

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DESTRUIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS EM FASE GASOSA POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

TESE DE DOUTORADO

ROSANA MARIA ALBERICI

ORIENTADOR: PROF. DR. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM

MAIO DE 1996



*Aos meus pais Geraldo e Juana,
e aos meus irmãos André e Luciane,
pela adorável família e pelo
incentivo sempre constante.*

Ao Carlos,

amigo e companheiro

de todos os momentos,

dedico esta Tese.

Agradecimentos

Ao amigo Wilson, pela orientação deste trabalho e pela confiança que sempre depositou em mim.

À amiga Raquel, por todo este tempo de convívio e amizade, e pelas constantes discussões sobre o trabalho.

Aos colegas de laboratório Ailton, Cláudia, Cristina, Danielle, Eduardo, Ileana, Ivo, Jarbas, Karina, Márcia, Marco, Margarete, Martha, Pedro, Roberta, Soraya, Tuca e Vera, pela agradável convivência destes últimos anos.

À Prof. Kátia Tannous, pela colaboração e valiosas discussões.

Aos colegas do Instituto de Química.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao Instituto de Química da Unicamp e seus funcionários pelo apoio técnico e material.

RESUMO

Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea

Autora: Rosana Maria Alberici

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

A fotocatalise heterogênea em fase gasosa foi aplicada à destruição de diferentes classes de compostos orgânicos voláteis (VOCs), incluindo cetonas, álcoois, alcanos e alcenos clorados, aromáticos, um éter, um acetal e um composto nitrogenado. Para isso foi utilizado um reator anular em fluxo construído com um cilindro de vidro de 855 mm de comprimento e 34,9 mm de diâmetro interno. O TiO_2 (P25 - Degussa) foi adsorvido na superfície interna do reator numa densidade de recobrimento de $3,2 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}$. A iluminação foi proporcionada por duas fontes de irradiação: lâmpada luz negra (30W) ou lâmpada germicida (30W) com um máximo de emissão em 365 e 254 nm, respectivamente. A lâmpada foi fixada no centro do reator. O fotorreator foi operado usando ar sintético (21% de oxigênio e 23% de umidade relativa) ou nitrogênio como gás de arraste. A temperatura no interior do reator foi de $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Após o equilíbrio gás-sólido ter se estabelecido no escuro, a luz foi acesa e a conversão foi monitorada em intervalos regulares usando GC-FID. A maioria dos VOCs foi degradada utilizando-se concentrações na faixa 400-600 ppmv e vazões de 200 mL.min^{-1} . As condições experimentais utilizadas proporcionaram velocidades de degradação que foram essencialmente livres de limitações por transferência de massa. Para a maioria dos VOCs testados as taxas de conversão foram superiores a 85%. Investigações mais detalhadas foram feitas para a degradação de tolueno e piridina, e os resultados demonstraram que é possível otimizar as condições experimentais a fim de se obter maiores taxas de degradação. Tetracloroeto de carbono não foi passível de fotodegradação, embora a adição de metanol tenha favorecido o processo. Nenhum sub-produto estável foi detectado por GC/MS para todos os VOCs testados nestas condições experimentais. Não foi observada

perda da atividade fotocatalítica para a maioria dos compostos testados. Por exemplo, a degradação de ~ 100% de tricloroetileno (800 ppmv) foi mantida por um período superior a 50 h. Desativação catalítica só foi detectada na fotodestruição de tolueno, quando a porcentagem de degradação caiu para 20,9% após 150 minutos de irradiação. Entretanto, a atividade inicial foi facilmente restaurada por iluminação na presença de H_2O_2 . A aplicação do processo fotocatalítico a misturas de compostos e efluentes reais também foi verificada. O tratamento combinado $TiO_2/O_3/UV$ mostrou-se bastante eficiente na destruição de tolueno e piridina. Os resultados demonstraram a habilidade do processo em destruir diversas classes de compostos orgânicos presentes na atmosfera, comprovando assim a aplicabilidade desta técnica à descontaminação ambiental.

ABSTRACT

Gas-phase destruction of volatile organic compounds by heterogeneous photocatalysis

Author: Rosana Maria Alberici

Supervisor: Wilson de F. Jardim

Gas-solid heterogeneous photocatalysis was applied to the destruction of different classes of Volatile Organic Compounds (VOCs), including ketones, alcohols, chlorinated alkanes and alkenes, aromatics, an ether, an acetal and one nitrogenated compound. An annular plug flow photoreactor was constructed using a glass cylinder measuring 855 mm with 34.9 mm internal diameter. The internal surface of the glass tube was coated with TiO₂ (P25 - Degussa) at a loading density of $3.2 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}$ using the simple soaking/drying coating method. Illumination was provided by two light sources: a 30W black-light with maximum light intensity output at 365 nm, or a 30W germicidal lamp with a maximum at 254 nm. The lamp was fixed at the center of the photoreactor. The photoreactor was fed under room temperature using a synthetic air (21% oxygen and 23% relative humidity) stream contaminated with 400-600 ppmv of the target VOC at a flow rate of 200 mL.min^{-1} . The temperature of the reactor was $50 \pm 2^\circ\text{C}$. After the gas-solid equilibrium was established in the dark, the light was turned on and the conversion rate was monitored at time intervals using GC-FID. Experimental conditions provided reaction rates that were essentially free of mass transfer influences. For the vast majority of VOCs tested, after the steady-state was reached (typically 1h), conversion rates were above 85% for more than half of the 17 VOCs tested. Also, long-term conversion was obtained in this work for all tested compounds. For example, a TCE (800 ppmv) conversion near 100% was achieved during 50h of continuous operation. Catalyst deactivation was detected during photodestruction of toluene only, when the degradation yield dropped to 20.9% after 150 min of irradiation. However, the initial activity was easily restored by

illumination in the presence of H_2O_2 . No stable byproducts were detected by GC/MS for all VOCs tested under the experimental set-up and conditions described. Toluene and pyridine were investigated in details, and there is possibility of reaction optimization by changing the experimental conditions. Carbon tetrachloride photoreduction was investigated in the presence and absence of electrons donor (methanol). It was observed that the presence of methanol results in higher degradation rates. This method was also applied to mixtures of compounds and wastewaters. The process $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ was efficient in the destruction of toluene and pyridine. The capacity of the process to destroy different classes of organic compounds present in the atmosphere was demonstrated.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1- A atmosfera	01
I.2- Poluição do ar	04
I.3- Compostos orgânicos voláteis (VOCs)	05
I.3.1- Liberação de VOCs no ambiente	05
I.3.2- Toxicidade de alguns VOCs	07
I.3.3- O uso de VOCs: implicações no aquecimento global, degradação da camada de ozônio e formação de smog	09
I.4- Legislação Ambiental para controle da poluição atmosférica	11
I.5- Tecnologias convencionais de tratamento	11
I.6- Processos Oxidativos Avançados	13
I.7- Fotocatálise heterogênea	14
I.7.1- O dióxido de titânio (TiO ₂)	16
I.8- Fotocatálise heterogênea em fase gasosa	20
I.9- Objetivos da pesquisa	21

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1- Reagentes e soluções	22
II.2- Equipamentos e acessórios	23
II.3- Análises	24
II.3.1- Cromatografia gasosa	24
II.3.2- Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa	25
II.3.3- Potenciometria	26
II.3.4- Análise por injeção em fluxo com detector	

condutométrico	26
II.3.5- Iodometria	26
II.3.6- Carbono orgânico total	27
II.4- Aparelhagem para fotodegradação	28
II.4.1- Fotorreator para degradação em fase gasosa	28
II.4.2- Fonte de irradiação	29
II.4.3- Suporte do catalisador	30
II.5- Experimentos de fotodegradação	32
II.6- Determinação da intensidade luminosa	32
II.7- Expressão de concentração para gases	33
 CAPÍTULO III	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
III.1- Estudo dos parâmetros que influenciam o processo fotocatalítico	35
III.1.1- Escolha do composto teste	35
III.1.2- Catalisador: suportado x empacotado	35
III.1.3- Dependência da concentração de vapor de água	37
III.1.4- Presença de oxigênio	40
III.1.5- Dependência da concentração do composto orgânico	44
III.1.6- Efeito da vazão	46
III.1.7- Transferência de massa	49
III.1.8- Efeito da temperatura	56
III.1.9- Atividade fotocatalítica	56
III.2- Adsorção de VOCs sobre a superfície do TiO ₂	57
III.3- Fotodegradação de VOCs em fase gasosa	60
III.3.1- Lâmpada: germicida x luz negra	60
III.3.2- Desativação do catalisador	63
III.3.3- Otimização da fotooxidação de tolueno	65
III.3.4- Otimização da fotooxidação de piridina	68

III.3.5- Fotorredução de tetracloreto de carbono	72
III.4- Cinética de processos fotocatalíticos	75
III.5- Sub-produtos de reação	80
III.6- Degradação x mineralização: produção de Cl^- e CO_2	81
III.7- Rendimento quântico	83
III.8- Reatores em série	84
III.9- Fotodegradação de misturas	85
III.10- Fotodegradação de amostras reais	89
III.11- Tratamento combinado $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	91
 CAPÍTULO IV	
CONCLUSÃO	97
 CAPÍTULO V	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

ABREVIATURAS

ads.	Adsorvido
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BET	Área superficial
cat.	Catalisador
CFCs	Clorofluorocarbonos
e⁻	Elétron fotogerado
EPR	Electron paramagnetic ressonance
FIA	"Flow injection analysis"
FTIR	"Fourier transformed infrared"
GC-FID	"Gas chromatography - flame ionization detection"
GC/MS	"Gas chromatography / mass spectrometry"
h⁺	Lacuna fotogerada
LH	"Langmuir-Hinshelwood"
MEK	Metil etil cetona
MIK	Metil isopropil cetona
MTBE	Metil terc-butil éter
MBMS	"Molecular beam mass spectrometer"
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio
·OH	radical hidroxila
PAN	Peroxiacetilnitrato
PCBs	Bifenilas policloradas
PFR	"Plug flow reactor"
POA	Processos oxidativos avançados
ppmv	Partes por milhão por volume
superf.	Superficial
TCE	Tricloroetileno

TEAM	"Total exposure assessment methodology"
TLV	"Threshold limit value"
TOC	"Total organic carbon"
US-EPA	Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América
UV	Ultravioleta
VOCs	"Volatile organic compounds"

SÍMBOLOS

C	Concentração do soluto
C_B	Concentração da espécie i no volume
C_S	Concentração da espécie i na superfície
d	Diâmetro hidráulico do tubo
D_G	Coefficiente de difusão
F	Fluxo molar do composto orgânico
I₀ⁱ	Intensidade luminosa
J_i	Fluxo da espécie i através da superfície
K'	Constante de velocidade da reação de primeira ordem
K	Constante de velocidade da reação
k	Constante de adsorção
K_G	Coefficiente de transferência de massa
l	Comprimento
Nu	Número de Nusselt
Pr	Número de Prandtl
Q	Vazão total do fluido no reator
r	Velocidade de reação
Re	Número de Reynolds
Sch	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
S_v	Zona de transferência de massa
t	Tempo de irradiação
t_r	Tempo de residência
t_{1/2}	Tempo de meia-vida
V	Volume do reator
x	Porcentagem de degradação
W	Quantidade de catalisador

u Velocidade superficial do fluido

ρ Densidade do fluido

μ Viscosidade do fluido

ϕ Rendimento quântico

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I- INTRODUÇÃO

I.1- A Atmosfera

A Terra é circundada por uma massa gasosa denominada **atmosfera**. A massa total aproximada da atmosfera é de $5,1 \times 10^{18}$ kg, o que corresponde à somente 10^{-8} % da massa do planeta. Cerca de 99,999% desta massa estende-se até aproximadamente 80 km de altitude da superfície da Terra (Hodges, 1977).

A atmosfera da Terra pode ser dividida em uma série de camadas “esféricas” caracterizadas por um gradiente de temperatura em função da altitude, como pode ser visto na figura 1.1. A **troposfera**, região que se estende da superfície da Terra até cerca de 10 km de altitude, é caracterizada por um decréscimo uniforme da temperatura com o aumento da altitude. Cerca de 70% da massa da atmosfera encontra-se na troposfera. Acima de 10 km, ocorre uma forte inversão de temperatura. Nesta região, denominada **estratosfera**, a temperatura aumenta com o aumento da altitude, atingindo o máximo próximo de 50 km e decaindo novamente. Diferentemente da troposfera, região onde o ar é misturado rapidamente por convecção, a estratosfera caracteriza-se por misturas lentas, proporcionando tempos de residência, para moléculas ou partículas, na faixa de anos. Acima de 90 km, a temperatura volta a aumentar e raios ultravioleta (UV) são suficientemente energéticos para ionizar moléculas e transformá-las em seus átomos constituintes. Assim, apreciável fração de gases nesta região, denominada **termosfera**, existe como átomos ou íons (Moore e Moore, 1976; Spiro e Stigliani, 1980).

O perfil de temperatura da atmosfera é controlado principalmente pelo grau de absorção de radiação solar nas várias regiões. Por exemplo, a absorção da radiação visível (400-750 nm) pela superfície da Terra e por nuvens é uma importante fonte de calor na troposfera inferior; a absorção de radiação UV por ozônio (O_3), na faixa de 220-290 nm, é responsável pelo aquecimento da camada superior da estratosfera, e o aumento de temperatura na termosfera é resultado da absorção de radiação UV por gases atmosféricos, principalmente oxigênio (O_2) cuja absorção de luz se dá na região UV entre 120-220 nm. Como consequência, O_2 e O_3 funcionam como filtros naturais impedindo que

radiações UV com comprimentos de onda inferiores a 290 nm atinjam a superfície terrestre (Harrison, 1992; Colbeck e Farman, 1992; Baird, 1995).

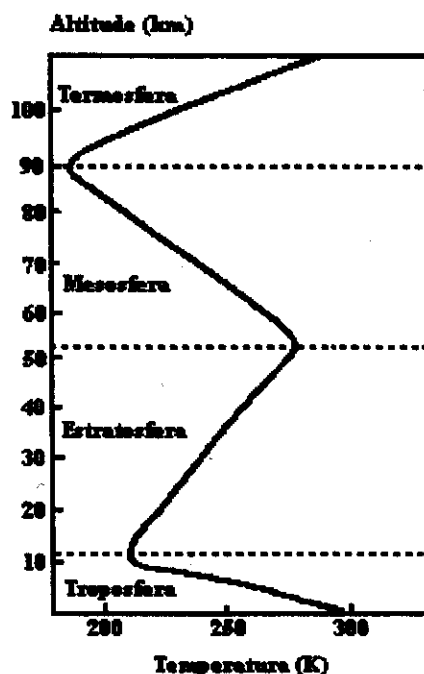


Figura 1.1- Perfil de temperatura na atmosfera terrestre.

A atmosfera consiste de uma mistura de vários gases, pequenas partículas e moléculas de água denominada genericamente de ar. A tabela I.1 mostra a composição gasosa da atmosfera. Os componentes principais do ar seco são nitrogênio (78%), oxigênio (21%), argônio (0,9%) e dióxido de carbono (0,04%). A composição química da atmosfera varia muito pouco em qualquer lugar do planeta até uma altura de cerca de 70 km. O componente do ar mais variável é o vapor de água, cuja concentração pode variar de um valor insignificante no deserto a cerca de 5% em florestas tropicais. A quantidade de água no ar depende da pressão de vapor da água líquida, que é fortemente dependente da temperatura e que relaciona-se diretamente com os processos de evaporação e condensação. O número total de moléculas de água na atmosfera algumas vezes é cerca de 0,4% das moléculas do ar (Vesilind, 1979; Turk, 1985; Raiswell et alii, 1991).

A concentração de material particulado no ar também varia muito de lugar para lugar. Pólenes de plantas, partículas de sal marinho, microorganismos tais como bactérias e

fungos, insetos, poeira vulcânica, solo e areia suspensos pelos ventos e fuligens de queimadas naturais são exemplos de material particulado (aerossóis) presentes na atmosfera (Turk et alii, 1972).

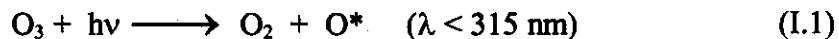
Tabela I.1- Composição gasosa do ar seco atmosférico não poluído*.

Constituinte	Fórmula molecular	Concentração (por volume)	
		ppm	(%)
Nitrogênio	N ₂	780.900	78,09
Oxigênio	O ₂	209.400	20,94
Argônio	Ar	9.300	0,93
Dióxido de carbono	CO ₂	365	0,04**
Neônio	Ne	18,2	-
Hélio	He	5,2	-
Metano	CH ₄	2,0	-
Kriptônio	Kr	1,2	-
Hidrogênio	H ₂	0,5	-
Óxido nitroso	N ₂ O	0,5	-
Monóxido de carbono	CO	0,1	-
Ozônio	O ₃	0,02	-
Dióxido de enxofre	SO ₂	0,001	-
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	0,001	-

* CRC- Handbook of Chemistry and Physics

** valores atualizados, obtidos neste laboratório durante à noite.

Uma das características mais importantes da atmosfera terrestre é sua natureza oxidante. Devido à alta concentração de oxigênio presente na atmosfera, a maioria dos gases liberados são completamente oxidados e os produtos finais são posteriormente depositados na superfície da Terra. Embora estes gases sejam oxidados no ar, nenhum deles reage diretamente com oxigênio. As reações iniciam-se principalmente por ataque de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são produzidos quando uma fração de átomos de oxigênio no estado excitado, resultantes da decomposição fotoquímica de quantidades traços de ozônio na troposfera, reagem com vapor de água para retirar um átomo de hidrogênio de cada molécula de água (eq. I.1 e I.2) (Schurath, 1992; Harrison, 1992; Baird, 1995).



I.2- Poluição do ar

A palavra **poluição** é usualmente utilizada para descrever alterações na atmosfera provocadas pela atividade humana, embora poluição do ar possa resultar de eventos naturais, tais como dispersão de pólenes, erupções vulcânicas, fumaça de fogos em florestas e gases resultantes da decomposição da matéria orgânica. Entre as fontes antrópicas destacam-se a queima de combustíveis fósseis, tais como carvão e petróleo, exaustão automotiva, que constitui a maior fonte de poluição do ar, emissões de poluentes de processos industriais e queima de resíduos sólidos (Vesilind, 1979).

Poluente do ar pode ser definido como qualquer substância presente no ar, de origem natural ou antrópica, que pela sua concentração possa tornar este ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde humana, à fauna e à flora e danoso aos materiais. Qualquer variação significativa na composição atmosférica descrita na tabela I.1 pode ser perigosa. Por exemplo, ar contendo 10% de CO_2 pode ser venenoso, enquanto que a presença de H_2 ou CH_4 acima de 10% pode tornar o ar explosivo. Assim, estes gases em altas concentrações são considerados poluentes. Os poluentes do ar podem ser divididos em duas categorias: **poluentes primários**, aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão; e **poluentes secundários**, aqueles formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e constituintes naturais da atmosfera (CETESB, 1993).

As substâncias usualmente consideradas poluentes do ar podem ser classificadas da seguinte forma: **compostos de enxofre** (SO_2 , SO_3 , H_2S , sulfatos), **compostos de nitrogênio** (NO , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , nitratos), **compostos halogenados** (HCl , HF , cloretos, fluoretos), **monóxido e dióxido de carbono**, **material particulado** e **compostos orgânicos** (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos).

I.3- Compostos orgânicos voláteis

Compostos orgânicos voláteis - VOCs (do inglês, Volatile Organic Compounds) são um sub-grupo dos compostos orgânicos caracterizados pela sua tendência a evaporar (volatilizar) à temperatura ambiente. Compostos orgânicos que possuem ponto de ebulição $\leq 100^{\circ}\text{C}$ e/ou pressão de vapor $> 1 \text{ mm Hg}$ a 25°C são geralmente considerados VOCs.

I.3.1- Liberação de VOCs no ambiente

A liberação de muitos VOCs no ambiente é resultado de emissões inerentes ao seu uso. VOCs são usados amplamente em ambientes industriais (como agente de limpeza em indústrias de maquinário metálico e circuitos integrados) e domésticos (principalmente como solvente para limpeza à seco) (Wolf et alii, 1991). Aproximadamente, um milhão de toneladas de solventes clorados voláteis são usados anualmente nestes processos. Tricloroetileno, tetracloroetileno, diclorometano, metil clorofórmio e 1,1,2-triclorotrifluoroetano (CFC-113) são os cinco solventes clorados de maior produção mundial. Os produtos químicos representam hoje praticamente 9% do comércio mundial total ou cerca de 12% do comércio mundial específico de produtos manufaturados. Neste contexto, a indústria química brasileira apresenta um faturamento anual da ordem aproximada de US\$ 24 bilhões. Em 1994, a produção de compostos orgânicos voláteis, somando-se a produção de metanol, cumeno, isopropanol, acetona, metil isobutil cetona, metil terc-butil éter, tetracloroetileno, tetracloreto de carbono e tolueno atingiram o montante de 908.752 t/ano. Anualmente são também produzidos 4.697.782 t de compostos orgânicos básicos, incluindo benzeno, butadieno, eteno, propeno e xileno (ABIQUIM, 1995). Por consequência, VOCs são contaminantes comuns encontrados em águas, solos, ar e efluentes (Allen et alii, 1992).

A contaminação do ambiente aquático por VOCs pode se dar por diversos caminhos. Uma das principais fontes de contaminação de águas subterrâneas são os vazamentos de material perigoso de tanques e oleodutos que são dispostos sobre o solo. A descarga superficial de gasolina e outros combustíveis do petróleo, tais como benzeno, tolueno e xilenos, é a maior preocupação, uma vez que estes são menos fortemente adsorvidos pelo solo que compostos alifáticos, e portanto mais comumente contaminam as águas subterrâneas. Rios,

lagos e estuários também podem ser contaminados por descarga direta de VOCs presentes em efluentes industriais. Entretanto, esta fonte de contaminação vem sendo mais rigorosamente controlada.

A contaminação atmosférica por VOCs pode se dar por emissão direta, fugitiva, ou por volatilização dos sistemas aquáticos e solos. Emissão direta é proporcionada por uma grande variedade de fontes, incluindo operações de pintura e impressão e processos de manufatura de produtos químicos (Hodgson et alii, 1991; Passant et alii, 1993). Emissões de VOCs podem também ocorrer de operações de manejo de efluentes (Mihelcic et alii, 1993). Como consequência, níveis elevados de benzeno e outros compostos aromáticos, assim como uma variedade de VOCs clorados, são encontrados no ar em muitas áreas urbanas.

Estudos têm demonstrado que as emissões automotivas são a principal fonte de VOCs na atmosfera (Chan et alii, 1991). As emissões de VOCs por 46 veículos de passageiros nos Estados Unidos foram medidas por Sigsby e colaboradores (1987) e oitenta e dois VOCs foram identificados. No Brasil, enquanto o uso em grande escala de automóveis movidos a álcool ou misturas de álcool-gasolina reduz a emissão direta de CO, aumenta a emissão de aldeídos para a atmosfera (Tanner et alii, 1988; Miguel, 1991). Estudos feitos por Grosjean e colaboradores (1990) demonstraram que acetaldeído, formaldeído e acetona são os compostos orgânicos mais abundantes nas cidades de São Paulo, Rio de Janeiro e Salvador. Os autores associaram os altos níveis ambientes de acetaldeído à combustão incompleta de etanol em automóveis movidos a álcool.

Entretanto, estudos têm demonstrado que a exposição a muitos VOCs é maior em ambientes fechados que abertos. Por exemplo, níveis de certos VOCs presentes em interiores chegam ser cerca de 10 vezes maiores que os encontrados em ambientes abertos. Considerando-se que as pessoas gastam de 80 a 90% do seu tempo em ambientes fechados, os riscos à saúde são grandes. No Brasil, poucos estudos têm sido feitos com o objetivo de caracterizar a qualidade do ar em ambientes fechados (Vasconcellos e Miguel, 1993). Um recente estudo realizado por Miguel e colaboradores (1995) teve como objetivo a caracterização da qualidade do ar ambiente em escritórios não-industriais e restaurantes nas cidades de São Paulo e Rio de Janeiro. Entre os poluentes mais comuns

em ambientes fechados estão fumaça de cigarros, que contém aldeídos e benzeno, vapores químicos emitidos por mobiliário, carpetes, produtos de construção e de limpeza (Hodgson et alii, 1991).

