytic oxidation of trichloroethylene over TiO₂: products and mechanisms**. Environ. Sci. Technology, 27 (1993) 732-740;

NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 87 p. Tese (Doutorado);

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, São Paulo, n.1, 21(1998) 69-72;

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

PONTIN, J. A.; MASSARO, S. **O que é poluição química**. Editora brasiliense, São Paulo, Brasil, 1993;

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

PRUDEN, H. N.; OLLIS, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water**. Journal of Catalysis, 82 (1983) 404-417;

RAUPP, G. B.; JUNIO, C. T. **Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics**. Applied Surf. Science, 72 (1993) 321-327;

ROSA, C. R. **Utilização da fotocatalise heterogênea na destruição do cianeto: fase gasosa x fase aquosa.** Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 89 p. Dissertação (Mestrado);

RIBEIRO, M. **Revolução em pequena escala.** Revista Pesquisa FAPESP, Brasil, 90 (2003);

SALTHAMMER, T. **Emissions of volatile organic compounds from furniture coatings.** Indoor Air, 07 (1997) 189-197;

SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I.; PERAL, J.; LITTER, M. I. **Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte.** In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, Rede Cyted, La Plata, 02 (2001);

SANTOS, C. Y. M.; AQUINO NETO, F.R.; CARDOSO, J. N. **Volatile organic compounds: distribution in offices and restaurants in the cities of Rio de Janeiro and São Paulo (Brazil).** Indoor Built Environment, 06 (1997) 168-173;

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics.** John Wiley & Sons, New York, USA, 20th ed., 1998;

SERPONE, N. **Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis.** Solar Energy Mater. Sol. Cells, 38 (1995) 369-379;

SITKIEWITZ, S.; HELLER, A. **Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO₂ thin films attached to glass.** New J. Chem., 20 (1996) 233-241;

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. **Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo – uma abordagem analítica e ambiental.** Química Nova, n.3, 20 (1997) 245-251;

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water.** Water Environmental Research, n.5, 65 (1993) 665-73;

The Merck index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biological. Merck & Co., Inc, New Jersey, USA, 20th ed., 1996;

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

TRESMONDI, A. C. C. L. **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia-SP: 2000-2002.** Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 303 p. Tese (Doutorado);

TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects.** Electrochem. Acta, 45 (2000), 2363-2376;

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. **Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack.** Journal of Catalysis, 22 (1990) 178-192;

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.** 815/R-99-014, Chap. 3, 1999;

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Acessado em Setembro de 2010. Disponível em <http://www.epa.gov/>;

VESILIND, P. A. **Environmental pollution and control.** Amir Arbor Science, Michigan, USA, 7th ed., 1979;

VORONTSOV, A. V.; SAVINOV, E. N.; BARANNIK, G. B.; TROITSKY, V. N.; PARMON, V. N. **Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂.** Catalysis Today, 39 (1997) 207-218;

WANG, K. H.; TSAI, H. H.; HSIEH, Y. H. **The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bed.** Applied Catalysis B: Environmental, 17 (1998) 313-320;

WUTKE, M. C. B. **Desinfecção do ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta (TiO₂/UV)** Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 73 p. Dissertação (Mestrado);

ZHONGA, J. B.; LUA, Y.; JIANGA, W. D.; MENGA, Q. M.; HEA, X. Y.; LI, J. Z.; CHEN, Y. Q. **Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene.** Journal of Hazardous Materials, 168 (2009) 1632-1635.

Anexos

Anexo 01 – Carta Psicrométrica para Campinas, S.P.