I.3.2- Toxicidade de alguns VOCs

A associação entre o câncer humano e exposição a compostos químicos sintéticos tem sido objeto de estudo do “Total Exposure Assessment Methodology” (TEAM) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA). Estima-se que ocorrerão cerca de 1000-5000 mortes adicionais/ano, devido ao câncer provocado por VOCs nos Estados Unidos. Muitos VOCs são tóxicos, e alguns são considerados cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos (Thomson et alii, 1985; Wilkinson, 1987). Estudos definitivos sobre a toxicidade dos VOCs ainda não são disponíveis; entretanto, existem hipóteses que os VOCs podem desencadear irritação na membrana da mucosa, dores de cabeça, náuseas e vertigem. A tabela I.2 mostra os principais usos e a toxicidade de alguns VOCs comumente encontrados em ambientes abertos e fechados (Shah e Singh, 1988). O tempo de vida atmosférico, mostrado na tabela I.2, é importante como indicador da velocidade com que o composto é removido da atmosfera. Por exemplo, os compostos clorofórmio, diclorometano, metil clorofórmio, tricloroetileno, tetracloroetileno e tetracloreto de carbono são considerados espécies de vida longa. Compostos como metanol, tolueno, acetona, metil clorofórmio, metil etil cetona e diclorometano estão na lista dos dez compostos mais tóxicos, que estão sendo continuamente substituídos nos EUA (Clemings, 1994).

Tabela I.2- Informações sobre uso e toxicidade de alguns VOCs.

VOCs	Tempo ^a de vida (dias)	TLV ^b (ppmv)	Principais Usos ^c
Acetona	-	1000	Solvente de forma geral; removedor para tintas e vernizes; síntese de outros produtos químicos, explosivos, filme fotográfico e extração de substâncias de origem animal e vegetal
Clorofórmio	> 5	10	Agente de limpeza; indústria da borracha; solvente para gorduras e óleos; síntese de resinas
Diclorometano	> 5	100	Processamento de comidas, móveis e plásticos; removedor para tintas e solvente para medicamentos e para acetato de celulose
Dimetil formaldeído	-	1000	Usado em perfumaria e manufatura de resinas artificiais
Isooctano	-	-	Removedor para tintas; análises espectrofotométricas
Isopropanol	-	200	Solvente para gomas e vernizes; usado em óleos e tintas de secagem rápida; síntese de produtos químicos; em composições anticongelantes e como anti-séptico na Medicina
Metanol	1 a 5	200	Solvente industrial; agente de limpeza; anticongelante para radiadores automotivos e para aumentar octanagem na gasolina; solvente na síntese de produtos farmacêuticos
Metil clorofórmio	> 5	350	Agente de limpeza; polimento de sapatos; tintas; solvente para moldes plásticos e em tanques sépticos para lavagem de peças metálicas
Metil etil cetona	< 1	200	Solvente de forma geral; fabricação de plásticos, tintas e produtos têxteis
Metil isobutil cetona	1 a 5	100	Solvente para gomas, resinas e nitrocelulose
Metil t-butil éter	1 a 5	-	Eluente para cromatografia (HPLC); aumentar a octanagem na gasolina
Tetracloroetileno	> 5	100	Agente de limpeza à seco; pintura na indústria têxtil; lavagem de peças metálicas e síntese de clorofluorocarbonos
Tetracloreto de carbono	> 5	10	Extintores de incêndio; síntese de clorofluorocarbonos; manufatura de pesticidas
Tolueno	1 a 5	100	Síntese de produtos químicos, explosivos, detergentes, tintas, produtos medicinais; aditivo na gasolina
Tricloroetileno	> 5	100	Usado em produtos de limpeza doméstica, como removedores para tapetes; refrescador de ar; limpeza à seco; limpeza e polimento de metal industrial; anestésico
Piridina	-	5	Solvente para sais minerais anidros; intermediário sintético em laboratórios e indústria

a: tempo de vida estimado, que indica o tempo para que a concentração do VOC decaia 37% do valor original (Kelly et alii, 1994)

Valores: < 1 dia, rapidamente transformado/removido na atmosfera; 1 a 5 dias, moderadamente persistente e > 5 dias, espécies de vida longa

b: TLV: Threshold Limit Value. Concentração máxima permitida para um dia de trabalho normal de 8 h ou 40 h semanais, para que os trabalhadores possam ser expostos dia-a-dia, sem efeitos adversos (Dangerous Properties of Industrial Materials, 1979)

c: The Merck Index

I.3.3- O uso de VOCs: implicações no aquecimento global, degradação da camada de ozônio e formação de smog

Gases como CO_2 e metano são extremamente eficazes em reter na atmosfera terrestre as radiações infravermelhas do Sol, que de outro modo seriam refletidas de volta para o espaço. Este fenômeno torna o planeta habitável. Entretanto, um aumento da concentração destes gases na atmosfera pode ocasionar um aquecimento da superfície terrestre, o chamado **efeito estufa**. Com a queima de florestas e de combustíveis fósseis, o teor de gás carbônico na atmosfera vem aumentando acentuadamente. Desde o início da Revolução Industrial, no final do século XVIII, o volume de CO_2 cresceu mais de 25%. Anualmente, lançamos na atmosfera cerca de 6 bilhões de toneladas de CO_2 . Estudos têm demonstrado que a temperatura média mundial subiu cerca de meio grau centígrado desde o século passado, e uma das consequências do aumento da temperatura seria derretimento do gelo polar e consequente aumento do nível do mar (Hueman, 1988; Pontin e Massaro, 1993). É importante ressaltar que este assunto é bastante controverso, uma vez que medidas de temperatura e níveis de CO_2 realizados no passado não são confiáveis. Muitos pesquisadores contestam a veracidade da afirmação de que a temperatura da Terra está subindo devido ao aumento da concentração de CO_2 .

Alguns VOCs, em especial os clorofluorcarbonos (CFCs), têm de 20 a 30 vezes mais capacidade de reter calor do que o CO_2 . Amplamente usados desde os anos 50, especialmente em aparelhos de ar-condicionado e geladeiras, na produção de espumas, limpeza de circuitos eletrônicos e como propelentes em aerossóis, os CFCs, além de intensificar o efeito estufa, também estão destruindo a **camada de ozônio** da estratosfera. Devido à sua baixa reatividade, os CFCs conseguem atingir a estratosfera e, absorvendo radiação UV, liberam átomos de cloro, que reagem com o ozônio, transformando-o em oxigênio molecular. É interessante ressaltar que o tempo de residência ambiental dos CFCs é muito elevado e, uma vez na estratosfera, levam aproximadamente 80 anos para se transformarem completamente e, durante todo este tempo, agem destrutivamente sobre a camada de ozônio. Esta camada nos protege dos nocivos raios UV do Sol e sua destruição pode ocasionar um aumento da incidência de câncer de pele (Taylor, 1990; Madronich e Gruijl, 1993). Óxidos de nitrogênio, produzidos próximos à estratosfera principalmente

por aviões supersônicos, também contribuem para a destruição da camada de ozônio (National Geographic Society, 1995). O prêmio Nobel de Química de 1995 foi outorgado a três pesquisadores que há mais de 20 anos alertaram sobre a possível destruição da camada de ozônio por moléculas gasosas geradas pelo homem: Paul Crutzen, F. Sherwood Rowland e Mario Molina.

Nos grandes centros urbanos, tornam-se frequentes os dias em que a poluição do ar atinge níveis críticos, devido principalmente às **inversões térmicas** provocadas por alterações climáticas. Em condições normais, o ar mais frio é o mais elevado e o ar da superfície é mais quente, o que ocasiona correntes ascendentes de ar. Sob inversão térmica porém, ocorre o contrário. Isso impede os movimentos verticais da atmosfera, ficando a parte sobre a superfície, carregada de poluentes. Este fenômeno é conhecido como “**smog**”. Um exemplo clássico foi o episódio de “smog” ocorrido em Londres em 1952, onde mais de 4000 pessoas morreram devido à presença de SO_2 associado às partículas de poeira no ar.

O “**smog**” **fotoquímico**, bastante característico de cidades como Los Angeles, Cidade do México e São Paulo, é formado através de reações químicas envolvendo luz solar. Dióxido de nitrogênio (NO_2), liberado principalmente na queima de gasolina e outros combustíveis, absorve radiação UV e se transforma em óxido de nitrogênio (NO) e oxigênio atômico (O). Este reage com oxigênio molecular para formar O_3 . O ozônio reage novamente com NO para formar NO_2 e O_2 , completando assim o ciclo do NO_2 atmosférico. Entretanto, VOCs e radicais livres reagem com NO para formar NO_2 , o que leva a uma diminuição do nível de NO, e conseqüentemente, a um aumento da concentração de O_3 troposférico (Finlayson-Pitts e Pitts, 1993). Na presença de VOCs, uma série de outras reações podem ocorrer levando à formação de inúmeros poluentes secundários que incluem aldeídos, ácidos orgânicos e peroxiacetilnitratos (por ex: PAN - peroxiacetilnitrato), conhecidos como **oxidantes fotoquímicos** (Cortese, 1990; Japar et alii, 1991; Fishman, 1991; Altshuller, 1993). Oxidantes fotoquímicos, em especial o ozônio, são tóxicos aos seres humanos, às plantas e estão relacionados à formação de chuva ácida (Environmental Health Criteria 7, 1978). Estudos têm demonstrado que o aumento da concentração ambiente de acetaldeído e formaldeído, decorrentes da

combustão incompleta de etanol em veículos movidos a álcool, influencia os processos de smog fotoquímico, acelerando a produção de poluentes secundários, tais como PAN e também aumentando o nível de ozônio em área urbanas (Tanner et alii, 1988).

I.4- Legislação Ambiental para controle da poluição atmosférica

Como resultado da preocupação da sociedade moderna com a crescente contaminação atmosférica, foi criada em 1955, nos Estados Unidos, a primeira legislação para controle da poluição atmosférica. Esta foi seguida pelo "Air Quality Act" de 1967 e "The Clean Air Act Amendments" de 1970 e 1977. Recentemente "The Clean Air Act Amendments" de 1990, modificou acentuadamente a legislação no tocante aos contaminantes tóxicos no ar (Alm, 1991). Esta nova legislação estabelece, entre outras coisas, uma lista de 189 poluentes perigosos no ar que devem ser rigorosamente controlados. Destes, 70% são VOCs (Armor, 1992; Kelly et alii, 1994).

Em muitas cidades de países desenvolvidos e em desenvolvimento o principal problema de poluição atmosférica está associado à poluição automotiva. O Conselho Nacional de Meio-Ambiente do Brasil estabeleceu em 1986 o programa de controle de emissão automotiva (PROCONVE). Este programa obriga o uso de conversores catalíticos em todos os carros novos desde 1993. É estimado que em 1999 este programa resultará em uma significativa redução da exaustão automotiva: 63% de CO, 50% de hidrocarbonetos e 35% de óxidos de nitrogênio. Um estudo sobre o desempenho de catalisadores (Pt/Rh) na redução das emissões de aldeídos em gases de exaustão em veículos movidos a álcool foi feito por Miguel e Andrade (1990). Os autores concluíram que a instalação dos catalisadores, proporcionou uma redução de 70% na emissão de acetaldeído e formaldeído.

I.5- Tecnologias convencionais de tratamento

As tecnologias convencionais disponíveis para tratamento de ambientes contaminados por VOCs enquadram-se, num aspecto mais geral, como **destrutivas e não-destrutivas**. "Air Stripping" e adsorção em carvão ativado são exemplos de processos não destrutivos, isto é, que envolvem apenas a transferência do poluente de uma fase para

outra. O processo de **adsorção em carvão ativado** tem sido empregado na remoção de VOCs presentes em efluentes aquosos e gasosos. Embora este processo apresente alta eficiência de remoção, devido à grande área superficial do carvão ativado, a maior desvantagem desta técnica é que o carvão ativado tem que ser regenerado após o uso, o que encarece o processo (Dyksen e Hess III, 1982). O processo de **“air stripping”** tem sido usado eficientemente no tratamento de águas contaminadas com VOCs. Este processo tem a vantagem de ser de baixo custo, uma vez que emprega equipamentos simples e de fácil operação. Entretanto, o efluente gasoso resultante deve ser tratado para minimizar a poluição do ar, o que pode ser feito adicionando-se unidades de carvão ativado, o que significativamente encarece o processo (Allen e Blaney, 1985). Entre as tecnologias não-destrutivas para controle de emissões atmosféricas de VOCs na fonte, incluem-se também os condensadores, onde os VOCs são coletados em temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição e os absorventes, onde água, óleos minerais ou outros líquidos são usados para absorver os compostos orgânicos. Estas práticas são bastante comuns em indústrias químicas e de petróleo. A aplicabilidade destas técnicas foi discutida recentemente por Ruddy e Carroll (1993). Os autores concluíram que embora estas técnicas sejam bastante eficientes (chegando a atingir 98% de eficiência de remoção), elas envolvem apenas a transferência de fase do poluente, sendo portanto necessário encontrar uma solução para o descarte do material residual.

Nas tecnologias destrutivas enquadram-se o tratamento biológico e os sistemas de oxidação térmica ou catalítica, que envolvem a oxidação/destruição do composto orgânico. Os **processos biológicos**, como lodo ativado, são muito eficientes na remoção de VOCs presentes em efluentes aquosos. Estes processos têm recebido grande atenção devido ao baixo custo e grande versatilidade na manipulação de uma ampla variedade de poluentes orgânicos. Entretanto, os longos tempos de residência do processo tornam-o não atrativo no tratamento de poluentes recalcitrantes (McCarty e Smith, 1986; Rittmann, 1987). O processo de oxidação, também conhecido como **incineração**, pode ser térmico ou catalítico (van der Vaart et alii, 1991). A incineração térmica emprega altas temperaturas e tem sido aplicada com sucesso no tratamento de efluentes sólidos e gasosos contendo VOCs (Katari et alii, 1987; Cloud, 1995). Os incineradores catalíticos

empregam catalisadores para facilitar a combustão, o que torna possível a oxidação dos poluentes em temperaturas mais baixas (Kosusko e Nunez, 1990). No entanto, processos térmicos não são indicados para o tratamento de resíduos aquosos, uma vez que considerável quantidade de energia é necessária para a vaporização da água, antes que os compostos orgânicos sejam destruídos a temperaturas geralmente por volta de 850°C (Dempsey e Oppelt, 1993). Embora a incineração seja um processo destrutivo e aparentemente eficiente na oxidação de VOCs, ela tem sido objeto de oposição pública, que tem se intensificado nos últimos anos devido a relatos de formação de traços de dioxinas e furanos como sub-produtos da incineração de lixo municipal (Olie et alii, 1977; Folha de São Paulo, 1994).

I.6- Processos Oxidativos avançados

Nos últimos anos, os chamados processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande atenção, por serem capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas, tais como gás carbônico e água. POAs são definidos como processos de oxidação em que intermediários altamente reativos (por exemplo, radicais hidroxila) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos. Devido sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos. Os POAs podem ser classificados em dois grandes grupos (tabela I.3): sistemas homogêneos, que envolvem reações usando H_2O_2 , O_3 com ou sem luz UV; e sistemas heterogêneos, que empregam catalisadores. Os princípios e aplicações técnicas destes métodos foram revisados por Legrini e colaboradores (1993), Huang e colaboradores (1993) e Nogueira (1995).

Recentemente, a fotocatalise heterogênea tem despontado como uma tecnologia bastante promissora no tratamento de poluentes ambientais. Grupos de pesquisa de todo mundo têm estudado a aplicação do método com esta finalidade, o que tem resultado em uma média de 200 publicações anuais, sendo algumas revisões detalhadas sobre o potencial de aplicabilidade do processo (Matthews, 1991a; Fox e Dulay, 1993; Mills et alii, 1993; Linsebigler et alii, 1995; Hoffmann et alii, 1995).

Tabela I.3- Processos oxidativos avançados.

Sistemas	sem irradiação	com irradiação
Homogêneos	O_3/H_2O_2	O_3/UV
	O_3/OH^-	H_2O_2/UV
	H_2O_2/Fe^{2+}	$O_3/H_2O_2/UV$
		$UV/vácuo$
		$H_2O_2/Fe^{2+}/UV$
Heterogêneos	elétron-Fenton	TiO_2/UV
		$TiO_2/H_2O_2/UV$

O crescente interesse por este tipo de tratamento se deve principalmente a dois fatores: (1) neste processo verifica-se a total destruição do poluente e não simplesmente sua transferência de fase e (2) os produtos finais da oxidação são espécies inócuas ao ambiente, tais como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes do heteroátomo.

I.7- Fotocatálise heterogênea

Na fotocatálise heterogênea, um semicondutor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do "bandgap", resultando na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o que leva à formação de pares elétron/lacunas (e^-/h^+). Maiores detalhes sobre a estrutura de materiais semicondutores constam do trabalho de Alberici e colaboradores (1995). Estas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações redox. Estas lacunas localizadas na BV mostram potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Isto significa que do ponto de vista termodinâmico, praticamente qualquer composto orgânico pode ser oxidado quando exposto a este potencial. Elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais que variam entre 0 e -1,0 V, sendo portanto bons redutores. Uma

representação esquemática da partícula esférica de um semiconductor é mostrada na figura 1.2.

A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação e^-/h^+ . Devido à recombinação de e^-/h^+ fotogeradas ser muito rápida, cerca de pico segundos, a transferência de elétrons na interface é cineticamente competitiva somente quando doadores ou receptores de elétrons estão pré-adsorvidos antes da fotólise. Tem sido sugerido que a adsorção preliminar é um pré-requisito para a eficiência de reações fotocatalíticas (Fox e Dulay, 1993). Portanto, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer através de dois processos: (a) transferência de elétron direta do composto adsorvido, ou (b) transferência de elétron de outro composto, radical ou íon.

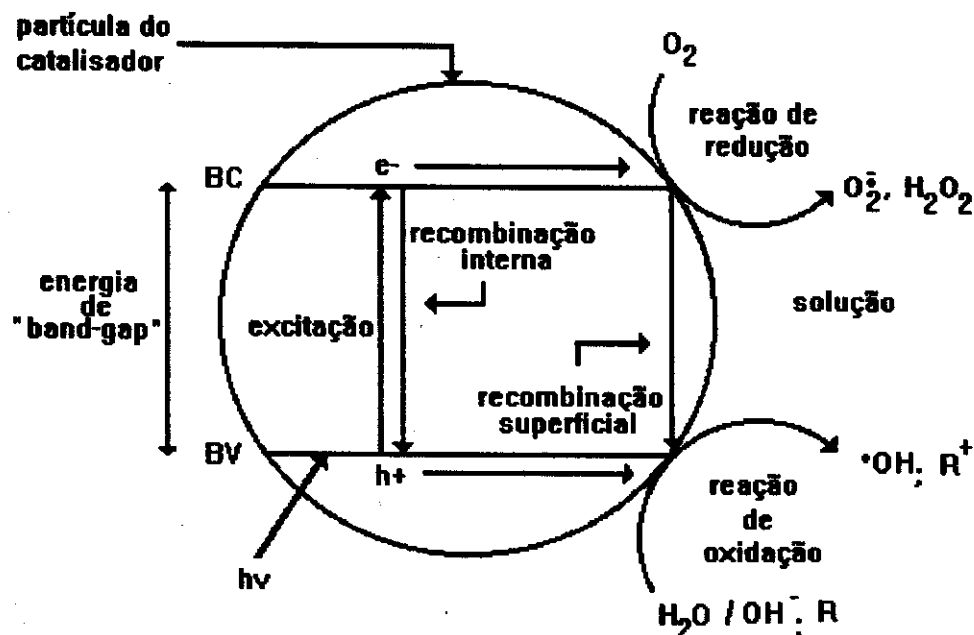


Figura 1.2- Representação esquemática da geração do par e^-/h^+ na superfície do semiconductor.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais. Estas incluem (1) ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; (2) elimina adição de oxidantes químicos; (3) reuso do catalisador ou

uso do mesmo imobilizado; (4) radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador e (5) processo de baixo custo.

Diversas classes de contaminantes orgânicos presentes na água têm sido examinadas como compostos passíveis de degradação fotocatalítica. Exemplos incluem alcanos e alcanos halogenados (pentano, clorofórmio, bromofórmio), alcenos halogenados (tricloroetileno, tetracloroetileno), aromáticos e aromáticos halogenados (benzeno, fenol, pentaclorofenol, dioxinas, clorobenzeno, bifenilas policloradas -PCBs), álcoois (metanol, propanol), herbicidas e pesticidas (atrazina, bentazon), surfactantes (dodecilbenzeno sulfonato de sódio - DBS) e ligninas e corantes (Ollis et alii, 1989).

1.7.1- O dióxido de titânio (TiO_2)

Para um semicondutor oxidar a matéria orgânica até CO_2 e H_2O , via radicais $\cdot\text{OH}$, é necessário que o potencial de oxi-redução da lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$, e o potencial da banda de condução, suficientemente negativo para reduzir oxigênio adsorvido, gerando o íon superóxido. Em alguns casos, é também possível a oxidação através da lacuna gerada durante a iluminação. A figura 1.3 mostra a posição das bandas de diferentes semicondutores e o potencial redox para $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ e O_2/HO_2 em pH 0.

Vários semicondutores como CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 , Fe_2O_3 , têm sido utilizados no processo fotocatalítico. Entretanto, a fotocatalise utilizando dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo extensivamente estudada devido à sua alta fotoatividade. TiO_2 é um pigmento branco utilizado em uma grande variedade de produtos, incluindo tintas e papel. Embora haja diferentes fontes de TiO_2 provenientes de diferentes fabricantes, o TiO_2 P25 da Degussa (uma mistura de anatase e rutilo 70:30) tem sido o mais amplamente utilizado devido à sua maior fotoatividade. O TiO_2 P25 possui uma alta área superficial (BET) descrita pelo fabricante como sendo igual a $50 \pm 15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, não é poroso e apresenta tamanho de partícula médio de 30 nm em agregados de 0,1 μm de diâmetro. Outras vantagens como (a) natureza não tóxica, (b) baixo custo, (c) insolubilidade em

água, (d) fotoestabilidade, (e) estabilidade numa ampla faixa de pH e (f) possibilidade de ativação por luz solar, tornam este semiconductor muito atraente para fotocatalise.

O dióxido de titânio é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookite, sendo a formas anatase e rutilo as mais comuns. Dados cristalográficos mostram que rutilo e anatase possuem estrutura tetragonal, onde o átomo de Ti encontra-se coordenado octaetricamente por seis átomos de oxigênio equidistantes (figura 1.4). Maiores detalhes sobre as propriedades físicas do TiO_2 constam do trabalho de Alberici (1992). A forma anatase tem sido considerada a mais ativa em fotocatalise. A baixa fotoatividade da forma rutilo tem sido associada à alta taxa de recombinação e^-/h^+ devido à baixa capacidade de adsorção de O_2 (Matthews, 1991a). Outros pesquisadores têm atribuído uma atividade mais seletiva para determinados compostos a forma rutilo.

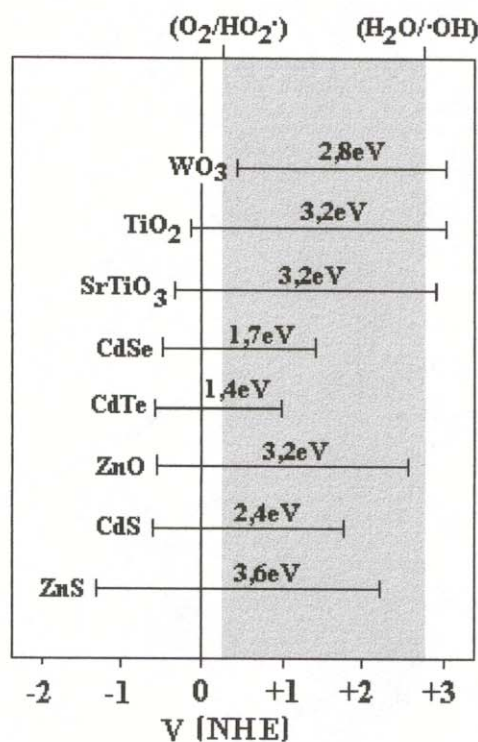


Figura 1.3- Posição das bandas de semicondutores usados como fotocatalisadores e potencial redox de $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ e O_2/HO_2 a pH 0 (Mills et alii, 1993).

A literatura tem mostrado que a fotorreatividade do TiO_2 pode ser influenciada pelos métodos de preparação do óxido. O TiO_2 pode ser preparado a partir de sais

diferentes (sulfato, cloreto) os quais podem deixar sobre a superfície quantidades de impurezas aniônicas que afetam significativamente a superfície do óxido. A superfície livre de defeitos é composta de colunas de átomos de oxigênio (sobre a camada da superfície) ligados em pontes com os átomos de titânio. Dois tipos de sítios de defeito podem ser produzidos pela remoção de um átomo de oxigênio da ponte ou um átomo de oxigênio do retículo do TiO_2 , e estes podem ser vistos na figura 1.5 (Lu et alii, 1995a). O comportamento de adsorção de uma superfície de TiO_2 livre de defeitos é bastante diferente da superfície real, onde a presença de defeitos conduz a uma maior fotoatividade. As vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxi-redução além de favorecer processos de adsorção sobre a superfície do TiO_2 (Lu et alii, 1995b).

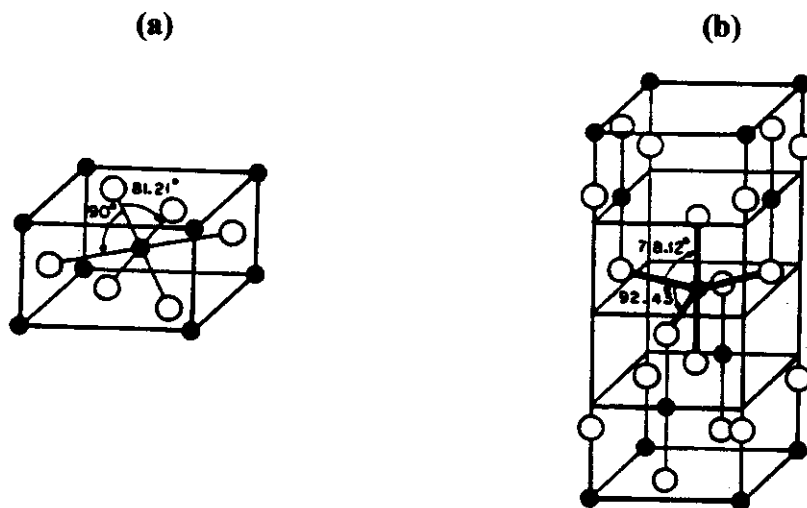


Figura 1.4- Cella unitária do TiO_2 (a) rutilo e (b) anatase.

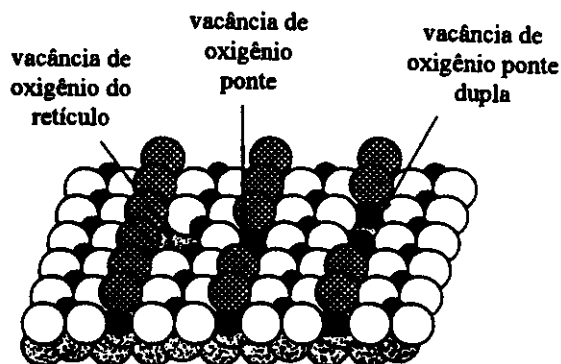
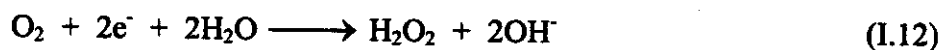
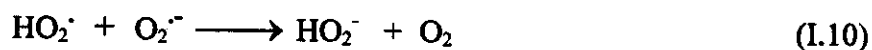
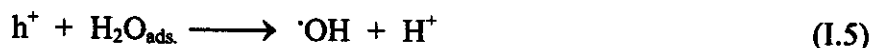
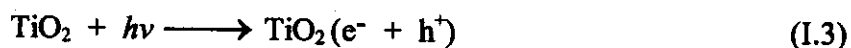


Figura 1.5- Modelo estrutural da superfície do TiO_2 rutilo.

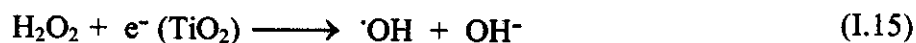
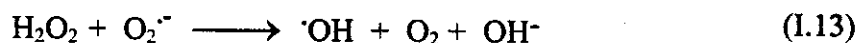
Quando TiO_2 é excitado por um fóton com energia superior ao seu “bandgap” (+3,2 eV), elétrons da BV são promovidos à BC, levando à formação de pares e^-/h^+ . Estas espécies podem reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações redox:



onde X é o composto orgânico

Em solução aquosa, H_2O molecular e OH^- são as espécies mais abundantes na superfície do catalisador, e são elas provavelmente que reagem com as lacunas fotogeradas, formando os radicais hidroxila, que são os oxidantes primários em reações fotocatalíticas (equações I.5 e I.6).

Como mostra a equação (I.8) o oxigênio tem um importante papel comoceptor de elétrons, formando o íon radical superóxido. Este pode subsequentemente produzir peróxido de hidrogênio (eq. I.12), cuja decomposição também gera radicais hidroxila (eq. I.13-I.15).



I.8- Fotocatálise heterogênea em fase gasosa

O processo fotocatalítico tem sido estudado extensivamente para descontaminação de soluções aquosas (Ollis, 1985; Ollis et alii, 1989, 1991; Herrmann et alii, 1993; Mills et alii, 1993), mas pouco tem sido feito para sua aplicação em fase gasosa. Muitos estudos em fase aquosa têm demonstrado que este processo é capaz de manipular uma grande variedade de contaminantes orgânicos proporcionando sua total mineralização. Compostos orgânicos, tais como tricloroetileno (Pruden e Ollis, 1983a), diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono (Pruden e Ollis, 1983b; Chen-Yung et alii, 1983; Choi e Hoffmann, 1995), metil clorofórmio (Ahmed e Ollis, 1984), piridina (Maillard-Dupuy et alii, 1994) e metil t-butil éter (Barreto et alii, 1995) são alguns exemplos de VOCs que têm sido decompostos a CO_2 , H_2O e respectivos íons (Cl^- , NO_3^{2-} , etc.) no processo fotocatalítico em fase aquosa.

A literatura versando sobre fotocatalise heterogênea em fase gasosa é bastante recente e escassa. As primeiras investigação em fase gasosa foram realizadas por Dibble e Raupp (1990, 1992). Eles observaram altos níveis de destruição de tricloroetileno (TCE) quando na presença de TiO_2 iluminado por radiação UV. Nos últimos anos a degradação de TCE tem sido investigada por muitos grupos de pesquisa (Phillips e Raupp, 1992; Yamazaki-Nishida et alii, 1993; Kutsuna et alii, 1993; Nimlos et alii, 1993; Jacoby et alii, 1994; Jacoby et alii, 1995). Entretanto, a degradação de outras classes de contaminantes orgânicos apenas recentemente tem recebido atenção. Alguns exemplos de VOCs cuja degradação foi investigada em fase gasosa são acetona (Peral e Ollis, 1992; Sauer e Ollis, 1994), MTBE (Raupp e Junio, 1993), 4-clorofenol (Stafford et alii, 1993), tolueno (Obee e Brown, 1995) e benzeno (Fu et alii, 1995). A fotodegradação de compostos contendo heteroátomos, tais como piridina e clorofluorocarbonos (CFCs), também foi recentemente investigada (Sampath et alii, 1994; Karmakar e Greene, 1995). Trabalhos recentes têm demonstrado a possibilidade de aplicação do processo fotocatalítico na desodorização de ambientes, através da destruição de compostos mal-cheirosos, tais como metil mercaptanas, sulfeto de hidrogênio e acetaldeído (Suzuki et alii, 1991), e na destruição de fumaça de cigarros e óleos (C&EN, 1996).

O processo fotocatalítico em fase gasosa tem também sido explorado para a síntese ou transformação de compostos inorgânicos. Por exemplo, a fotorredução de N_2 para amônia na presença de TiO_2 tem sido investigada por Soria e colaboradores (1991) e Sclafani e colaboradores (1992). Este processo constitui uma nova rota para conversão de energia solar em energia química. A síntese de amônia via fotocatalise heterogênea tem sido usada no enriquecimento de águas para irrigação de solos pobres. É interessante ressaltar que um dos maiores desafios da química é encontrar uma alternativa para o método de Haber para a produção de amônia. A transformação de NO_x para HNO_3 na presença de TiO_2 foi estudada por Ibusuki e Takeuchi (1994). Os autores concluíram que o processo fotocatalítico é bastante vantajoso para o tratamento de atmosferas contaminadas por NO_x , uma vez que não necessita de reagentes extras.

O tratamento em fase gasosa oferece algumas vantagens sobre o processo em fase líquida, tais como (a) a difusão em fase gasosa é muito mais rápida que em fase líquida; (b) sequestradores de radicais hidroxila, existentes em fase líquida, não atrapalham a eficiência em fase gasosa; (c) a interferência na utilização de fótons por moléculas de água ou outros contaminantes é minimizada e (d) não há limitação na velocidade das reações fotocatalíticas devido a presença insuficiente de aceptores de elétrons, tais como O_2 , uma vez que a concentração de O_2 em reatores em fase gasosa é usualmente cerca de 20% do volume (Wang e Mariñas, 1992).

A aplicação do processo fotocatalítico em fase gasosa estende-se por três grandes áreas: remediação de solos e águas contaminadas, tratamento de efluentes de chaminés em processos industriais e descontaminação de interiores. Solos e águas contaminadas podem ser tratados, por extração à vapor e "air stripping", respectivamente, e posterior oxidação fotocatalítica do gás resultante.

I.9- Objetivos da pesquisa

Este trabalho tem como objetivo o estudo detalhado da viabilidade de aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo em fase gasosa a diferentes classes de VOCs, incluindo cetonas, álcoois, alcanos e alcenos clorados, aromáticos, hidrocarbonetos, éteres e compostos contendo nitrogênio.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II- PARTE EXPERIMENTAL

II.1- Reagentes e soluções

Dióxido de titânio [TiO₂ - Anatase] P25 Degussa

Tricloroetileno [C₂HCl₃] Nuclear P.A.

Acetona [CH₃COCH₃] Merck P.A.

Metanol [CH₃OH] Ecibra P.A.

Isooctano [C₈H₁₈] Carlo Erba HPLC

Clorofórmio [CHCl₃] Merck P.A.

Piridina [C₂H₅N] ACS-QM P.A.

Diclorometano [CH₂Cl₂] Synth P.A.

Metil etil cetona [CH₃COCH₂CH₃] Synth P.A.

Tolueno [C₆H₅CH₃] Ecibra P.A.

Tetracloroetileno [C₂Cl₄] B-Herzog P.A.

Isopropanol [CH₃CHOHCH₃] ACS-RA

Tetracloroeto de carbono [CCl₄] Merck P.A.

Metil clorofórmio [C₂H₃Cl₃] Vetec P.A.

Metil isobutil cetona [(CH₃)₂CHCOCH₃] Aldrich P.A.

Metil t-butil éter [(CH₃)₃COCH₃] Aldrich P.A.

Dimetilformaldeído [C₃H₈O₂] Fluka P.A.

Isopropilbenzeno [C₆H₅CH(CH₃)₂] Rhodia

n-Hexano [C₆H₁₂] Carlo Erba P.A.

Pentano [CH₃(CH₂)₃CH₃] Aldrich P.A.

Ferrioxalato de potássio [K₃Fe(C₂O₄)₃] (sintetizado em laboratório)

Ortofenantrolina Reagen P.A.

Sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂6H₂O] Vetec P.A.

Ácido sulfúrico [H₂SO₄] Merck P.A.

Dicromato de potássio [K₂Cr₂O₇] Cinética Química

Tampão bórax - NaOH (pH ~10)

Ácido clorídrico [HCl] Merck P.A.

Isopropóxido de titânio [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] Aldrich P.A.

Carvão ativado

Dissulfeto de carbono [CS₂] Aldrich P.A.

Cloreto de potássio [KCl] Granel, solução estoque de 100 g.L⁻¹

Nitrogênio líquido [N₂] White Martins

Peróxido de hidrogênio [H₂O₂] Merck 30%

Carbonato de cálcio [CaCO₃] Ecibra, solução estoque de 0,1 mol.L⁻¹

Iodeto de potássio [KI] Aldrich P.A.

Nitrato de sódio [NaNO₃] Cinética Química P.A.

Tiosulfato de sódio [Na₂S₂O₃.5H₂O] Vetec P.A.

Ácido nítrico [HNO₃] Nuclear P.A.

Hidróxido de Sódio [NaOH] Merck P.A.

II.2- Equipamentos e acessórios

Lâmpada germicida GL-30, 30W (NIS)

Lâmpada black-light BLB, 30W (Sankyo Denki Japan) (luz negra)

Reator 40W (220V) Keiko

Eletrodo de dupla junção Analion (R684-e762)

Eletrodo seletivo para cloreto Radelkis

pHmetro PROCYON digital, modelo PHD-10

Medidor de vazão, modelo 310 Mc Millan Company (40-200 mL.min⁻¹ e 200-1000 mL.min⁻¹)

Medidor de umidade, Lab-line Instruments n° 2200 serial n° 0973

Seringa gastight (250 - 500 µL) Hamilton

Seringa 1 µL Hamilton

Válvulas de pressão Cole-Parmer, modelo 6393-60

Analizador de carbono orgânico total SHIMADZU, modelo TOC-5000

Cromatógrafo gasoso GC-14B SHIMADZU com detector FID e ECD equipado

com Coluna megabore de sílica fundida J&W DB-624 (50% fenil metil polisiloxane) (30m x 0,54 mm x 3 µm filme)

GC/MS HP Systems 5890 series II, equipado com coluna capilar de sílica fundida-Ultra 2

Medidor de intensidade de radiação Cole-Parmer, serie 9811, para 365, 254 e 312 nm.

Cilindro de ar comprimido (Oxigênio do Brasil)

Pérolas de vidro ~ 1 mm de ϕ - Microbeads Div.

Bomba peristáltica Ismatec, modelo IPS-12

Condutivímetro Digimed, modelo CD-20

Registrador ECB, modelo RB-201

Gerador de ozônio de alta voltagem (500 mV) (confeccionado)

II.3- Análises

II.3.1- Cromatografia gasosa

Condições analíticas utilizadas nos experimentos:

- a) temperatura do injetor: 200°C
- b) temperatura do detector: 250°C
- c) gás de arraste: N₂
- d) volume de amostra líquida injetado: 0,2 µL
- e) volume de amostra gasosa injetado: 100-500 µL
- f) detector FID
- g) injeção "splitless"
- h) temperatura programada (tabela II.1)

Neste estudo, a quantificação dos VOCs em fase gasosa foi feita utilizando-se curvas de calibração preparadas a partir de padrões líquidos, usando n-Hexano ou Pentano como solvente. A faixa de massa injetada foi de 10-1000 ng. Os coeficientes de correlação foram sempre superiores a 0,999.

Tabela II.1- Programas de temperatura utilizados para análises cromatográficas de VOCs.

Composto orgânico	Rampa de temperatura
Tricloroetileno, Isooctano, Clorofórmio, Piridina, Diclorometano, Tolueno, Tetracloroeto de carbono e Metil clorofórmio	70°C (1 min) → (10°C min ⁻¹) → 150°C (5 min)
Acetona, Metanol, Metil etil cetona, Metil isobutil cetona e Isopropanol	60°C (2 min) → (8°C min ⁻¹) → 150°C (5 min)
Tetracloroetileno	100°C (1 min) → (10°C min ⁻¹) → 150°C (5 min)
Metil t-butil éter	40°C (15 min) isotérmico
Dimetilformaldeído	40°C (1 min) → (8°C min ⁻¹) → 150°C (5 min)
Isopropilbenzeno	100°C (1 min) → (10°C min ⁻¹) → 170°C (5 min)

Uma curva de calibração gasosa foi preparada utilizando-se um frasco de volume calibrado (1129,62 mL) onde foram injetados volumes crescentes de TCE líquido (0-3,85 µL). Imediatamente após a injeção, o composto volátil vaporiza-se, gerando assim a atmosfera de concentração requerida. Resultados obtidos para amostras gasosas, considerando-se ambas as curvas de calibração líquida e gasosa, foram bastante próximos (erro < 10%), sendo portanto possível a quantificação de VOCs em fase gasosa através de curvas de calibração líquida.

A reprodutibilidade da análise cromatográfica foi avaliada pela injeção de 990,4 ng de TCE (padrão líquido), por 10 vezes, obtendo-se uma variação na medida de 2%. Curvas de calibração líquida com injeções de massa na faixa de 10-4000 ng de TCE foram lineares, com coeficientes de correlação superiores a 0,9999. O limite de detecção neste caso foi de $2,62 \cdot 10^{-3}$ ng.

II.3.2- Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

Condições analíticas utilizadas nos experimentos:

- temperatura do injetor: 250°C
- temperatura do detector: 250°C
- gás de arraste: He
- volume de amostra líquida injetado: 250 µL

e) faixa de massa: 40-180

f) temperatura programada: rampa de $50^{\circ}\text{C min}^{-1} \rightarrow (6^{\circ}\text{C min}^{-1}) \rightarrow 250^{\circ}\text{C}$

Para identificação dos sub-produtos da reação, as amostras foram pré-concentradas pela passagem do gás de exaustão do reator por uma coluna contendo carvão ativado, durante 120 minutos. Subsequentemente, a amostra foi eluída com dissulfeto de carbono (0,5 mL), e analisada por GC/MS (norma ASTM - D3686-84).

II.3.3- Potenciometria

Íons cloreto foram quantificados por potenciometria de eletrodo seletivo. O gás de saída do reator foi borbulhado em 10 mL de uma solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por 1 minuto. A leitura do potencial foi feita sob agitação constante e a concentração de cloreto determinada através de uma curva de calibração (KCl), onde o potencial E é lançado em função do logaritmo da concentração dos íons Cl^- .

II.3.4- Análise por injeção em fluxo com detector condutométrico

A quantificação de carbono inorgânico dissolvido (CO_2) foi realizada utilizando-se o método de análise por injeção em fluxo - FIA (do inglês, Flow Injection Analysis), desenvolvido por Jardim e colaboradores (1991). Para esta análise, o gás de saída do reator foi borbulhado por 1 minuto em 10 mL de uma solução tampão de bórax- NaOH ($\text{pH} \sim 10$), a fim de se evitar perdas de CO_2 para o ambiente. As amostras foram analisadas imediatamente.

II.3.5- Iodometria

Ozônio foi gerado *in-situ* utilizando-se o método por descarga elétrica (efeito corona). Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou O_2 puro através de um espaço entre dois eletrodos, nos quais é aplicada uma alta diferença de potencial. O processo apresenta uma eficiência de 1 a 3% para o ar e de 3 a 7% utilizando-se O_2 puro.

Ozônio foi determinado por método iodométrico. O gás de entrada e saída do reator foi borbulhado por 10 minutos em 25 mL de uma solução ácida (HCl) contendo 1g

de iodeto de potássio. O iodo formado foi então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

II.3.6- Carbono Orgânico Total

A análise de TOC (do inglês, Total Organic Carbon) determina o conteúdo de carbono orgânico total de uma amostra (em mg.L^{-1}). Para análise de TOC, o gás de entrada e saída do reator foi amostrado pela passagem em um tubo em "U" mergulhado em N_2 líquido (-179°C) por 1 minuto. O gás coletado por condensação foi diluído para 10 mL no próprio tubo, que foi previamente calibrado. O tubo foi então agitado por cerca de 1 minuto e a amostra analisada em seguida.

Um estudo comparativo foi feito entre as análises de GC e TOC em diferentes concentrações iniciais de tricloroetileno (TCE). Obteve-se uma boa linearidade com um coeficiente de correlação de 0,99442, como observa-se na figura 2.1.

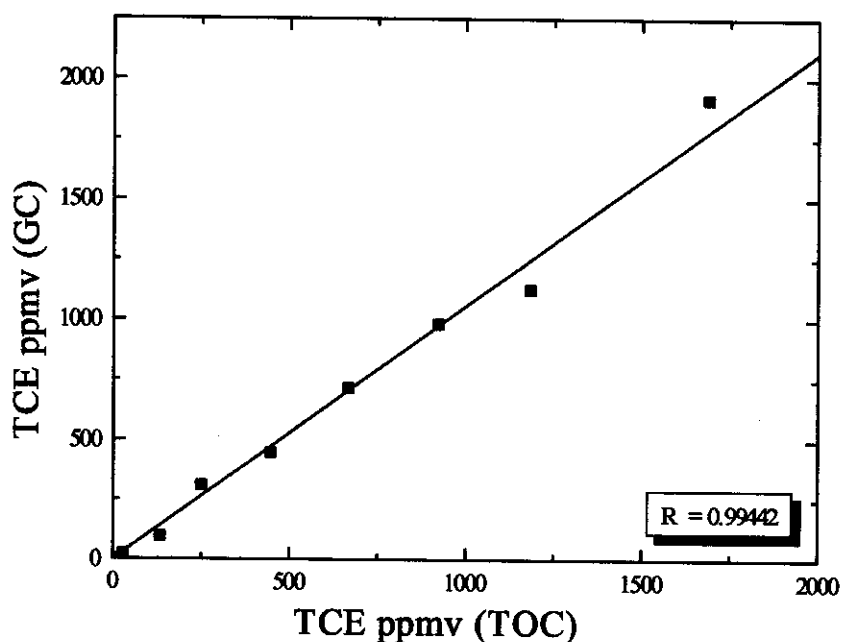


Figura 2.1- Comparação da quantificação de TCE pelas técnicas GC e TOC.

II.4- Aparelhagem para fotodegradação

II.4.1- Fotorreator para degradação em fase gasosa

O fotorreator tubular, também conhecido como “plug flow reactor” (PFR), foi construído com um cilindro de vidro de 85,5 cm de comprimento e 3,49 cm de diâmetro interno, com um volume interno útil de 405 mL. Foram feitos dois orifícios, um em cada extremidade, para entrada e saída do gás. A lâmpada foi inserida no centro deste cilindro. O catalisador (TiO_2) foi adsorvido nas paredes internas do reator. A figura 2.2 mostra o desenho esquemático do fotorreator.

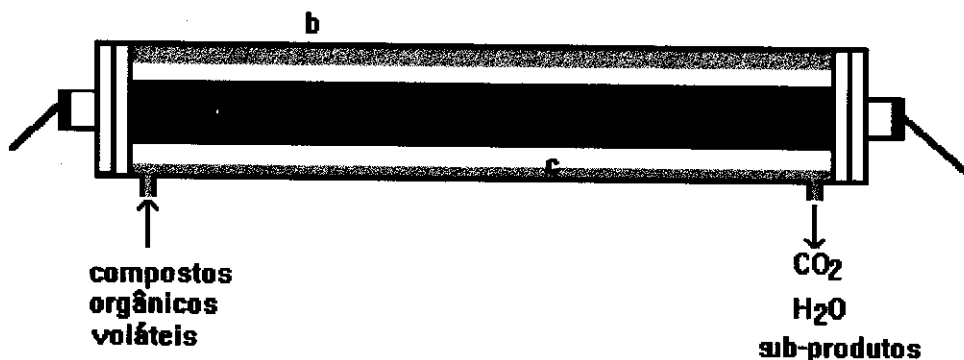


Figura 2.2- Desenho esquemático do fotorreator, onde: a) lâmpada, b) cilindro de vidro e c) TiO_2 .

O esquema básico do sistema utilizado para a fotodegradação é mostrado na figura 2.3. Ele consiste em um fluxo de gás carregador (nitrogênio ou ar sintético) contaminado com o VOC. A concentração do VOC foi obtida por arraste do composto orgânico usando valores de vazões pré-determinados. Todas as vazões foram controladas por válvulas de pressão. Ar úmido foi obtido através do borbulhamento de ar em um frasco lavador contendo água destilada, que então foi misturado ao fluxo contendo o composto orgânico. A mistura foi então forçada passar através do fotorreator onde o VOC foi destruído. Desde que há a possibilidade de fotodestruição homogênea (fotólise direta) de alguns VOCs quando irradiados por luz UV, controles foram feitos fluindo o gás contaminado através de um reator livre do catalisador. Um frasco contendo uma

solução alcalina foi usado para assegurar a retenção de qualquer possível sub-produto (ou VOC remanescente) na saída do reator.

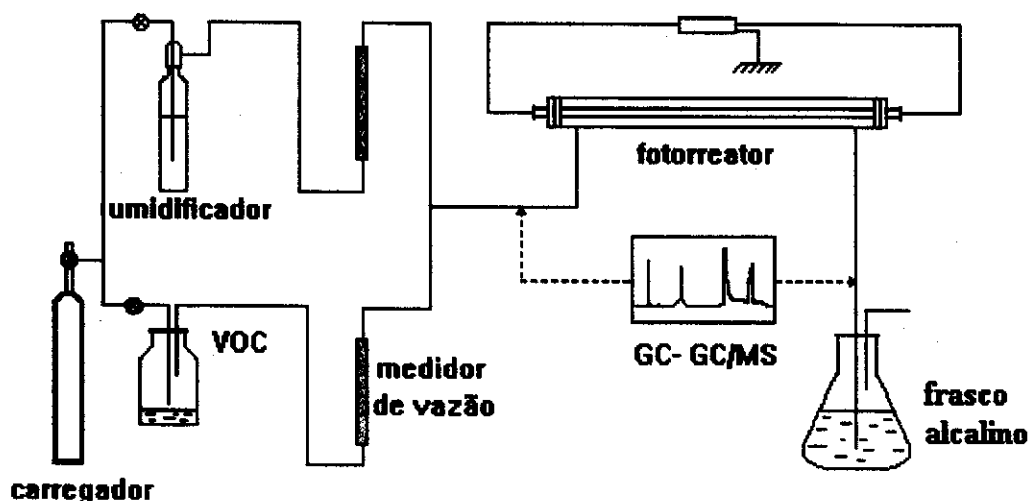


Figura 2.3- Esquema do aparato experimental utilizado para degradação em fase gasosa.

II.4.2- Fonte de irradiação

Como fonte de irradiação foram utilizadas dois tipos de lâmpadas:

a) Germicida (30W), que emite principalmente em 254 nm; e

b) Luz negra (30W) que emite entre 300 e 425 nm, com intensidade luminosa máxima de emissão em 365 nm.

A intensidade luminosa emitida por estas lâmpadas foi medida nos comprimentos de onda 254, 312 e 365 nm utilizando-se um medidor de intensidade de radiação, e os resultados encontram-se na tabela II.2. Pode-se observar que a lâmpada germicida apresenta uma forte banda de emissão na região UV (254 nm). Como consequência, a lâmpada germicida pode favorecer a fotólise direta dos VOCs. Já, a lâmpada luz negra, apresenta o máximo de emissão na região de 365 nm, onde a absorção de luz por compostos orgânicos é bastante reduzida. Ambas as fontes de iluminação favorecem a excitação do TiO_2 (comprimentos de onda < 380 nm).

Tabela II.2- Intensidades luminosas das lâmpadas germicida e luz negra (mW.cm^{-2}) obtidas a 0,3 cm de distância e no centro da fonte luminosa pela utilização de um medidor de intensidade de radiação.

λ (nm)	Intensidade Luminosa (mW.cm^{-2})	
	Germicida	Luz negra
254	9,63	0
312	0,54	0,37
365	0,12	4,49

II.4.3- Suporte do catalisador

Reatores usados em reações catalíticas heterogêneas são classificados em termos da movimentação da partícula do catalisador. No reator de leito fixo, as partículas do catalisador sólido permanecem fixas enquanto que no reator de leito fluidizado, estas estão suspensas em um fluido e em movimento constante. Neste estudo, foram confeccionados dois tipos de reatores de leito fixo:

1º) Suportado: Para confecção do reator com o catalisador suportado utilizou-se dois métodos de impregnação:

a) reator (1): O catalisador foi adsorvido na superfície interna do cilindro de vidro pela passagem de uma solução 1% p/v TiO_2 em pH 3,0 (HNO_3) seguida por secagem a ar quente. Este procedimento foi repetido várias vezes até tornar o tubo opaco à radiação UV. Com este processo foi obtida uma densidade de recobrimento superficial de $3,2 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}$, que foi determinada pesando-se o tubo antes e após o processo. A espessura do filme de TiO_2 foi estimada em 5,3 μm , através da técnica de Microscopia de Varredura Eletrônica. Foi assumido que o filme é não-poroso e que a deposição foi uniforme. Tem sido descrito que ocorre 99% de absorção de luz em filmes de TiO_2 de 4,5 μm de espessura (Formenti et alii, 1971). O processo de impregnação utilizado produziu um filme com espessura superior à requerida para total absorção de luz, como pode ser visto na tabela II.3.

b) reator (2): A impregnação foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém a partir de uma solução coloidal de TiO_2 .

Esta foi preparada dissolvendo-se um volume de 6,66 mL de isopropóxido de titânio em 137,5 mL de 2-propanol. Esta solução foi adicionada lentamente a 1 L de água (pH 1,5 - HCl), sob agitação constante. Uma solução límpida de TiO_2 foi obtida após 24 h. A área superficial (BET) do colóide preparado foi de $189 \pm 1,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2º) Empacotado:

O reator (3) foi preenchido até aproximadamente a metade de sua altura, com uma mistura contendo 5% de TiO_2 e 95% de pérolas de vidro. Estas foram utilizadas com a finalidade de facilitar a passagem do gás.

A tabela II.3 mostra medidas de intensidade luminosa que atravessa o catalisador nos três reatores confeccionados. Pode-se observar que, obviamente, o reator empacotado é o que apresenta maior absorção de luz. O reator preparado a partir da solução coloidal de TiO_2 é o menos eficiente na absorção de luz, sendo que 1,70 dos $3,50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ atravessam o filme do catalisador, cerca de 50% de perda. O reator preparado a partir da suspensão de TiO_2 é quase tão eficiente na absorção de luz quanto o reator empacotado.

Tabela II.3- Intensidades luminosas ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) medidas no centro da lâmpada luz negra, a 0,5 cm de distância, em comprimento de onda de 365 nm.

	($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)
somente lâmpada	3,50
lâmpada + camisa de vidro	3,35
lâmpada + camisa de vidro + filme TiO_2 coloidal	1,70
lâmpada + camisa de vidro + filme TiO_2 suspensão	0,04
lâmpada + camisa de vidro + TiO_2 empacotado	0

II.5- Experimentos de fotodegradação

O ar contaminado com VOC foi passado através do fotorreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido. O processo de equilíbrio no escuro proporciona uma indicação qualitativa da afinidade de adsorção entre o catalisador e o VOC. Após o equilíbrio ter sido estabelecido, entre 3 a 180 min, dependendo da natureza do composto orgânico e da concentração, como indicado pela concentração idêntica do VOC na entrada e saída do reator, a lâmpada UV foi ligada e amostras gasosas foram coletadas na entrada e saída do reator e analisadas imediatamente por cromatografia gasosa. O estado estacionário foi obtido após 30-60 minutos de funcionamento do reator. Após o término dos experimentos, ar sintético úmido foi passado através do reator por cerca de 30 minutos na ausência de iluminação, para limpeza do mesmo.

II.6- Determinação da intensidade luminosa

Um actinômetro químico de ferrioxalato de potássio foi utilizado para determinar a intensidade luminosa do sistema, isto é, o número de fótons absorvidos por unidade de tempo e volume.

Quando uma solução de ferrioxalato de potássio é irradiada na faixa de comprimento de onda de 250-577 nm, ocorre uma redução do Fe^{3+} e uma oxidação do íon oxalato. Para o actinômetro é utilizada uma solução $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$ de ferrioxalato de potássio em H_2SO_4 0,2 M, para impedir a posterior oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio do ar. Esta solução é utilizada para $\lambda < 430 \text{ nm}$ (Calvert e Pitts, 1966; De Paoli e Jorge, 1980).

Para a determinação da intensidade luminosa, a solução de ferrioxalato de potássio foi adicionada no reator, de modo a ocupar todo o volume. Uma alíquota da solução foi retirada antes e após a irradiação de t segundos, e diluída com ortofenantrolina e tampão acetato de sódio-ácido acético para 25 mL. A concentração de Fe^{2+} formada foi determinada espectrofotometricamente através de uma curva de calibração.

A intensidade luminosa pode ser calculada através da relação:

$$I_0 (\text{fótons / s}) = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} t (1 - T)} \quad (\text{II.1})$$

onde: $n_{\text{Fe}^{2+}}$ = número de moléculas formadas durante a fotólise

t = tempo de exposição em segundos

$\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$ = rendimento quântico conhecido da reação

$(1 - T)$ = fração de luz incidente absorvida pelo ferrioxalato de potássio medida em 365 nm.

Os resultados de intensidade luminosa obtidos para as duas fontes de irradiação encontram-se na tabela II.4.

Tabela II.4- Intensidades luminosas para as lâmpadas germicida e luz negra ($\text{Einst.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) calculadas pela utilização do actinômetro químico.

Luz negra	Germicida
$7,56 \times 10^{-9}$	$2,84 \times 10^{-8}$

II.7- Expressão de concentração para gases

As duas unidades de medida usadas para reportar informações sobre a concentração de poluentes no ar são *microgramas por metro cúbico* ($\mu\text{g.m}^{-3}$) e *partes por milhão por volume* (ppmv), sendo a unidade ppmv a mais frequentemente utilizada. A vantagem de se escolher esta unidade é que sendo uma razão volume/volume, permite comparar leituras realizadas em temperaturas e pressões diferentes. Para converter $\mu\text{g.m}^{-3}$ para ppmv é utilizada a seguinte equação:

$$\text{ppmv} = \frac{\frac{P_p}{P_M} \times 22,414 \times \frac{T_2}{273^\circ\text{K}} \times \frac{101325\text{KPa}}{P_2}}{V_a \times 1000 \text{ L m}^{-3}} \quad (\text{II.2})$$

onde: P_p = peso do poluente em μg

PM = peso molecular do poluente em gramas

T_2 e P_2 = temperatura e pressão absoluta em que foi feita a leitura

V_a = volume do ar em m^3

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III- RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1- Estudo dos parâmetros que influenciam o processo fotocatalítico

III.1.1- Escolha do composto teste

Tricloroetileno (TCE) foi escolhido como composto teste para a otimização do sistema, uma vez que a degradação fotocatalítica de TCE em fase aquosa e gasosa usando TiO_2/UV tem sido investigada por muitos grupos de pesquisa (Pruden e Ollis, 1983a; Phillips e Raupp, 1992; Yamazaki-Nishida et alii, 1993; Kutsuna et alii, 1993; Nimlos et alii, 1993; Jacoby et alii, 1994). Este poluente é de grande interesse ambiental devido a seu potencial de utilização bastante vasto. TCE tem sido usado como solvente em lavagem à seco e em vários processos químicos, além de anestésico em medicina e odontologia. Como consequência, TCE é o contaminante mais frequentemente encontrado em águas municipais, e portanto é também um contaminante comum no ar em sistemas de tratamento de águas (como por exemplo "air stripping"). Embora, ainda não haja evidências da toxicidade do TCE aos seres humanos, ele é um "suspeito cancerígeno" e em 1976, foi incluído na lista de substâncias tóxicas da EPA (Schaumburg, 1990).

III.1.2- Catalisador: Reator suportado x empacotado

Os primeiros estudos de fotocatalise em meio aquoso utilizavam o catalisador em suspensão e, como consequência, etapas de filtração eram necessárias para separação do TiO_2 . Mais recentemente, a imobilização do fotocatalisador em um suporte estacionário tem solucionado este problema. Muitos fotorreatores têm sido confeccionados utilizando-se vidro como suporte. Este material apresenta entre outras vantagens, um baixo custo (Zeltner et alii, 1993). Partículas de TiO_2 aderem fortemente ao vidro e esta propriedade tem sido explorada imobilizando o óxido em vidros de diversas formas, tais como em pequenas esferas (Serpone et alii, 1986) e tubo em espiral (Matthews, 1987b). As configurações de reatores mais utilizadas em fotocatalise em fase gasosa são o sistema fluidizado, onde o catalisador está suspenso no fluido de ar, e o sistema de leito fixo onde o catalisador está imobilizado (impregnado nas paredes internas do vidro ou suporte, ou empacotado). A diferença básica entre a utilização do catalisador de forma suportada ou

empacotada, é que em reatores empacotados com sólidos há um aumento na turbulência e um melhor contato do fluido reagente com o catalisador, e como consequência, pode-se atingir melhores taxas de degradação (Hill, 1977). Entretanto, o processo fotocatalítico é função do balanço entre a disponibilidade de sítios ativos sobre a superfície do TiO_2 e a penetração de luz no sistema (Matthews, 1990). De forma geral, os reatores empacotados limitam a penetração de luz, o que pode levar a menores taxas de degradação.

Neste estudo foram confeccionados dois tipos de reatores de leito fixo, um reator com catalisador suportado e outro empacotado. O reator suportado teve dois métodos de impregnação. No primeiro (reator 1) utilizou-se uma suspensão de TiO_2 e no segundo (reator 2) uma solução coloidal do catalisador. São consideradas partículas coloidais, aglomerações de moléculas de semicondutores que apresentam tamanho inferior a 100 nm. Como consequência do menor tamanho de partícula, colóides apresentam uma maior área superficial, o que pode levar a uma maior eficiência. A área superficial (BET) do colóide preparado foi de $189 \pm 1,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto que a área superficial do TiO_2 P25 Degussa é de $50 \pm 15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Com o objetivo de se verificar o desempenho dos dois tipos de reatores confeccionados (suportado e empacotado), o sistema fotocatalítico foi testado frente a duas concentrações de entrada de TCE: 1000 e 18000 ppmv. Como pode-se observar na tabela III.1, não houve uma diferença significativa no rendimento da fotodegradação para todos os reatores na concentração de 1000 ppmv. Já para a concentração de 18000 ppmv, um leve decaimento no rendimento da fotodegradação (96,9%) foi observado para o reator 2. Embora, os reatores tenham tido praticamente o mesmo desempenho frente à degradação de TCE, o mesmo não foi observado quanto à geração de sub-produtos, onde o reator 3 apresentou uma grande quantidade de sub-produtos (detectados por GC) formados para a concentração de 18000 ppmv.

Com base nestes resultados, para os demais testes optou-se pela utilização do reator 1 (catalisador suportado e confeccionado à partir de uma suspensão de TiO_2), onde houve uma maior eficiência de destruição de TCE com uma menor geração de sub-produtos.

Tabela III.1- Comparação dos reatores suportado e empacotado. Os resultados são expressos em % de degradação após ser obtido o estado estacionário. Condições experimentais: lâmpada luz negra, 23% de umidade relativa, 21% de O₂ e Q = 200 mL.min⁻¹. R1 = reator onde o catalisador foi suportado na parede interna à partir de uma suspensão de TiO₂; R2 = reator onde o catalisador foi suportado na parede interna à partir de uma solução coloidal de TiO₂ e R3 = reator empacotado com uma mistura de TiO₂/pérolas de vidro.

REATOR	Concentração de entrada de TCE			
	1000 ppmv		18000 ppmv	
	degradação (%)	Formação de sub-produtos	degradação (%)	Formação de sub-produtos
1	99,7	+	99,3	+
2	99,5	+	96,9	++
3	99,9	+	99,1	+++

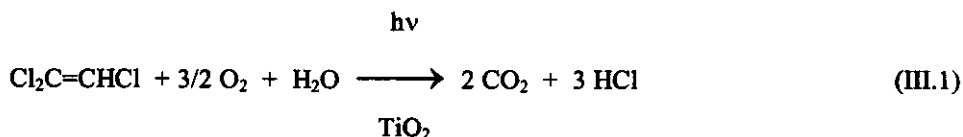
Obs: + nenhum sub-produto foi observado

++ poucos sub-produtos foram observados

+++ muitos sub-produtos foram observados

III.1.3- Dependência da concentração de vapor de água

De acordo com a reação estequiométrica (eq. III.1) proposta por Pruden e Ollis (1983a) para oxidação completa de TCE, água é requerida como reagente para a produção de HCl e CO₂.



Dibble e Raupp (1990) estudaram a fotodegradação de TCE em fase gasosa e demonstraram que a atividade fotocatalítica do TiO₂, na ausência de vapor de água, decresce drasticamente em poucos minutos de irradiação e a desativação torna-se completa após ~ 2-3 h. Já, sob condições úmidas a atividade fotocatalítica pode ser mantida indefinidamente. Raupp e Junio (1993) também observaram que na ausência de

vapor de água, a atividade catalítica do TiO_2 na degradação de benzeno, MTBE e acetona foi mantida por somente poucas horas (1-2 h) e o catalisador tornou-se completamente desativado após ~ 6 h de irradiação. A velocidade de degradação inicial, na ausência de vapor de água, pode ser explicada pelo fato que a água requerida pela reação estequiométrica pode ser temporariamente fornecida por moléculas de água adsorvidas na superfície do TiO_2 .

É bem estabelecido pela literatura que a iluminação UV de TiO_2 hidroxilado na presença de O_2 produz íon radical superóxido (O_2^-) adsorvido e radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície, embora o mecanismo exato de formação seja controverso. Radicais hidroxila derivados da água são considerados os oxidantes primários em fotocatalise heterogênea em fase aquosa (Turch e Ollis, 1990). A formação de radicais $\cdot\text{OH}$ foi comprovada experimentalmente por detecção em “Electron Paramagnetic Ressonance” (EPR). O trapeamento de lacunas por espécies íons hidroxila previne a recombinação do par e^-/h^+ na superfície, assim possibilitando a posterior fotoadsorção de O_2 e transferência de elétron. Estudos feitos com Espectroscopia de Infravermelho durante a oxidação de TCE mostraram que a superfície do titânio torna-se parcialmente desidroxilada enquanto a reação procede (Phillips e Raupp, 1992). Se radicais hidroxila são consumidos nas reações de oxidação heterogênea, então a superfície deve ser continuamente reidratada para se manter a atividade catalítica por longos períodos.

É interessante notar que em muitas reações de hidrocarbonetos, tais como clorobenzeno ou clorometano, água é um produto da reação e não é requerida como reagente. Fu e colaboradores (1995) estudaram a mineralização fotocatalítica de benzeno em fase gasosa e observaram que benzeno pode ser oxidado na ausência de água. Este resultado é condizente com o fato que água não é requerida como reagente na oxidação de benzeno. Os autores concluíram que no início da reação, radicais hidroxila necessários para hidroxilação do anel aromático, são provenientes provavelmente da presença de água adsorvida na superfície do fotocatalisador e que a degradação não é mediada exclusivamente por radicais $\cdot\text{OH}$ gerados na banda de valência, sendo o oxigênio mais que simplesmente um receptor de elétrons.

Diferentemente de reações em fase aquosa, em que moléculas de água são sempre as espécies predominantes em contato com o catalisador, a concentração de vapor de água presente em reatores em fase gasosa pode variar consideravelmente, o que pode afetar o desempenho do sistema. Embora a presença de vapor de água seja essencial, Dibble e Raupp (1992) observaram uma complexa dependência da velocidade de oxidação fotocatalítica de TCE com relação à concentração de vapor de água. Em baixas concentrações, a velocidade de fotooxidação de TCE é independente da concentração de vapor de água, mas em altas concentrações, a velocidade da reação é fortemente inibida por vapor de água. Resultados similares foram obtidos na degradação de MTBE e acetona, embora o efeito inibitório de vapor de água sob a fotooxidação de compostos oxigenados (particularmente acetona) tenha sido menos drástico que o observado para TCE (Raupp e Junio, 1993). Tem sido também demonstrado que a geração de subprodutos na reação de fotodegradação de TCE é fortemente influenciada pela umidade (Kutsuna et alii, 1993).

O decréscimo na velocidade de reação com o aumento da concentração de vapor de água tem sido associado aos seguintes fatores: (i) íons radicais O_2^- podem ser consumidos por moléculas de água; (ii) pode ocorrer adsorção competitiva entre o vapor de água e outros reagentes ou intermediários na superfície do TiO_2 e (iii) a presença de vapor de água pode atenuar a penetração de luz, e como consequência pode ocorrer um aumento na velocidade de recombinação e^-/h^+ .

Como a literatura tem provado que a presença de vapor de água é importante para manter a eficiência do processo fotocatalítico gás/sólido, neste estudo não foram realizados experimentos em condições secas. A fotodegradação de TCE foi avaliada numa ampla faixa de umidade relativa, que foi de 23 a 80% (6000-21000 ppmv à temperatura ambiente), utilizando-se as concentrações de entrada de 537 e 8230 ppmv. Esta faixa de umidade testada está próxima à faixa normalmente encontrada em ambientes fechados (20-60% de umidade relativa, 25°C). Os resultados mostrados na figura 3.1 foram obtidos após atingir-se o estado estacionário, isto é, após cerca de 60 minutos de irradiação. Como pode-se notar, no sistema fotocatalítico empregado, não foi observada uma variação significativa na porcentagem de degradação de TCE para ambas concentrações

na faixa de umidade relativa testada. A umidade relativa de 23% (6000 ppmv) foi suficiente para se obter altos rendimentos na fotodegradação de TCE. Os experimentos utilizando-se concentrações de entrada de ~ 8000 ppmv, foram realizados com o objetivo de se verificar a possibilidade de competição entre o composto orgânico e o vapor de água por sítios ativos do TiO_2 , o que acarretaria uma diminuição na porcentagem de degradação. Entretanto, este efeito não foi observado. Desta forma, pode-se concluir que para ambas as concentrações testadas, a variação da umidade relativa na faixa de 23 a 80%, não afetou a eficiência do processo, e que para efeito dos experimentos em laboratório a umidade relativa de 23% foi suficiente.

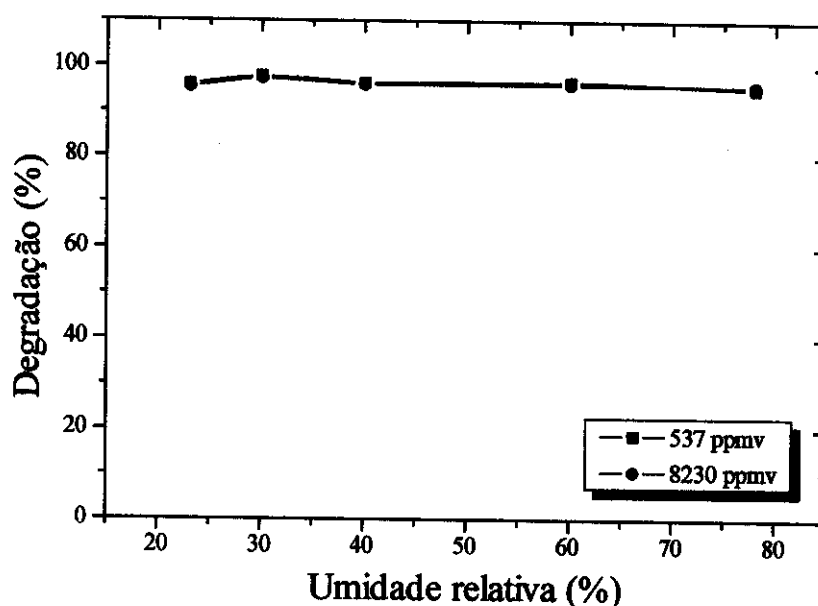


Figura 3.1- Fotodegradação de TCE em função da umidade relativa do sistema. Lâmpada luz negra, $Q = 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e 21% de O_2 .

III.1.4- Presença de oxigênio

De acordo com a reação estequiométrica (eq. III.1) para degradação em meio aquoso, a presença de O_2 é fundamental para a fotomineralização de TCE. Além disso, como já descrito, o oxigênio molecular é um eficiente sequestrador de elétrons na banda

de condução, evitando desta forma o processo de recombinação e^-/h^+ . As equações I.8-I.12 (Cap. I.) mostram a formação do íon radical O_2^- e de várias outras espécies de oxigênio reduzido, tais como íon hidroperoxila (HO_2^-), radical hidroperoxila ($HO_2^\cdot$) e H_2O_2 , que posteriormente se decompõem em radicais $^{\cdot}OH$ (Gerischer e Heller, 1991).

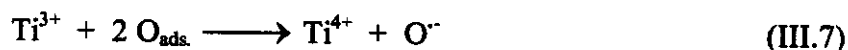
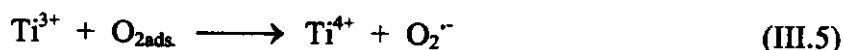
Stafford e colaboradores (1993) investigaram a degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em sistema gás/sólido e observaram a fotooxidação total na ausência de água e de íons hidroxila. Eles sugeriram que a reação pode ser mediada através da interação direta entre o composto orgânico e as lacunas fotogeradas e/ou por reações com oxigênio em suas formas molecular ou espécies radicais derivadas (O_2^- , $HO_2^\cdot$, H_2O_2). Anpo e colaboradores (1991) também sugeriram que radicais hidroxila são formados não apenas via lacunas fotogeradas e água adsorvida, mas também, via elétrons e oxigênio.

Lu e colaboradores (1995a) investigaram a fotooxidação de CH_3Cl sobre TiO_2 rutilo e também observaram que a oxidação pode ser realizada na ausência de radicais $^{\cdot}OH$ e água, mas não na ausência de O_2 . Estudos realizados com oxigênio isotópico (^{18}O) demonstraram que o átomo de oxigênio presente no produto de oxidação (CO) é proveniente do oxigênio adsorvido e não das moléculas de água. Neste mecanismo, a produção de estados excitados de O_2 e/ou íons negativos de O_2 é a etapa chave no processo de oxidação. Estas espécies aniônicas formadas são quimicamente reativas em meio gasoso e são agentes oxidantes fortes capazes de oxidar os compostos orgânicos. Outros trabalhos também confirmam estas hipóteses (Lu et alii, 1995b; Wong et alii, 1995).

No mecanismo proposto por Peral e Ollis (1992), centros Ti^{4+} capturam os elétrons da banda de condução e os íons Ti^{3+} formados são responsáveis pela fotoadsorção de oxigênio. O O_2 adsorvido pode capturar elétrons para produzir o radical O_2^- e/ou $O^{\cdot-}$. Concomitantemente, as lacunas fotogeradas são trapeadas por íons hidroxila ou moléculas de água adsorvidas na superfície. As equações III.2 a III.7 representam as etapas iniciais da reação. Tem sido sugerido que o processo de fotooxidação sobre TiO_2 não ocorre exclusivamente mediante radicais $^{\cdot}OH$ gerados através das reações entre as

lacunas e os íons hidroxila da superfície, e que O_2 além de ser um ótimo oxidante, não compete com os compostos orgânicos por sítios de adsorção de TiO_2 .

Estudos recentes têm proposto que os elétrons e as moléculas de O_2 participam da oxidação fotocatalítica do composto orgânico, enquanto que as lacunas e radicais $\cdot OH$, são apenas oxidantes primários, e embora necessários, não são capazes de levar o composto orgânico à completa mineralização. O O_2 combina com os radicais orgânicos, gerados sobre a lacuna ou pelas reações via radical $\cdot OH$, levando à mineralização do composto orgânico (Schwitzer et alii, 1995).



Este mecanismo de trapeamento de cargas é suportado na observação que a fotoadsorção de O_2 é aumentada com aumento da concentração de íons hidroxila na superfície do catalisador e não ocorre em superfícies completamente secas (Bickley e Stone, 1974).

Dibble e Raupp (1990) observaram que a fotodegradação de TCE descreve cinética de segunda-ordem com respeito a oxigênio, e que com o aumento da concentração de oxigênio, esta passa para ordem zero. A dependência da fotodegradação de MTBE e acetona sobre a concentração de oxigênio foi estudada por Raupp e Junio (1993). Eles observaram que a velocidade de oxidação para ambos os compostos aumenta com o aumento da concentração de O_2 até $\sim 10 \text{ mol } \% O_2$, e neste ponto torna-se relativamente insensível ao aumento de concentração de O_2 . Estes resultados demonstram que se as reações ocorrem na superfície catalítica, a dependência da velocidade da reação observada com relação à concentração de O_2 é indicativa de baixo recobrimento da superfície por O_2 em baixas concentrações de oxigênio, e saturação da superfície por O_2 em altas concentrações de oxigênio.

Neste estudo, experimentos foram feitos na presença e ausência de O_2 , como mostrado na figura 3.2. Os resultados comprovaram que na ausência de oxigênio, utilizando N_2 como gás de arraste, a reação de oxidação de TCE promovida pelo TiO_2 é insignificante. A taxa de degradação de TCE de aproximadamente 20% obtida neste caso, corresponde à fotólise direta (na ausência de catalisador) do TCE. Já na presença de O_2 , altas taxas de degradação (~ 99%) de TCE foram obtidas. Estes resultados estão em concordância com Jacoby e colaboradores (1995), e reafirmam a hipótese que embora em atmosferas úmidas, onde é grande a quantidade de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do TiO_2 , a ausência de oxigênio dificulta a reação destas espécies com as lacunas fotogeradas, devido à alta taxa de recombinação e^-/h^+ . Além disso, as espécies derivadas do O_2 , tais como íons radical superóxido, que são importantes no processo, estão também ausentes.

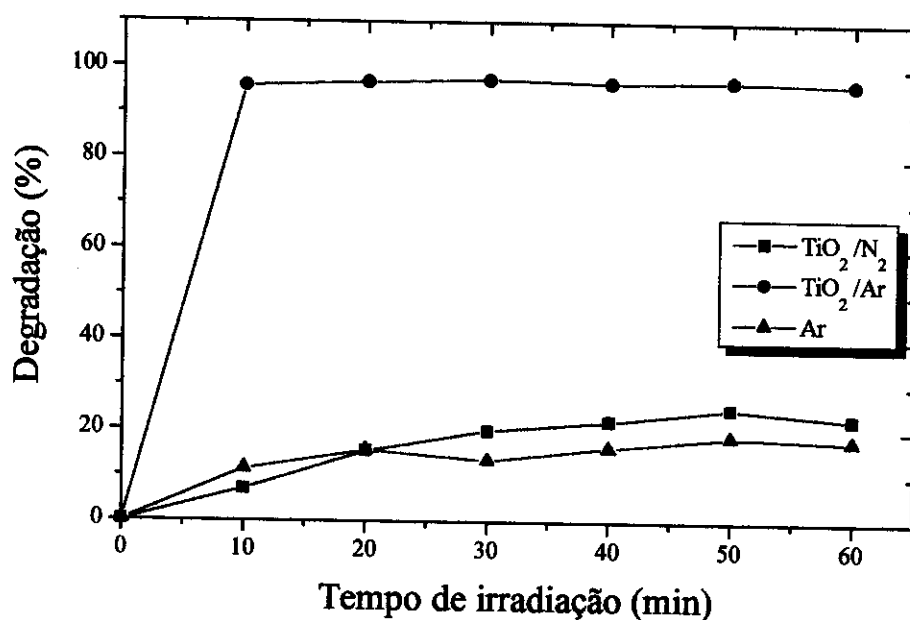


Figura 3.2- Fotodegradação de TCE na ausência e na presença de O_2 (21%). Lâmpada luz negra, $Q = 250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e $[TCE]_{\text{entrada do reator}} = 1800 \text{ ppmv}$.

Cabe aqui ressaltar que em suspensões oxigenadas, a concentração de equilíbrio de O_2 adsorvido na superfície do catalisador é limitada pela baixa solubilidade de O_2 em água e por limitações na transferência de massa na interface gás-líquido-sólido. No entanto, em reações gás/sólido, altas concentrações de O_2 podem ser obtidas, o que pode levar a uma maior eficiência na completa oxidação de compostos orgânicos, se comparada ao processo em suspensão aquosa (Fu et alii, 1995).

III.1.5- Dependência da concentração do composto orgânico

Numerosos pesquisadores têm mostrado que a cinética de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando-se TiO_2 é descrita pela expressão cinética de *Langmuir-Hinshelwood* (LH) (Matthews, 1987a; Al-Ekabi e Serpone, 1988). Este modelo cinético descreve a dependência da velocidade de reação em função da concentração do soluto, tanto para o desaparecimento do soluto como para a produção de CO_2 . Tem sido encontrado para reações em fase aquosa, que em altas concentrações de soluto a velocidade de reação é independente da concentração inicial de soluto, enquanto que em concentrações baixas de soluto a velocidade de reação é aproximadamente diretamente proporcional à concentração inicial de soluto (Matthews, 1990). A concentração limite entre as cinéticas de ordem zero e primeira-ordem varia de composto para composto.

Dibble e Raupp (1990) estudaram a dependência da concentração de TCE sobre a velocidade de fotooxidação. Eles observaram que a velocidade de reação foi de primeira-ordem para ordem zero com o aumento da concentração de TCE. Os mesmos autores em outro trabalho (1992), utilizando um reator de leito fluidizado, observaram altas taxas de degradação para soluções diluídas (< 10 ppm) de TCE, sendo que a taxa de degradação de 96% foi obtida para uma concentração de 5,5 ppm. O efeito do aumento da concentração inicial sobre a velocidade de reação do composto orgânico foi também estudada por Raupp e Junio (1993) na fotodegradação de MTBE e acetona. Eles observaram que para baixas concentrações (até cerca de 200 ppmv) de acetona, a reação exibe cinética de primeira-ordem com relação à concentração.

Neste estudo, a fotodegradação de TCE foi investigada numa ampla faixa de concentração que foi de 130 a 33500 ppmv. Foi observado que a porcentagem de degradação se manteve em torno de 99% na faixa de 130 a 15000 ppmv de TCE. Em concentrações mais elevadas observou-se um decréscimo na porcentagem de degradação, sendo que para a concentração de 33500 ppmv a porcentagem de degradação foi de apenas 60% (figura 3.3).

De maneira análoga, a figura 3.4 mostra a velocidade de degradação de TCE em função da concentração inicial. Pode-se observar que a velocidade de degradação de TCE foi independente da concentração inicial em concentrações acima de 15000 ppmv, e aproximadamente diretamente proporcional à concentração inicial em concentrações abaixo deste valor. A linearidade do gráfico $\ln C/C_0 \times V/Q$ comprovou a cinética de primeira-ordem na degradação de 538 ppmv de TCE, e pode-se então propor que até 15000 ppmv a cinética de degradação é de primeira-ordem, passando a ordem zero acima desta concentração.

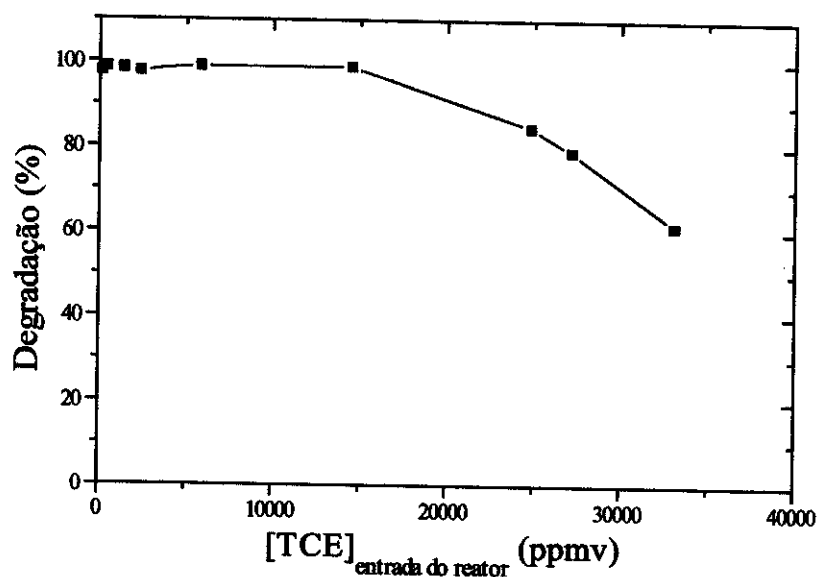


Figura 3.3- Fotodegradação de TCE em função da concentração inicial. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 21% de O_2 e 23% de umidade relativa.

A não variação da porcentagem de degradação em função da concentração inicial, na faixa de 130 a 15000 ppmv, é importante do ponto de vista de aplicação a efluentes reais, uma vez que as atmosferas a serem tratadas nem sempre possuem níveis de contaminação constantes.

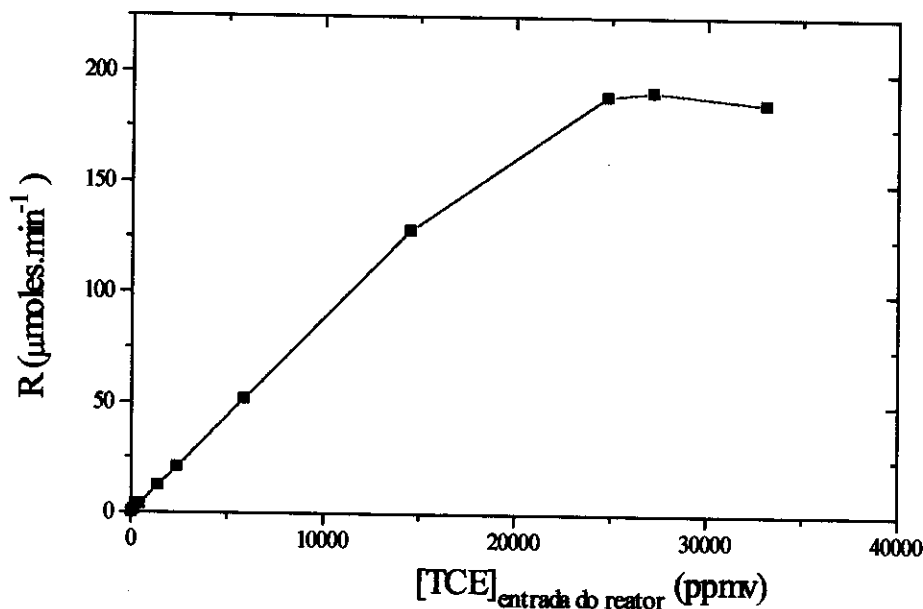


Figura 3.4- Velocidade de degradação de TCE em função da concentração inicial. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL.min}^{-1}$, 21% de O_2 e 23% de umidade relativa.

III.1.6- Efeito da vazão

Neste estudo, a fotodegradação de TCE, nas concentrações de 837 e 16803 ppmv, foi investigada em diferentes vazões. Observa-se na figura 3.5, que ao aumentar a vazão do sistema na faixa de 100 a 1000 mL.min^{-1} , a porcentagem de degradação de 837 ppmv de TCE foi pouco influenciada pela vazão de alimentação. Já para a concentração de 16803 ppmv, a porcentagem de degradação decaiu de ~ 99 para 20%, nesta mesma faixa de vazão. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores (Dibble e Raupp, 1992; Yamazaki-Nishida et alii, 1993; Fu et alii, 1995).

Um parâmetro que pode influenciar a velocidade de degradação é o tempo de residência do composto no interior do reator. Em reatores em fluxo contínuo a razão entre o volume do reator (V) (cm^3) e a vazão total do fluido no reator (Q) ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) é chamada de tempo-espço. O tempo-espço pode também ser chamado de tempo de residência (t_r) quando: a velocidade é medida na temperatura e pressão do reator; a temperatura e pressão são constantes através do reator e a densidade da mistura de reação permanece constante. Feitas estas considerações os respectivos t_r são mostrados na figura 3.5. Comparando-se os resultados para ambas concentrações, pode-se observar que para a concentração de 837 ppmv, o tempo de residência de 24 s é suficiente para se obter altas taxas de degradação (92,9%), enquanto que para a concentração de 16803, para se obter a mesma taxa de degradação são necessários 97 s. É interessante notar que embora a concentração no segundo caso seja 20 vezes superior, o tempo de residência necessário é apenas 4 vezes maior.

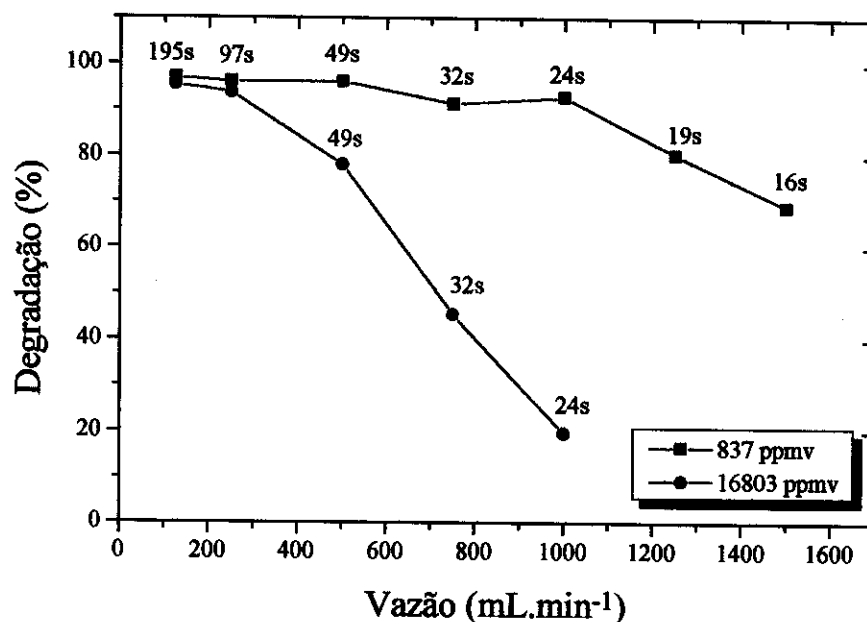


Figura 3.5- Fotodegradação de TCE em função da vazão. Lâmpada luz negra, 23% de umidade relativa e 21% de O_2 .

O tempo de residência pode também ser definido como a quantidade de catalisador (W) dividido pelo fluxo molar de TCE (F). Este foi determinado utilizando-se 3g de TiO_2 e concentrações de entrada de TCE de 837 e 16803 ppmv. A figura 3.6 indica que a degradação aumenta com o aumento de W/F.

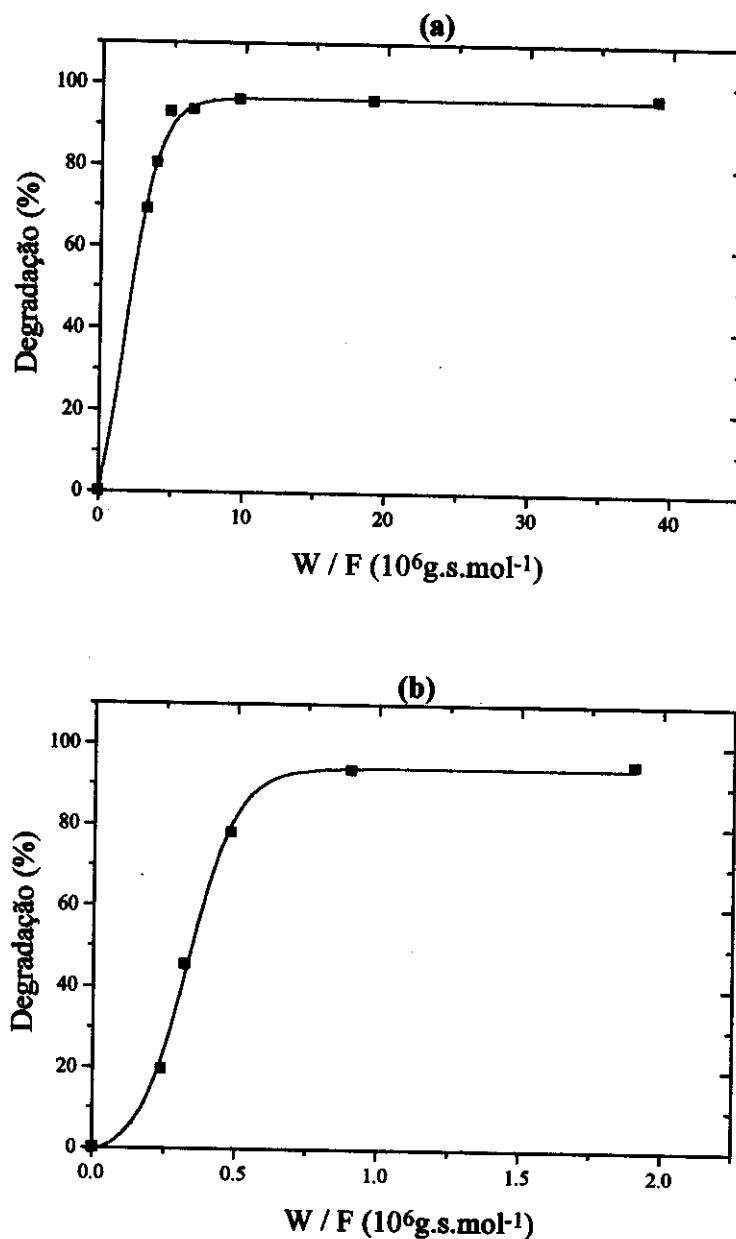


Figura 3.6- Efeito do tempo de residência sobre a degradação de TCE. Lâmpada luz negra, 23% de umidade relativa e 21% de O_2 . (a) $[\text{TCE}]_{\text{entrada do reator}} = 837$ ppmv e (b) 16803 ppmv.

III.1.7- Transferência de massa

Tem sido bem documentado que em sistemas catalíticos em suspensão, onde são usadas partículas sólidas muito finas do catalisador, não há limitação na transferência de massa, uma vez que o composto orgânico está em contacto com uma suspensão uniforme do semiconductor (Turch e Ollis, 1988). Entretanto, em sistemas onde o catalisador está imobilizado em um suporte estacionário, podem ocorrer limitações por transferência de massa, uma vez que as reações ocorrem na superfície do catalisador. A transferência de massa de reagentes do fluido para a superfície do catalisador é dependente da velocidade do fluido, do diâmetro do tubo e da difusão do reagente. Esta limitação ocorre quando a reação é muito rápida e a transferência de massa é lenta. No caso de fotocatalisadores fixos sobre a parede interna de tubos com muitos milímetros de diâmetro a influência da transferência de massa pode existir. Uma indicação de que a limitação por transferência de massa ocorre em um sistema é o aumento da velocidade de reação com o aumento da vazão. Este efeito foi observado por Matthews (1991b) em sistema aberto onde o TiO_2 foi imobilizado em areia (placa horizontal).

As reações catalíticas heterogêneas podem ocorrer em cinco etapas, como descrito a seguir:

1. Difusão dos reagentes através do volume do fluido até a superfície do sólido e difusão através dos poros do catalisador
2. Adsorção dos reagentes sobre a superfície catalítica
3. Reação do reagente adsorvido para formar produtos
4. Dessorção dos produtos adsorvidos
5. Difusão dos produtos através dos poros e da superfície do catalisador de volta para o volume do fluido.

Tem sido estabelecido que o processo de difusão deve ser a etapa mais lenta e portanto determina a velocidade de reação total para sistemas catalíticos heterogêneos. Entretanto, estudos mais detalhados das reações de superfície têm descrito que isto é essencialmente verdade somente para catalisadores muito porosos. Para catalisadores pouco porosos ou não porosos, como é o caso do TiO_2 , o processo de difusão é muito mais rápido que o processo total e não constitui uma etapa lenta. Neste caso, os

processos de adsorção ou dessorção são as etapas lentas em reações heterogêneas (Clausen III e Mattson, 1978).

O fluxo de um fluido através de um tubo pode ser dividido em duas classes gerais: fluxo laminar ou turbulento, dependendo do tipo de caminho seguido pela partícula individual do fluido. Quando o fluxo de todas as partículas encontra-se essencialmente em linhas paralelas ao eixo do tubo (como lamelas), o fluxo é chamado laminar. Quando o curso seguido pelas partículas individuais do fluido desviam grandemente de linhas retas, tal que redemoinhos são formados no fluido, o fluxo é chamado de turbulento. O fluxo, se laminar ou turbulento, tem sido descrito experimentalmente depender do diâmetro hidráulico do tubo (d) (cm), da velocidade superficial do fluido (u) (cm.s^{-1}), da densidade do fluido (ρ) (g.cm^{-3}) e da viscosidade do fluido (μ) ($\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). O valor numérico destes grupos adimensionais conhecido como número de Reynolds serve para indicar se o fluxo é laminar ou turbulento. O diâmetro hidráulico é definido como o diâmetro interno do tubo de vidro menos o diâmetro externo da lâmpada, ou duas vezes a distância entre a fonte de luz e o filme. O diâmetro hidráulico do reator anular em estudo é de 0,95 cm. Assim, o número de Reynolds (Re) para reatores cilíndricos é definido como (Clausen III e Mattson, 1978):

$$Re = \frac{d \times u \times \rho}{\mu} \quad (\text{III.8})$$

Desta forma, a transição entre fluxo laminar e turbulento é determinada através do número de Reynolds. O escoamento laminar corresponde a números de Reynolds baixos até 2100. No intervalo entre 2100 e 3500 ocorre um escoamento de transição, onde é possível a existência de escoamento laminar ou turbulento, ou uma combinação dos dois, e acima de 3500 o fluido está em escoamento turbulento (Turch e Ollis, 1988). Em fluxo laminar, a conversão pode ser significativamente afetada pela velocidade do fluido (Hill, 1977). Os coeficientes de transferência de massa para o escoamento laminar são, nos casos típicos, menores que para o regime turbulento e por isso é preferível, sempre que possível, operar no regime turbulento. Existem situações, no entanto, em que o regime

laminar é inevitável, como no caso de líquidos muito viscosos ou de gases escoando em tubos de pequeno diâmetro.

O efeito da transferência de massa externa do volume do gás para a superfície do TiO_2 foi investigado usando diferentes vazões. A tabela III.2 mostra os números de Reynolds calculados para o sistema e as respectivas porcentagens de degradação de TCE na concentração de 837 ppmv. Como a composição do fluido é primariamente ar (composto de N_2 e O_2) foi assumido que a viscosidade e densidade do fluido é a do ar, sendo $\mu = 195,8 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (54°C) e $\rho = 1,0857 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ (35°C). Como não foi encontrado valor tabelado para densidade do ar à 50°C , optou-se pela utilização da densidade à 35°C , uma vez que esta varia muito pouco em função da temperatura. Como pode-se observar, o fluxo através do fotorreator pode ser descrito como laminar devido os números de Reynolds serem muito menores que 2100. Os resultados indicam que a porcentagem de degradação foi praticamente independente do número de Reynolds para as vazões de 100 a 1000 mL.min^{-1} na concentração de 837 ppmv de TCE. Como consequência, pode-se supor que neste intervalo de vazão, a velocidade de reação não é controlada pelo processo de transferência de massa externa. O decréscimo da taxa de degradação observado em vazões superiores a 1000 mL.min^{-1} é provavelmente uma decorrência de tempos de residência muito curtos (inferiores a 24 s), que como mostrado anteriormente para concentração de 837 ppmv, não são suficientes para se obter altas taxas de degradação.

Devido o fluxo ter sido caracterizado como laminar, pode-se dizer que o reator utilizado neste estudo é um PFR. Este tipo de reator é caracterizado pelo fato que o escoamento do fluido através do reator é ordenado, conseqüentemente, não há difusão ao longo do escoamento e não há diferença de velocidade para qualquer elemento do fluido. É como se o material marchasse através do reator em fila única. Para um PFR pode-se ter mistura lateral do fluido, entretanto não deverá haver mistura do fluido longitudinalmente ao longo do eixo. Assim, o tempo de residência no reator é o mesmo para todos os elementos do fluido (Levenspiel, 1966). Este fotorreator tem uma geometria anular, que consiste de um tubo de vidro com TiO_2 suportado na superfície interna do vidro e uma fonte de luz cilíndrica no interior do reator, que também serve como superfície interna.

Este tipo de reator fotocatalítico tem uma resistência ao transporte intraparticular negligenciável devido à configuração do filme fino do catalisador e limitação de penetração de luz. Consequentemente, somente o regime de transporte do volume do fluido para a superfície do catalisador existe.

Tabela III.2- Dependência do número de Reynolds e da porcentagem de degradação com a vazão de alimentação para uma concentração de 837 ppmv de TCE.

Vazão (mL.min ⁻¹)	Re	Degradação (%)
125	2,3	96,9
250	4,6	96,1
500	9,2	96,1
750	13,9	93,4
1000	18,6	92,9
1250	23,2	80,4
1500	27,8	69,1

Os gases contêm relativamente poucas moléculas por unidade de volume. Cada molécula tem poucos vizinhos próximos com os quais pode interagir e as forças intermoleculares são relativamente fracas; as moléculas de um gás, portanto deslocam-se com relativa liberdade ao longo de distâncias consideráveis antes de colidirem com outras moléculas.

Quando um sistema contém mais que uma espécie química, é possível a ocorrência do transporte de massa. Se a concentração de uma espécie é maior numa região do sistema do que em outra região, o movimento molecular leva a um transporte real da espécie da região de concentração mais elevada para a região de concentração mais baixa. Este transporte molecular de massa é conhecido como difusão molecular. Em virtude do transporte de massa exigir a migração real das moléculas, a velocidade do transporte de massa é muito maior nos gases que nos líquidos (Foust et alii, 1982). Coeficientes de

difusão em gases, podem ser estimados teoricamente, na faixa de 0,1 a 1 cm².s⁻¹, em temperatura e pressão ambiente.

Uma relação empírica para calcular a difusividade de um dado composto é dada por (Cussler, 1984):

$$D_G = 10^{-3} \frac{T^{1.75} (1/M_1 + 1/M_2)^{1/3}}{p [(\sum_i V_{i1})^{1/3} + (\sum_i V_{i2})^{1/3}]^2} \quad (\text{III.9})$$

onde T é a temperatura em Kelvin, p é a pressão em atm, V_{ij} são os volumes das moléculas j, M₁ e M₂ são os pesos moleculares, D_G é o coeficiente de difusão do composto no ar (cm².s⁻¹).

O coeficiente de difusão calculado para TCE no ar utilizando-se esta correlação empírica foi de 0,0965 cm².s⁻¹.

Muitas das correlações para transferência em tubos foram desenvolvidas para transferência de calor. Entretanto, a similaridade estabelecida entre os mecanismos de transferência de calor e transferência de massa tornam estas relações completamente análogas com o uso de grupos dimensionais apropriados. O caso de transferência de calor para a parede de um tubo reto é descrito pela equação semiempírica de Lévêque (Bird, 1960):

$$Nu = 1,62 (Re \times Pr \times \frac{d}{l})^{1/3} \quad (\text{III.10})$$

onde Nu é o número de Nusselt, Re é o número de Reynolds, Pr é o número de Prandtl, d é o diâmetro do tubo e l é o comprimento do tubo.

Para transferência de massa, o número de Nusselt é também conhecido com Sherwood (Sh), e Prandtl como Schmidt (Sch). Pode-se então escrever que:

$$Sh = 1,62 (Re \times Sch \times \frac{d}{l})^{1/3} \quad (\text{III.11})$$

O número de Schmidt é definido como:

$$\text{Sch} = \frac{\mu}{\rho \times D_G} \quad (\text{III.12})$$

O número de Schmidt calculado utilizando-se o valor do coeficiente de difusão de TCE foi de 1,86. Este valor está em concordância com valores obtidos na literatura, onde em geral o número de Schmidt é cerca de 1 para gases.

Uma vez tendo determinado o número de Schmidt para um tubo reto, a definição da equação de Sherwood foi usada para estimar o coeficiente de transferência de massa (K_G) (cm.s^{-1}):

$$\text{Sh} = \frac{K_G \times d}{D_G} \quad (\text{III.13})$$

Os valores calculados de número de Reynolds, número de Sherwood e coeficientes de transferência de massa em função da vazão de alimentação são mostrados na tabela III.3.

Considerando-se uma interface arbitrária entre o fluido e a superfície do catalisador, pode-se definir um coeficiente de transferência de massa em função das concentrações da espécie (i) no volume (C_{ib}) e próximo à superfície do catalisador (C_{is}):

$$K_G = \frac{J_i}{C_{ib} - C_{is}} \quad (\text{III.14})$$

onde J_i é o fluxo molar da espécie i através da superfície.

Como pode-se ver na tabela III.3, as concentrações de TCE em fase gasosa no volume e próximo à superfície do catalisador são bastante próximas, o que indica que provavelmente não há limitações por transferência de massa. Assim, a velocidade de transferência de massa externa é tão rápida que não é estabelecido um apreciável gradiente radial de concentração, isto é, uma diferença de concentração entre a lâmpada e a superfície do catalisador. Como esta análise foi feita para as duas vazões mais baixas, pode-se supor que para vazões acima de 250 mL.min^{-1} também não haverá problemas na

transferência de massa, uma vez que estas limitações diminuem com o aumento da vazão. Desta forma, é possível obter-se informações cinéticas da fotodegradação de compostos orgânicos utilizando-se este sistema.

Tabela III.3- Valores calculados de Re, Sh e K_G em função da vazão de alimentação de TCE.

Vazão (mL.min ⁻¹)	Re	Sh	K_G (cm.s ⁻¹)	C_S / C_{IB}
125	2,3	0,586	0,060	0,964
250	4,6	0,739	0,075	0,943

Em reatores tubulares de fluxo contínuo, o comprimento é geralmente grande com respeito ao diâmetro do tubo, e a velocidade na direção do escoamento é suficiente para evitar o retrocesso da mistura. O efeito de entrada após o escoamento completamente desenvolvido refere-se à condição que ocorre depois do fluido ter avançado suficientemente no tubo de modo que não se registram modificações na configuração das velocidades à medida que se avança pelo tubo. Assumindo-se que a velocidade de reação na superfície do fotocatalisador é infinita, o tempo de residência para um PFR para uma dada porcentagem de degradação (X) é dado por (Zhang et alii, 1994):

$$\frac{V}{Q} = \frac{-\ln(1-X)}{K_G \times S_v} \quad (\text{III.15})$$

onde S_v é a área disponível para a transferência de massa por volume do reator.

Para uma vazão de 2,08 cm³.s⁻¹ e uma porcentagem de degradação de 96,9%, o comprimento da zona de transferência de massa é de 0,31 cm. Assim, após o fluido ter avançado 0,31 cm o escoamento está completamente desenvolvido. Este valor é muito menor que 85,5 cm de comprimento do reator. Este resultado também indica que a degradação de TCE com o catalisador suportado na parede interna do tubo pode não ser limitada por transferência de massa.

III.1.8- Efeito da temperatura

A temperatura da parede externa do fotorreator e da superfície da lâmpada foi monitorada por cerca de 2 h sob iluminação, para avaliar a temperatura da superfície catalítica. Nesta medida, foi utilizada a lâmpada luz negra (30W). Após aproximadamente 60 minutos sob iluminação, a temperatura tanto da parede de vidro, como da superfície da lâmpada foi de 50 ± 2 °C, permanecendo constante após este período. Esta, é portanto, a temperatura na superfície catalítica onde ocorrem as reações.

A literatura tem proposto que a temperatura tem pouca influência sobre as velocidades de degradação. Algum efeito termocatalítico tem sido observado, no entanto, quando da presença de fótons incidentes, este efeito torna-se desprezível (Kutsuna et alii, 1994). Peral e Ollis (1992) estudaram a destruição de 1-butanol em temperaturas acima da temperatura ambiente (61-62°C ou 75-80°C) e nenhuma diferença na velocidade de degradação foi observada.

III.1.9- Atividade fotocatalítica

Os sistemas em fluxo são sistemas abertos, isto é, são sistemas onde há troca de matéria com o meio exterior, através de um fluxo contínuo de reagentes e produtos pelo reator. Ao fim de um tempo relativamente curto, o sistema em fluxo atinge um estado estacionário. No estado estacionário, as concentrações de qualquer substância em qualquer zona do reator são independentes do tempo, sendo que não há qualquer aumento (ou diminuição) do número de moles em qualquer elemento de volume do reator (Formosinho, 1982). Neste estudo, o tempo necessário para entrar em estado estacionário foi de 30-60 minutos, devido provavelmente ao aquecimento e estabilização da fonte luminosa (lâmpada germicida ou luz negra).

A figura 3.7 mostra a degradação de TCE em função do tempo de irradiação. O experimento foi conduzido em uma vazão de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ contendo 800 ppmv de TCE e 23% de umidade relativa. Pode-se verificar que a taxa de degradação de ~ 100%, obtida após 60 minutos de irradiação, quando foi atingido o estado estacionário, se manteve por um período superior a 50h. Este resultado comprova a possibilidade de aplicação do processo fotocatalítico a plantas de tratamento contínuo de efluentes, uma vez que

atingido o estado estacionário, o rendimento do processo se mantém inalterado por longos períodos.

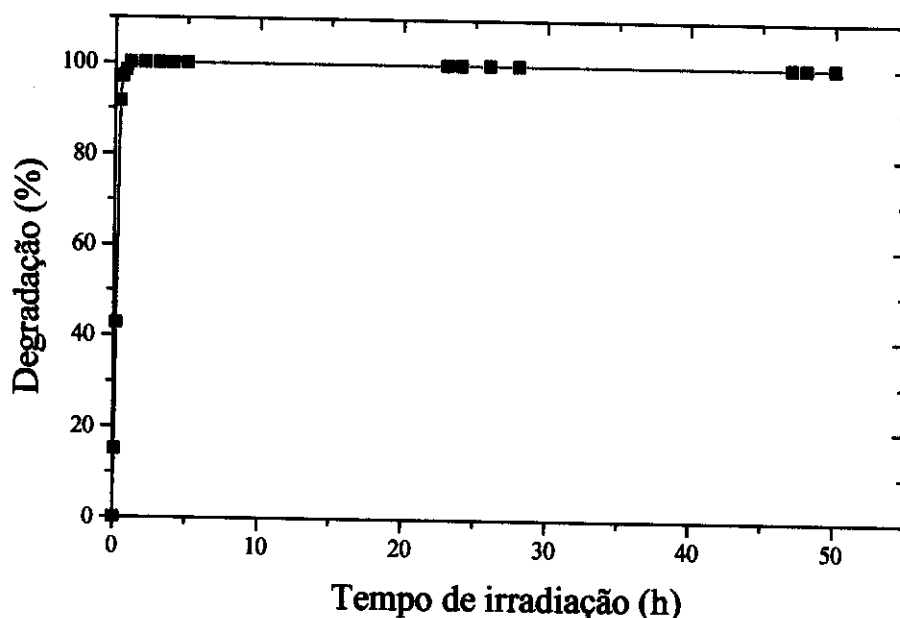


Figura 3.7- Atividade fotocatalítica. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa, 21% de O_2 e $[\text{TCE}]_{\text{entrada do reator}} = 800 \text{ ppmv}$. O estado estacionário é obtido após 1 h de funcionamento do reator, portanto os pontos obtidos antes e deste tempo não apresentam significado.

III.2- Adsorção de VOCs sobre a superfície do TiO_2

A literatura tem estabelecido que devido à recombinação do par e^-/h^+ fotogerado ser muito rápida (picosegundos), a transferência do elétron na superfície do catalisador só é possível se doadores ou receptores estão pré-adsorvidos antes da fotocatalise. Em suspensões aquosas, grupos hidroxila e moléculas de água podem trapear as lacunas, formando radicais hidroxila adsorvidos na superfície. Tem sido proposto que a etapa inicial da decomposição oxidativa é a oxidação da molécula orgânica por radicais $\cdot\text{OH}$. Desta forma a capacidade de adsorção de uma molécula orgânica sobre o TiO_2 é um importante fator para determinar a cinética de decomposição destes compostos.

Em fase gasosa, no entanto, o próprio composto orgânico pode reagir diretamente com a lacuna, uma vez que moléculas de água em fase gasosa não são as espécies predominantes em contato com o catalisador, como é o caso quando da utilização de soluções aquosas. O potencial de oxidação para muitos compostos orgânicos está acima do potencial da banda de valência do TiO_2 anatase (+ 2,6 V vs NHE), portanto pelo menos termodinamicamente, estes poderiam oxidar-se diretamente através das lacunas geradas no TiO_2 (Eq. I.7, Cap. I). Muitos pesquisadores têm assumido um mecanismo via oxidação direta para vários compostos orgânicos como etapa primária da oxidação (Draper e Fox, 1990). Segundo Stafford e colaboradores (1994), a transformação fotocatalítica de 4-clorofenol não envolve exclusivamente a oxidação via radical $\cdot\text{OH}$, sendo que a transferência direta de elétrons também pode contribuir significativamente para o desaparecimento deste composto. Serpone (1995) propôs um mecanismo onde fenol é adsorvido quimicamente em sítios de titânio (IV) e posteriormente pode reagir diretamente com a lacuna fotogerada. Como consequência, tem sido sugerido que a adsorção preliminar do composto orgânico é um pré-requisito para altas taxas de fotodegradação (Fox e Dulay, 1993).

Valores estimados da massa de VOC adsorvida sobre TiO_2 estão resumidos na tabela III.4. Pode-se observar que os álcoois, metanol e isopropanol, foram os que mais adsorveram sobre a superfície do TiO_2 , com uma adsorção de $2,31 \times 10^{14}$ e $1,45 \times 10^{14}$ moléculas. cm^{-2} , respectivamente. Estes compostos adsorveram sobre a superfície do TiO_2 cerca de 50 vezes mais que isooctano ($4,53 \times 10^{12}$). Este resultado confirma a forte afinidade entre o álcool e a superfície do óxido metálico.

A tabela III.5 mostra informações sobre a adsorção de acetona e MTBE sobre TiO_2 obtidas neste estudo comparadas com outros autores. Pode-se observar que a quantidade de acetona adsorvida sobre TiO_2 neste estudo, foi cerca de duas vezes maior que o valor obtido por Peral e Ollis (1992) para TiO_2 P25 Degussa, mas cerca de 1,6 vezes menor que o obtido por Raupp e Junio (1993) para TiO_2 Aldrich. Por outro lado, o valor obtido para MTBE por estes autores foi duas vezes menor que o obtido neste estudo.

Tabela III.4- Adsorção de VOC sobre TiO₂

Composto	VOC ads./massa cat. (mg.g ⁻¹ TiO ₂)	VOC ads./área superf. (moléculas.cm ⁻²)*
Isopropanol	7,23	1,45x10 ¹⁴
Metanol	6,16	2,31x10 ¹⁴
Metil etil cetona	6,09	1,02x10 ¹⁴
Metil t-butil éter	5,64	7,70x10 ¹³
Piridina	4,32	6,58x10 ¹³
Acetona	4,16	8,62x10 ¹³
Metil isopropil cetona	2,82	3,94x10 ¹³
Dimetil formaldeído acetal	2,11	3,34x10 ¹³
Tetracloroeto de carbono	1,86	1,45x10 ¹³
Tetracloroetileno	1,46	1,06x10 ¹³
Tolueno	1,36	1,78x10 ¹³
Tricloroetileno	1,33	1,22x10 ¹³
Metil clorofórmio	1,14	1,03x10 ¹³
Clorofórmio	0,90	9,08x10 ¹²
Diclorometano	0,66	9,35x10 ¹²
Isooctano	0,43	4,53x10 ¹²

* quantidade de VOC adsorvido normalizada pela área superficial de TiO₂ P25 Degussa (50 m².g⁻¹)

Tabela III.5- Adsorção de acetona e MTBE sobre TiO₂.

	Acetona	Acetona	Acetona	MTBE	MTBE
	[1]	[2]	[3]	[1]	[2]
mol.g ⁻¹ cat	7,2x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁴	3,6x10 ⁻⁵	6,4x10 ⁻⁵	4,6x10 ⁻⁵
m ² .g ⁻¹	50	78	50	50	78
moléculas.cm ⁻¹	8,6x10 ¹³	1,4x10 ¹⁴	4,3x10 ¹³	7,7x10 ¹³	3,7x10 ¹³

[1] neste trabalho

[2] Raupp e Junio (1993)

[3] Peral e Ollis (1992)

III.3- Fotodegradação de VOCs em fase gasosa

Neste estudo, foram investigadas as degradações de alcanos, alcanos clorados, alcenos clorados, cetonas, álcoois, aromáticos, um acetal, um éter e um composto nitrogenado. Em função dos resultados obtidos nos experimentos de fotodegradação de TCE, foram escolhidas as seguintes condições operacionais para os experimentos de fotodegradação dos VOCs (tabela III.6):

Tabela III.6- Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação dos VOCs em fase gasosa.

Oxigênio	21%
umidade relativa	23%
vazão de alimentação	200 mL.min⁻¹
concentração do VOC	~ 500 ppmv

As porcentagens de degradação obtidas nas condições operacionais escolhidas são mostradas na tabela III.7. Pode-se notar que com exceção de tetracloreto de carbono, piridina, metil clorofórmio e isopropilbenzeno, foram obtidas altas taxas de degradação, que variaram de 66,6 a 99,9% quando da utilização da lâmpada luz negra. Mais da metade dos 17 VOCs testados apresentaram taxas de degradação superiores a 88%. Embora tolueno tenha sido degradado em cerca de 87% com 60 min de irradiação, após este período a taxa de degradação decaiu para cerca de 20%. Devido às baixas taxas de degradação, tolueno, piridina e tetracloreto de carbono foram investigados em detalhes. Estes resultados comprovam que o processo fotocatalítico em fase gasosa é bastante eficiente para diversas classes de compostos orgânicos.

III.3.1- Lâmpada: germicida x luz negra

Um fator que pode influenciar a fotodegradação é a energia do fóton da fonte de irradiação utilizada. O “band gap” do TiO_2 é 3,2 eV, e fótons com comprimentos de onda menores que 385 nm são absorvidos e excitam o catalisador. A lâmpada luz negra emite

fótons com comprimentos de onda na região de 300-425 nm, com um pico primário em 365 nm. Uma lâmpada germicida, com um pico primário em 254 nm, foi usada para comparar o efeito de fótons de maior energia. Considerando-se somente a excitação do catalisador, não é de se esperar qualquer diferença entre estas fontes de iluminação, desde que ambas emitem fótons com energia suficiente para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Entretanto, sob condições de irradiação mais energética (tal como 254 nm), a fotólise direta dos VOCs pode levar à formação de intermediários, especialmente radicais, que podem alterar substancialmente os rendimentos das conversões. Além disso, as lâmpadas germicidas são cerca de 25% mais eficientes que as lâmpadas luz negra na produção de fótons por Watts com comprimento de onda menor que 385 nm (Matthews e McEvoy, 1992).

Neste estudo, a fotodegradação dos VOCs foi investigada frente às duas fontes de irradiação: lâmpada germicida e luz negra. Como pode ser visto na tabela III.7, não foi observada uma diferença significativa na taxa de fotodegradação para a maioria dos VOCs testados na presença das duas fontes de irradiação. Resultados similares foram obtidos por Jacoby e colaboradores (1994) e Jardim e colaboradores (1994). Jacoby e colaboradores (1995) obtiveram um aumento de cerca de 20% na velocidade de degradação de TCE quando substituíram a lâmpada luz negra (8W) por uma lâmpada germicida de arco de mercúrio (8W). Eles associaram este aumento ao maior número de fótons, e não ao aumento de energia do fóton individual.

Para a maioria dos VOCs testados, a taxa de fotólise direta é pequena quando comparada à destruição na presença do fotocatalisador para ambas fontes de iluminação (254 ou 365 nm). Já, os compostos TCE e tetracloroetileno possuem forte absorção na região do UV (254 nm) e apresentaram taxas de fotólise direta tão altas quanto as obtidas na presença do catalisador, como pode ser visto na figura 3.8 para TCE. Considerando-se que a lâmpada germicida emite luz em comprimentos de onda nocivos principalmente aos olhos, optou-se pela utilização da lâmpada luz negra nos trabalhos subsequentes.

Tabela III.7- Fotocatálise e fotólise (%) após atingir o estado estacionário (60 min de irradiação). Q = 200 mL.min⁻¹, 23% de umidade relativa e 21% de O₂.

Composto	C _{entrada} (ppmv)	Fotocatálise (%)		Fotólise (%)	
		Lâmpada luz negra	Lâmpada germicida	Lâmpada luz negra	Lâmpada germicida
Tricloroetileno	480	99,9	99,1	17,8	98,2
Isooctano	400	98,9	95,0	3,6	4,1
Acetona	467	98,5	98,7	4,0	4,3
Metanol	572	97,9	92,4	6,2	5,4
Metil etil cetona	497	97,1	93,6	2,0	10,5
Metil t-butil éter	587	96,1	95,4	0	10,0
Dimetil formaldeído acetal	595	93,9	94,2	0	0
Diclorometano	574	90,4	83,6	2,8	0
Metil isopropil cetona	410	88,5	82,9	1,7	21,7
Tolueno	506	87,2*	92,4	0	0
Isopropanol	560	79,7	83,5	0	0
Clorofórmio	572	69,5	71,8	0	0
Tetracloroetileno	607	66,6	67,6	0	66,8
Isopropilbenzeno	613	30,3	29,8	-	-
Metil clorofórmio	423	20,5	18,0	0	0
Piridina	620	15,8	15,0	-	-
Tetracloreto de carbono	590	0	0	-	-

* Este valor decaiu para 20,9% após 150 min de irradiação

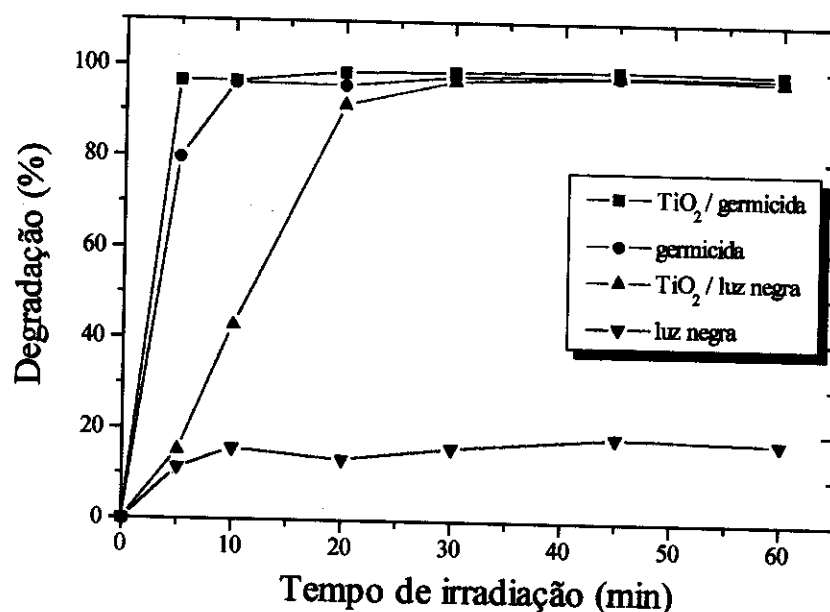


Figura 3.8- Fotodegradação de TCE (480 ppmv) utilizando as duas fontes de irradiação na ausência e na presença de TiO₂. Q = 200 mL.min⁻¹, 23% de umidade relativa e 21% de O₂.

III.3.2- Desativação do catalisador

Nos experimentos de degradação de tolueno (506 ppmv) observou-se uma perda da atividade fotocatalítica com o tempo de irradiação após 60 minutos de operação contínua. Como mostrado na figura 3.9, após 150 minutos de irradiação a conversão caiu de 87,2 para 20,9%. Experimentos realizados em concentrações mais baixas, como por exemplo 17 ppmv, apresentaram menor desativação, sendo que a taxa de degradação passou de cerca de 70 para 50% após 60 minutos de irradiação. Observou-se também uma mudança de coloração da superfície do TiO₂, que passou de branca para cinza. Esta desativação do catalisador pode ter sido provocada pela adsorção de produtos intermediários na superfície, que não foram degradados. Fu e colaboradores (1995) e Sitkiewitz e Heller (1996) também observaram uma perda da atividade fotocatalítica nos experimentos de degradação de benzeno, com uma consequente mudança na coloração do

catalisador de branco para amarelo. Os autores também associaram este fato à adsorção de algumas espécies intermediárias.

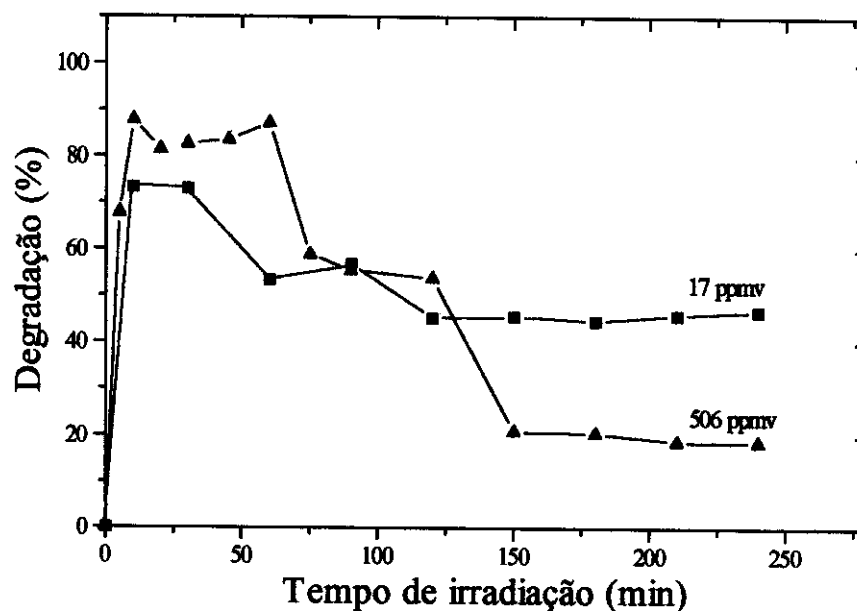


Figura 3.9- Desativação do catalisador nos experimentos com tolueno. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa, 21% de oxigênio e $[\text{tolueno}]_{\text{entrada no reator}} = 506 \text{ ppmv}$ e 17 ppmv .

A literatura tem descrito que a atividade fotocatalítica pode ser completamente recuperada, fluindo ar úmido sobre o catalisador na ausência de iluminação UV, por algumas horas (Dibble e Raupp, 1992; Raupp e Junio, 1993). Em outros trabalhos, a regeneração da superfície catalítica foi obtida por iluminação do fotocatalisador na presença de ar puro (Peral e Ollis, 1992). A origem da desativação/reativação do catalisador não é clara. Os tratamentos de reativação descritos acima podem aumentar a desorção de intermediários ou produtos que inibem a fotooxidação. Outra possibilidade é que o tratamento pode repor radicais hidroxila que foram consumidos na reação.

Neste trabalho, a iluminação durante a noite na presença de ar úmido não foi eficiente na recuperação da atividade fotocatalítica. Para a regeneração da superfície

catalítica após os experimentos com tolueno, a superfície do TiO_2 foi umidecida com H_2O_2 (1:1 v/v) e iluminada por 1h. Após este tratamento, foi restabelecida a atividade catalítica, assim como a cor branca da superfície do TiO_2 , o que comprova que algumas espécies fortemente adsorvidas foram degradadas. É bem conhecido que durante a fotorredução de O_2 sobre a superfície de TiO_2 , H_2O_2 é produzido e sua posterior decomposição gera radicais hidroxila, que são necessários na fotooxidação de compostos orgânicos. Além disso, a presença de H_2O_2 favorece a separação de pares e^-/h^+ e consequentemente a interação de lacunas com íons hidroxila na superfície (Eq. I.13-I.15, Cap I). É importante ressaltar que o processo de desativação catalítica só foi observado nos experimentos com tolueno. Para a maioria dos VOCs testados esta desativação não foi observada, como já demonstrado para TCE.

III.3.3- Otimização da fotooxidação de tolueno

Tolueno, representativo da classe de contaminantes aromáticos, é frequentemente o VOC encontrado em maiores concentrações em ambientes interiores. A fotooxidação heterogênea de tolueno em fase aquosa na presença de TiO_2 foi estudada por Ibusuki e Takeuchi (1986). Os autores observaram que a atividade fotocatalítica do TiO_2 foi marcadamente alterada na presença de diferentes concentrações de O_2 , NO_2 e H_2O em fase gasosa. Com o objetivo de se estabelecer condições mais favoráveis para a degradação de tolueno, neste trabalho foram realizados experimentos variando-se a vazão de alimentação, a concentração de entrada e a umidade do sistema. Os resultados foram obtidos após 200 minutos de irradiação, uma vez que como mostrado anteriormente, o estado estacionário para a degradação de tolueno foi estabelecido após este período.

O efeito da variação da umidade sobre a porcentagem de degradação de tolueno é mostrado na figura 3.10. Para a concentração de 29 ppmv, a porcentagem de degradação aumenta com o aumento da umidade até aproximadamente 45% de umidade relativa (12000 ppmv). Entre 45 e 60% de umidade relativa (12000-16000) a taxa de degradação permanece constante. Neste ponto, o processo se inverte e a porcentagem de degradação decresce com o aumento da umidade relativa. Ibusuki e Takeuchi (1986) encontraram que a velocidade de fotooxidação de tolueno (80 ppmv) aumentou linearmente com o

aumento da umidade relativa entre 0 e 60% (0-16000 ppmv). Obee e Brown (1995) estudaram o efeito da umidade sobre a velocidade de degradação de 2,13 ppmv de tolueno e observaram uma inclinação negativa para níveis de umidade acima de 5000 ppmv e uma inclinação positiva em níveis de umidade abaixo de 5000 ppmv. A mesma dependência foi observada também por Peral e Ollis (1992) para m-xileno, um outro composto aromático, para uma faixa de umidade de 0-7500 ppmv, onde a concentração de vapor de água que proporcionou a máxima velocidade foi 1000 mg H₂O/m³ (2,5% de umidade relativa) .

Estes resultados podem ser explicados por duas hipóteses: (1) em baixos níveis de umidade, o decréscimo da atividade catalítica com a diminuição da umidade pode ser explicado devido à redução do número de radicais [•]OH na superfície do catalisador; (2) em altos níveis de umidade, o decréscimo observado na atividade com o aumento da umidade do sistema pode ser atribuído à competição entre moléculas de água e o composto pelos sítios ativos da superfície.

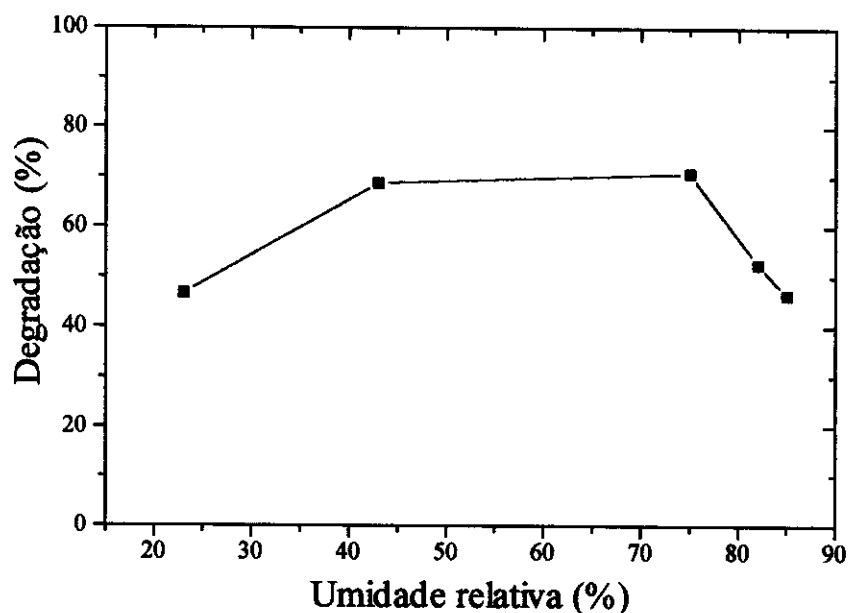


Figura 3.10- Fotodegradação de tolueno (29 ppmv) m função da umidade relativa. Lâmpada luz negra, Q = 200 mL.min⁻¹ e 21% de O₂.

O efeito da concentração de entrada sobre a porcentagem de degradação é mostrado na figura 3.11. Como pode-se observar, ao diminuir a concentração de entrada de tolueno no reator, em níveis abaixo de 50 ppmv, atingiu-se cerca de 55% de degradação. Para concentrações superiores a 200 ppmv a taxa de degradação foi em torno de 20%.

A fotodegradação de tolueno foi investigada numa faixa de vazão de 20 a 800 mL.min⁻¹. Pode ser visto na figura 3.12 que a porcentagem de degradação de tolueno diminuiu com o aumento da vazão, sendo que as maiores taxas de degradação foram obtidas em vazões inferiores a 50 mL.min⁻¹. Este resultado pode ser explicado devido a maiores tempos de residência proporcionados por vazões mais baixas.

Os resultados obtidos mostraram que para se atingir altas taxas de degradação de tolueno são necessárias as seguintes condições experimentais: concentrações em torno de 20 ppmv, umidade relativa em torno de 50% e vazão de alimentação de cerca de 20 mL.min⁻¹. Conversões de aproximadamente 90% foram obtidas em experimentos utilizando-se uma concentração de entrada de 18 ppmv e vazão de 20 mL.min⁻¹.

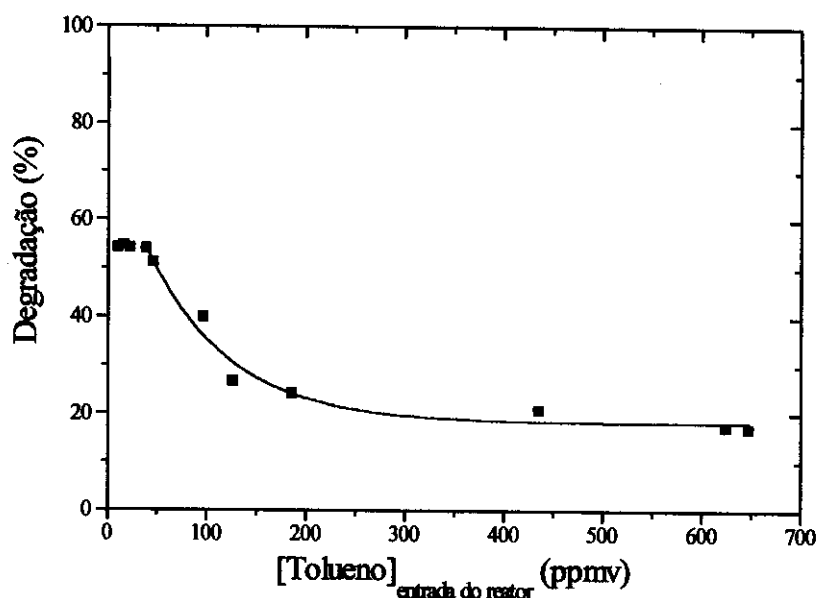


Figura 3.11- Fotodegradação de tolueno em função da concentração de entrada. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL.min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e 21% de O_2 .

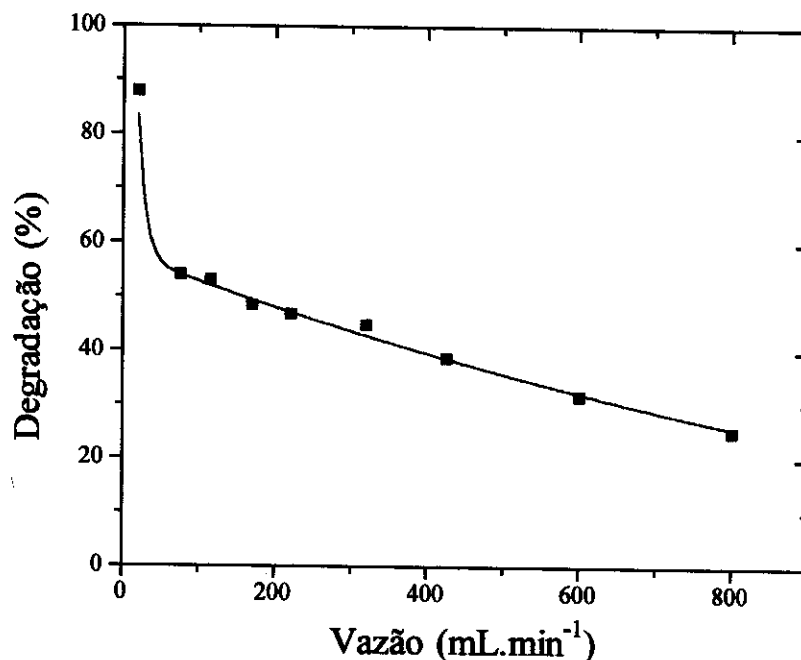


Figura 3.12- Fotodegradação de tolueno (18 ppmv) em função da vazão. Lâmpada luz negra, 23% de umidade relativa e 21% de O₂.

III.3.4- Otimização da fotooxidação de piridina

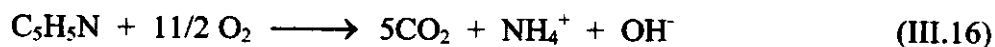
Compostos contendo nitrogênio são de especial interesse, uma vez que herbicidas e pesticidas contêm átomos de nitrogênio em suas estruturas. Piridina, representativa da classe de compostos nitrogenados, é um composto odorífico e tóxico, amplamente utilizado na síntese de vitaminas, drogas, e também como fungicida. A concentração máxima de piridina no ar permitida em ambientes de trabalho é de 15 mg.m⁻³. Piridina, assim como o benzeno, é recalcitrante. Tratamentos biológicos e químicos têm sido estudados com a finalidade de mineralizar este composto (Ronen et alii, 1994).

Waki e colaboradores (1995) estudaram a degradação de compostos contendo nitrogênio na presença de TiO₂. Eles observaram que a mineralização destes compostos é relativamente lenta se comparada aos compostos contendo heteroátomos de fósforo, enxofre e cloro. A degradação fotocatalítica em solução aquosa de compostos nitrogenados, incluindo piridina, foi também demonstrada por Low e colaboradores (1991). Os produtos finais desta reação detectados pelos autores foram íons amônio e

nitrato, além de CO_2 . Maillard-Dupuy e colaboradores (1994) demonstraram a mineralização de $0,165 \text{ mmol.L}^{-1}$ de piridina em aproximadamente 70 minutos. Os autores identificaram muitos intermediários de reação; entretanto, a irradiação por um período 2,5 vezes superior ao tempo necessário para o desaparecimento da piridina, proporcionou também a completa mineralização destas espécies intermediárias.

Neste estudo, a fotodegradação de piridina (620 ppmv) em fase gasosa foi de apenas 15,8% (tabela III.7). Devido ao baixo rendimento, a fotodegradação de piridina foi estudada em detalhes, investigando-se a taxa de degradação em função da vazão de alimentação, da concentração de entrada e da umidade relativa do sistema, como pode ser visto nas figuras 3.12-3.14.

A fotodegradação de piridina foi investigada na faixa de umidade relativa de 23 a 80% (6000-21000 ppmv), e os resultados podem ser vistos na figura 3.13. Neste caso, também não foi observada uma forte influência da umidade relativa sobre a porcentagem de degradação. Sampath e colaboradores (1994) também estudaram a influência da concentração de vapor de água na fotodegradação de piridina (866 ppmv) em fase gasosa, usando TiO_2 suportado em zeólito. Estes autores obtiveram altos rendimentos de fotodegradação sob pressões de vapor de água relativamente baixas (0.096 Torr) que foram bastante similares aos obtidos sob 9,2 Torr. Eles concluíram que embora a presença de água seja necessária, o aumento em sua concentração não afeta significativamente o rendimento da reação fotocatalítica. Segundo estes autores, baseados na produção de íons amônio e nitrato, as reações de decomposição de piridina em fase gasosa, podem ser escritas como:



Moléculas de água, assim como íons nitrato, são produtos da reação de mineralização de piridina. A produção de moléculas de água pode explicar os resultados obtidos, onde o aumento da umidade relativa não afeta o rendimento do processo, pois

moléculas de água necessárias à geração de radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser fornecidas pela reação estequiométrica.

O efeito da concentração de entrada de piridina sobre a porcentagem de degradação é mostrado na figura 3.14. Concentrações em torno de 20 ppmv proporcionaram as maiores taxas de degradação, em torno de 50%. Em concentrações mais elevadas, tais como 600 ppmv, a taxa de degradação decaiu para aproximadamente 15%.

Nas condições otimizadas, conversões de aproximadamente 70% foram obtidas em experimentos realizados em concentrações de entrada de 40 ppmv e vazão de alimentação de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. No caso da degradação de piridina, pode-se concluir que o parâmetro umidade relativa é o de menor influência, sendo a velocidade de degradação uma função da concentração de entrada e da vazão de alimentação, isto é, da carga do sistema.

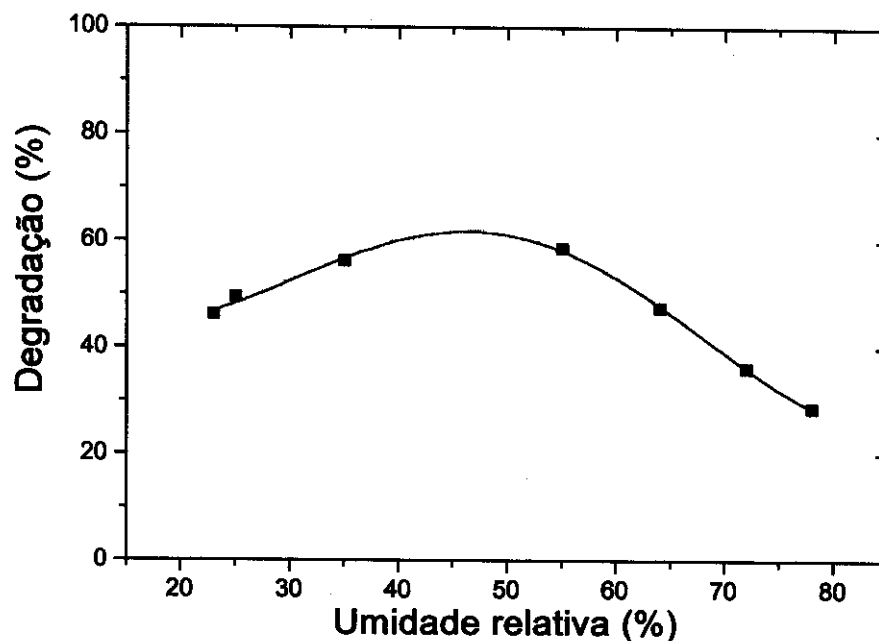


Figura 3.13- Fotodegradação de piridina (20 ppmv) em função da umidade relativa. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e 21% de O_2 .

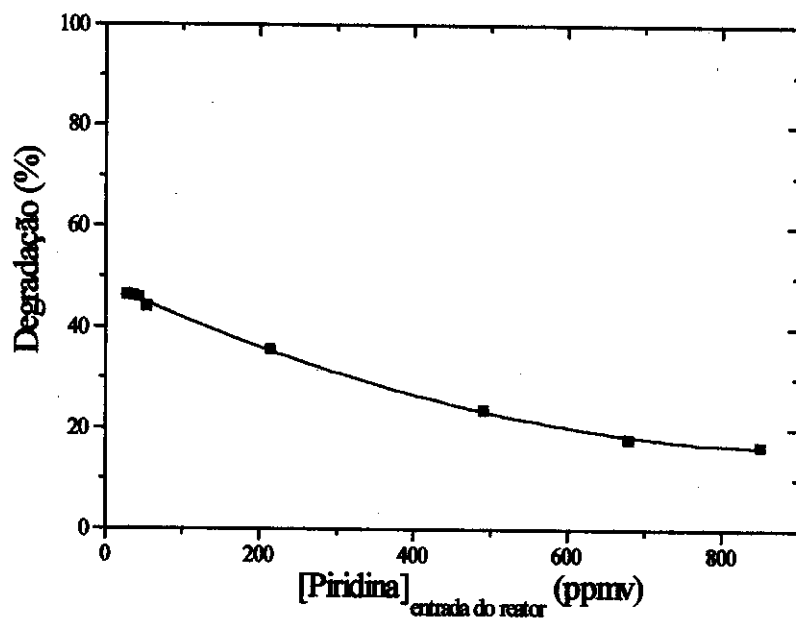


Figura 3.14- Fotodegradação de piridina em função da concentração inicial. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade e 21% de O_2 .

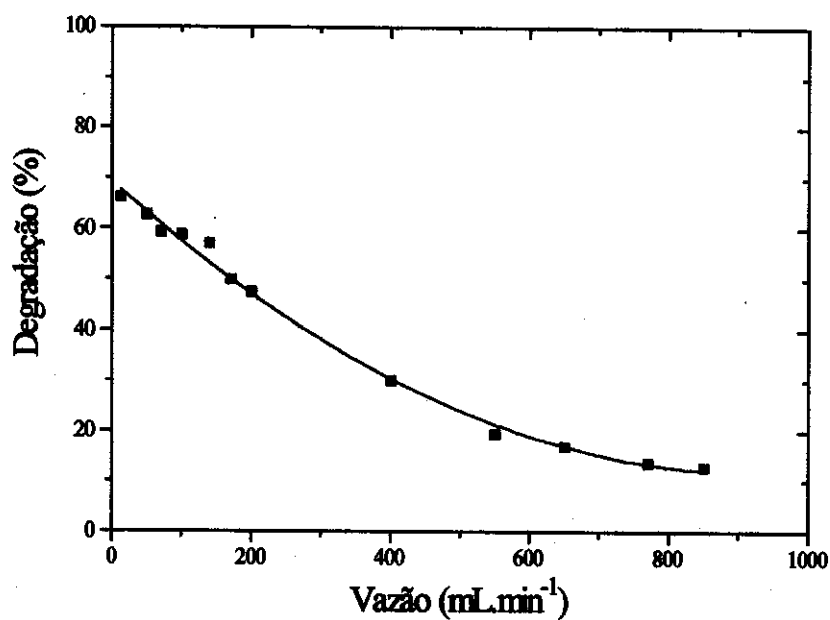
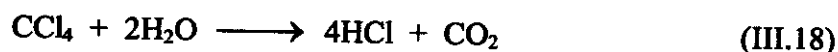


Figura 3.15- Fotodegradação de piridina (40 ppmv) em função da vazão. Lâmpada luz negra, 23% de umidade e 21% de O_2 .

III.3.5- Fotorredução de tetracloreto de carbono

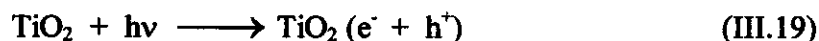
Hsiao e colaboradores (1983) estudaram a degradação de soluções diluídas de diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono (CCl_4) utilizando TiO_2 como catalisador. Os autores concluíram que as velocidades de degradação de diclorometano e clorofórmio foram muito maiores que a velocidade de degradação de tetracloreto de carbono. Os autores também observaram que CCl_4 pode ser convertido a produtos sem requerimento de O_2 . A seguinte reação estequiométrica é proposta para a degradação de tetracloreto de carbono:



A fotoexcitação de TiO_2 gera lacunas na banda de valência fortemente oxidantes (+2,7 V vs NHE em pH 7) e elétrons na banda de redução moderadamente redutores (-0,5 V vs NHE em pH 7). A decomposição de compostos orgânicos pode ser iniciada por ambos, elétrons e lacunas, quando as reações redox são termodinamicamente favoráveis. Entretanto, sob condições normais, o potencial redox do elétron do TiO_2 não é suficientemente negativo para ser um agente redutor efetivo. Devido a este fato, muitos estudos de fotocatalise sobre TiO_2 têm sido enfocados sob as transferências de carga via lacuna, enquanto que as transferências de carga via elétrons têm sido negligenciadas (Turchi e Ollis, 1990). Entretanto, para hidrocarbonetos tetrahalogenados a redução por elétrons da banda de condução é o único caminho para sua destruição porque eles são frequentemente inertes a ambos lacunas da banda de valência e radicais $\cdot\text{OH}$.

Choi e Hoffmann (1995) investigaram a degradação fotorredutiva de CCl_4 em suspensão de TiO_2 na presença de uma variedade de compostos orgânicos doadores de elétrons. Eles observaram que a velocidade de desclorinação de CCl_4 pode ser significativamente aumentada quando álcoois e ácidos orgânicos são usados como doadores de elétrons. Foi também observado que a presença de O_2 não é essencial para a mineralização completa de CCl_4 , uma vez que se dá via redução e não oxidação. Tem sido proposto que a redução de CCl_4 por elétrons da banda de condução na superfície do TiO_2 é fortemente dependente da presença de doadores de elétrons (D) que minimizam a

indesejável recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, como descrito pelas seguintes reações:



Segundo Choi e Hoffmann (1996), embora O_2 seja um potencial receptor de elétrons competitivo com CCl_4 , e portanto seria esperado que sua presença inibisse a degradação de CCl_4 , sua presença foi considerada essencial para a mineralização de acordo com os resultados obtidos por radiólise. O mecanismo proposto para a degradação fotorredutiva de CCl_4 em soluções aquosas oxigenadas, que envolve a formação do radical triclorometil, é o seguinte:



mecanismo pode também envolver a transferência de dois elétrons, levando à formação do intermediário diclorocarbene:



Neste estudo, CCl_4 não foi passível de fotodegradação em fase gasosa (tabela III.7). Experimentos foram realizados em atmosferas oxigenadas e desoxigenadas, na ausência e presença de metanol (1000 ppmv) com o objetivo de favorecer o processo fotocatalítico. Como pode-se observar na figura 3.16, a fotodegradação de CCl_4 foi aumentada quando metanol foi usado como doador de elétron. A taxa de degradação passou a cerca de 10% em ambas atmosferas oxigenada e desoxigenada. Embora o oxigênio tenha pouca influência sobre a conversão de CCl_4 , descreve significativa influência sobre a degradação de metanol. A degradação de metanol atingiu 97% na presença de oxigênio (figura 3.6 a), o mesmo valor obtido nos experimentos de degradação deste composto puro (tabela III.7). Entretanto, quando da ausência de oxigênio a taxa de degradação iniciou-se em 80% e decaiu para 10% após 80 minutos de irradiação. Este resultado já era esperado, uma vez que na ausência de oxigênio a alta taxa de recombinação e^-/h^+ inibe o processo, e por consequência a degradação de metanol

é desfavorecida. Desta forma, pode-se concluir que a adição de metanol favoreceu a degradação de CCl_4 , e que para a destruição de metanol é necessária a presença de oxigênio.

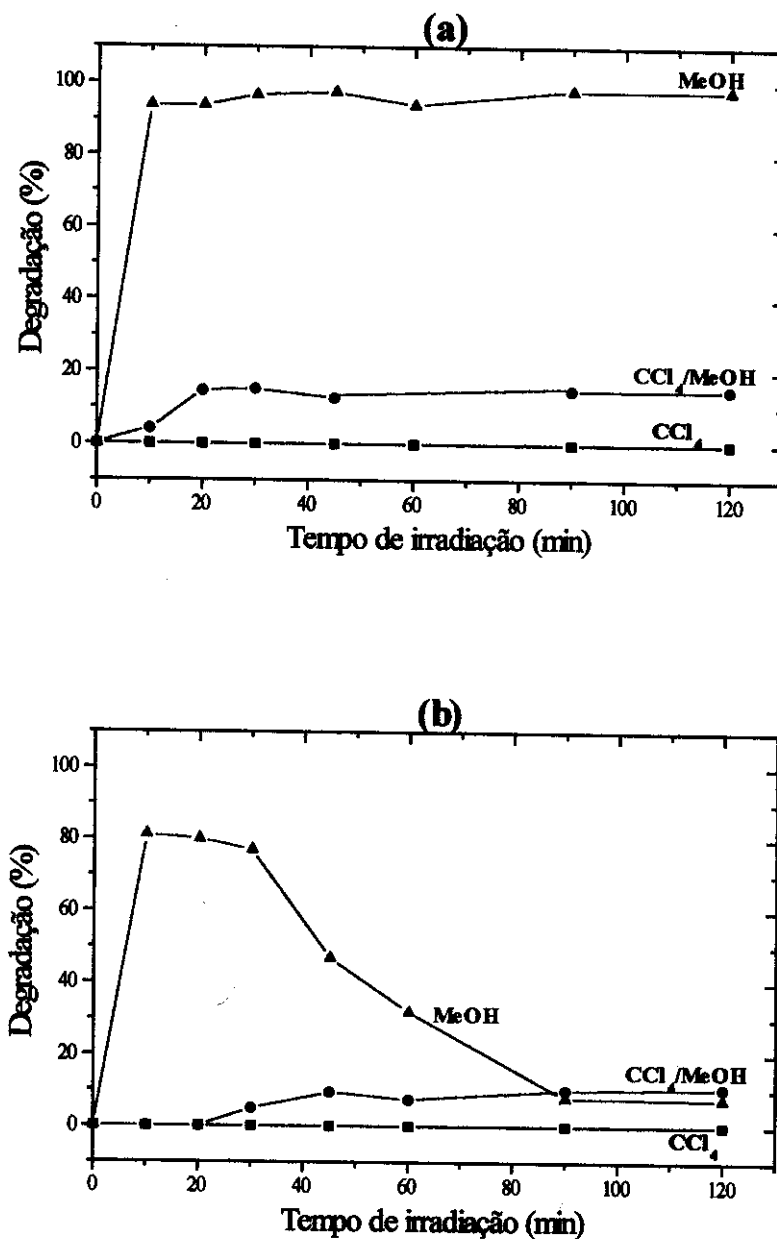


Figura 3.15- Fotodegradação de CCl_4 (590 ppmv). Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e $[\text{metanol}]_{\text{entrada do reator}} = 1000 \text{ ppmv}$. (a) presença (21%) e (b) ausência de oxigênio.

III.4- Cinética de processos fotocatalíticos

Num reator PFR a concentração varia continuamente na direção do escoamento. Em qualquer ponto, no tubo, uma mistura muito pequena ocorre entre o gás e os componentes que se encontram antes ou depois dele no escoamento. Neste sistema, uma vez atingido o estado estacionário, as condições de escoamento, de temperatura e de pressão variam muito pouco com o tempo, em qualquer ponto do sistema em reação, embora eles variem de ponto a ponto ao longo do sistema, particularmente na direção de escoamento. Em um sistema em escoamento, assumindo temperatura constante, as variáveis independentes são as velocidades de escoamento de reagentes e o volume do reator, sendo a conversão de reagentes em produtos uma função dessas duas variáveis (Jones, 1971). Quando um sistema em fluxo é usado em experimentos cinéticos o procedimento consiste em passar o gás em uma vazão conhecida (por exemplo, $L.s^{-1}$), denominada Q , através do reator, e analisar a composição do fluxo de saída do reator.

Para uma reação de primeira ordem, a velocidade de desaparecimento de uma dada substância é dada por (Laidler, 1966):

$$r = -\frac{dC}{dt} = K' C \quad (III.25)$$

onde K' é a constante de primeira ordem e C é a concentração do soluto.

Após atingir o estado estacionário, a equação de balanço de massa resume-se a:

$$QCdt = Q(C + dC)dt + K' Cdvdt \quad (III.26)$$

onde QC é o nº de moles entrando no reator por unidade de tempo; $Q(C + dC)$ é o nº de moles saindo do reator por unidade de tempo e $K' Cdv$ é o nº de moles desaparecendo no reator por unidade de tempo.

Isto reduz-se a:

$$-\frac{dC}{C_0} = \frac{K'}{Q} dV \quad (III.27)$$

$$\text{Integrando:} \quad \ln \frac{C}{C_0} = K' \frac{V}{Q} \quad (\text{III.28})$$

onde V é o volume do reator e V/Q é conhecido como “tempo de contato ou de residência”.

A equação (III.28) tem uma forma idêntica à lei cinética de uma reação de primeira ordem para sistemas fechados (eq. III.25), com a variável “t” substituída pela variável “V/Q”. Portanto, num sistema em fluxo as leis cinéticas são as mesmas dos sistemas fechados, com a variável tempo substituída pelo tempo de residência. Deste modo, para estudar cineticamente uma reação química num sistema em fluxo, deve-se variar o tempo de residência, o que se pode conseguir variando o volume V do reator ou a vazão do sistema (Formosinho, 1982). A linearidade do gráfico $\ln C/C_0 \times V/Q$ comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação é dado por:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K'} \quad (\text{III.29})$$

Numerosos pesquisadores têm mostrado que a cinética de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é descrita pela expressão de *Langmuir-Hinshelwood* (LH) (Matthews, 1987b; Al-Ekabi e Serpone, 1988). A importância da pré-adsorção de um soluto sobre um dado catalisador pode ser provada pelo uso deste modelo cinético.

$$r = - \frac{KkC}{1 + kC} \quad (\text{III.30})$$

onde K é a constante de velocidade da reação, que reflete a velocidade limite da reação em condições experimentais de recobrimento máximo da superfície; e k é a constante de adsorção, que reflete a proporção de moléculas de soluto que adere na superfície.

Substituindo-se a equação (III.30) no balanço de massa do PFR, obtém-se a seguinte expressão (Zhang et alii, 1994):

$$\frac{V}{Q} = \frac{1}{Kk} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{K} (C_0 - C) \quad (\text{III.31})$$

Uma forma linear da equação (III.31) é:

$$\frac{V/Q}{(C_0 - C)} = \frac{1}{K} + \frac{1}{Kk} \frac{\ln(C_0/C)}{(C_0 - C)} \quad (\text{III.32})$$

Desta forma, a linearidade do gráfico $(V/Q) / (C_0 - C) \times \ln(C_0/C) / (C_0 - C)$ comprova que a cinética de degradação é descrita pelo modelo cinético de LH, sendo K determinado pelo coeficiente linear e k pelo coeficiente angular.

O tempo de meia-vida para esta expressão é dado por:

$$t_{1/2} = \frac{0,5C_0}{K} + \frac{0,693}{Kk} \quad (\text{III.33})$$

Os valores de K, k e $t_{1/2}$ obtidos pela utilização das equações (III.32) e (III.33) para a fotodegradação dos VOCs estão mostrados na tabela III.8. Estes resultados foram obtidos a partir de experimentos de fotodegradação em diferentes vazões. A multiplicação das constantes K e k fornece o valor de K', que refere-se à constante de primeira ordem da reação (equação III.28). Um exemplo deste tipo de tratamento matemático é mostrado na figura 3.17 para a fotodegradação de acetona, realizada em diferentes vazões. Este procedimento foi realizado para todos os VOCs testados.

Pode-se observar que os compostos que mais adsorveram na superfície do TiO_2 (tabela III.4) foram também os que obtiveram maiores valores de k, uma vez que k é a constante de adsorção. Assim, metanol e isopropanol apresentaram valores de k de 0,75 e 0,63 $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que o valor encontrado para isooctano foi de 0,017 $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Os compostos com menor tempo de meia-vida, ou seja, mais rapidamente degradados foram

metanol, TCE e acetona, com tempos de meia-vida de 0,15, 0,17 e 0,19 minutos, respectivamente. Este resultados estão em concordância com os obtidos por Lichtin e colaboradores (1992) onde os tempos de meia-vida encontrados para TCE, acetona, clorofórmio e isooctano foram de 0,16, 0,51, 1,3 e 1,0 respectivamente, em uma concentração de $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

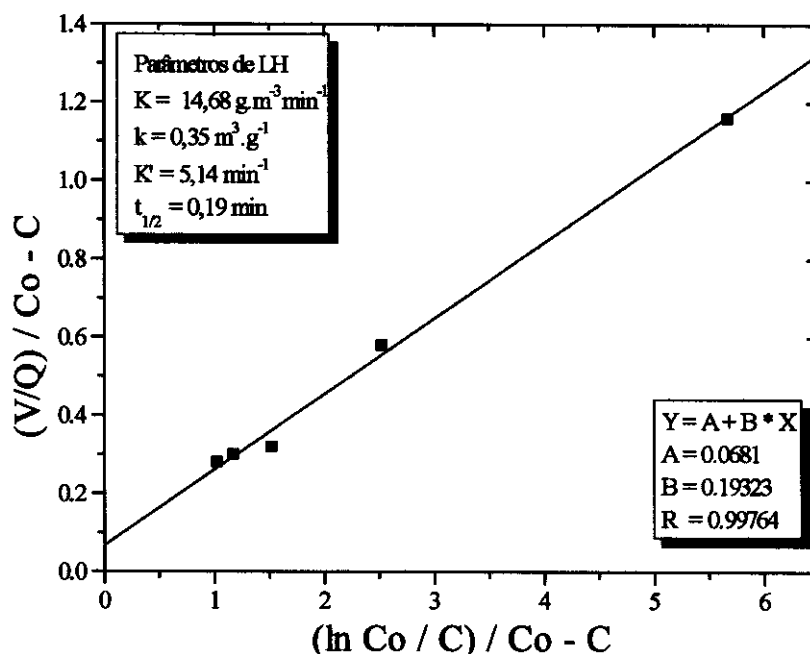


Figura 3.17- Gráfico $(V/Q) / C_0 - C$ vs $(\ln C_0 / C) / C_0 - C$ para acetona (590 ppmv).
Lâmpada luz negra, 23% de umidade e 21% de O_2 .

É interessante notar que a velocidade de degradação é dependente de K e k , portanto nem sempre os compostos que adsorvem mais são os que possuem a maior velocidade de reação. Por exemplo, metanol e isopropanol, como já comentado, foram os compostos que mais adsorveram na superfície catalítica e portanto os que obtiveram maiores valores de k ; entretanto, estes compostos apresentaram tempos de meia-vida bastante diferentes, 0,15 minutos para metanol e 0,50 minutos para isopropanol. Alguns compostos que apresentaram valores de k menores que o obtido para isopropanol reagiram mais rapidamente. Um exemplo é o isooctano, que embora possua o menor valor

de k , apresenta um alto valor de K e um tempo de meia-vida de 0,24 minutos, superior portanto a isopropanol.

Raupp e Junio (1993) estudaram a fotooxidação catalítica de acetona e MTBE e observaram que acetona é oxidada mais rapidamente que MTBE. Os autores sugeriram que as diferenças nas velocidades de degradação dos compostos podem ser parcialmente atribuídas a diferenças no tamanho molecular e complexidade; desta forma, os autores propuseram que acetona necessita de menos etapas de reações que MTBE para ser completamente oxidada. As diferenças nas velocidades de fotodegradação dos VOCs, obtidas neste estudo, não podem ser atribuídas às etapas de reação, uma vez que as velocidades de conversão total para CO_2 não foram monitoradas. Desta forma, pode-se supor que as diferenças no tamanho molecular e complexidade dos compostos podem levar a velocidades de reações diferentes.

Tabela III.8- Constantes de Langmuir e $t_{1/2}$ para a fotodegradação de vários VOCs.
Lâmpada luz negra, 23% de umidade relativa e 21% de oxigênio.

Composto	C (ppmv)	K ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)	k ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	K' (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Metanol	650	9,09	0,75	6,82	0,15
Tricloroetileno	538	28,05	0,21	5,89	0,17
Acetona	590	14,68	0,35	5,14	0,19
Metil Etil Cetona	441	10,13	0,44	4,53	0,22
Dimetil formaldeído acetal	570	15,47	0,29	4,49	0,22
Isooctano	492	173,31	0,017	2,95	0,24
Metil isobutil cetona	455	7,02	0,32	2,24	0,43
Isopropanol	750	4,14	0,63	2,61	0,50
Metil t-butil éter	605	5,78	0,33	1,90	0,57
Diclorometano	398	20,72	0,054	1,12	0,65
Clorofórmio	442	25,79	0,032	0,82	0,89
Tetracloroetileno	618	11,27	0,08	0,90	0,97

III.5- Sub-produtos de reação

Dibble e Raupp (1990; 1992) foram os primeiros a estudar a fotodegradação de TCE em fase gasosa, e não observaram a formação de nenhum sub-produto, além de CO_2 e HCl . Estes também foram os produtos da fotodegradação de TCE, reportados por Yamazaki-Nishida e colaboradores (1993). Entretanto, Nimlos e colaboradores (1993), assim como Jacoby e colaboradores (1994), têm observado a produção de inúmeros compostos na saída do reator durante a fotodegradação de TCE em fase gasosa. Utilizando um "Molecular Beam Mass Spectrometer" (MBMS) e infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram identificados ácido clorídrico, monóxido de carbono, dióxido de carbono, cloro molecular, cloreto de dicloroacetila e fosgênio. Kutsuna e colaboradores (1993) observaram que a velocidade de degradação de TCE e tetracloretileno, assim como a velocidade de formação de produtos varia com as condições de umidade relativa, intensidade luminosa, concentração do composto orgânico e oxigênio. A razão para estas diferenças na formação de sub-produtos não é clara, mas tem sido atribuída às diferenças nas condições experimentais e na configuração dos reatores usados, ou ainda pode ser um resultado de diferentes técnicas analíticas.

Em um trabalho prévio, onde TCE foi degradado em um reator menor que o usado neste estudo e usando uma lâmpada luz negra de 15W, observou-se através da técnica GC/MS, a formação dos seguintes sub-produtos: fosgênio, clorofórmio, tetracloreto de carbono, cloreto de dicloroacetila, ácido dicloroacético e pentacloroetano (Jardim et alii, 1994). Entretanto, neste estudo, utilizando uma lâmpada luz negra de 30W, nenhum sub-produto foi detectado por GC e GC/MS na degradação de TCE nas condições experimentais utilizadas (23% de umidade relativa, 21% de O_2 , vazão de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e concentração do composto $\sim 500 \text{ ppmv}$). Para os demais VOCs testados também não foram detectados sub-produtos de reação nestas condições. Neste caso, as condições experimentais e a configuração do reator proporcionaram altos tempos de residência (muitas vezes superiores a 2 minutos) o que pode ter levado à degradação dos sub-produtos, e como consequência estes não foram detectados através das técnicas analíticas empregadas.

Como já visto, a taxa de degradação varia com a vazão, isto é, com o tempo de residência do composto no interior do reator. Em experimentos realizados em altas vazões, tais como $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, sub-produtos foram detectados na saída do reator para alguns VOCs, tais como MTBE, dimetilformaldeído acetal e isooctano. Tem sido reportado que MTBE é rapidamente fotodegradado por TiO_2 em solução aquosa. Os sub-produtos dessa reação foram identificados como t-butil formiato e t-butil álcool, que também são posteriormente degradados (Barreto et alii, 1995). Neste estudo, o sub-produto da fotooxidação de MTBE foi detectado quando em 587 ppmv e vazão de $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, e identificado por GC/MS como sendo t-butil álcool. Quando a fotodegradação de 400 ppmv de isooctano foi conduzida em uma vazão de $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, dois sub-produtos foram detectados e identificados como sendo metil isobutil cetona e ácido 3,5,5-trimetilhexanóico. Na fotodegradação de dimetilformaldeído acetal (595 ppmv) em uma vazão de $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, um sub-produto foi detectado, mas não foi identificado.

A determinação dos sub-produtos é importante uma vez que estes eventualmente podem ser mais tóxicos do que o composto de partida. Os resultados obtidos neste estudo, indicam que nas condições experimentais utilizadas, o processo fotocatalítico desenvolvido é eficiente na destruição de muitas classes de VOCs, sem geração de sub-produtos tóxicos.

III.6- Degradação x mineralização: Produção de Cl^- e CO_2

Como mostra a figura 3.18, após 60 minutos de funcionamento do sistema, obteve-se 99,1% de degradação contra 98,9% de mineralização de TCE (valor obtido por análise de TOC). Este resultado demonstra que os prováveis sub-produtos da degradação de TCE são formados em concentrações muito baixas, e por isso não foram detectados pelas técnicas analíticas empregadas.

A produção de CO_2 e Cl^- comprova a mineralização de TCE. De acordo com a equação estequiométrica (eq. III.1) a completa oxidação de um mol de TCE produz 2 moles de CO_2 e 3 moles de HCl . Durante os experimentos de fotodegradação de TCE, foram realizadas análises com o objetivo de quantificar a produção de Cl^- e CO_2 . Em um experimento onde TCE foi degradado em uma velocidade de $6,34\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, observou-

se a produção de $10,53$ e $2,5 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ de Cl^- e CO_2 , respectivamente. Estes resultados estão bem abaixo dos valores teóricos estequiométricos esperados.

Cálculos de balanço de massa para degradação de benzeno feitos por Fu e colaboradores (1995) empregando TiO_2 puro indicaram que 70 a 87% do carbono presente na entrada do reator, são encontrados na saída do reator, ambos como CO_2 ou benzeno não-reagido. Os autores propuseram que o carbono remanescente foi comumente adsorvido sobre o catalisador, como CO_2 , assim como outras espécies. A eliminação de HCl de compostos organoclorados tem sido descrita ocorrer sobre a superfície de TiO_2 . Tem também sido sugerido que parte do HCl produzido pode permanecer na superfície do TiO_2 e pode inibir as reações fotocatalíticas; entretanto, sob iluminação, HCl pode ser removido pela ação fotocatalítica do TiO_2 (Kutsuna et alii, 1994).

Embora as determinações de HCl e CO_2 não tenham sido quantitativas, a evidência qualitativa comprova a mineralização do composto. O baixo rendimento na produção de CO_2 e HCl pode ser associado a dois fatores: 1º) íons cloreto e CO_2 podem ficar adsorvidos na superfície do catalisador e 2º) durante o borbulhamento do gás na solução para quantificação de CO_2 , podem ter ocorrido perdas para a atmosfera. A adsorção de CO_2 sobre o TiO_2 foi baseada no fato que uma quantidade considerável de CO_2 foi observada durante a purga do reator com ar úmido, após os experimentos de degradação.

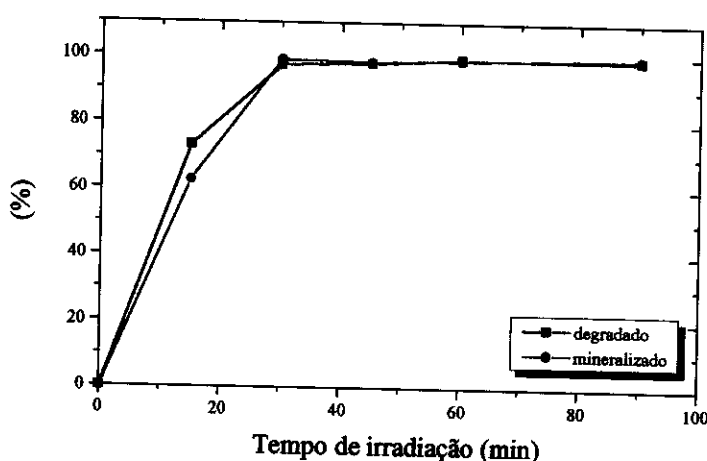


Figura 3.18- Fotodegradação e fotomineralização de TCE (560 ppmv). Lâmpada luz negra, $Q = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e 21% de oxigênio.

III.7- Rendimento quântico

O rendimento quântico é dado pela relação quantitativa entre o número de moléculas que reagiram ou que se formaram e o número de fótons absorvidos em uma unidade de tempo e volume (Calvert e Pitts, 1966; De Paoli e Jorge, 1980):

$$\phi = \frac{\text{nº de moléculas que reagiram (ou se formaram)}}{\text{nº de fótons absorvidos}} \quad (\text{III.34})$$

Desta forma, o rendimento quântico aparente é calculado dividindo-se o número de moléculas oxidadas por segundo (mol.s^{-1}) pela velocidade de fluxo de fótons que entram no reator (Einstein.s^{-1}). Esta velocidade de fluxo de fótons pode ser determinada usando um actinômetro de ferrioxalato de potássio. Este rendimento quântico aparente é frequentemente menor que o rendimento quântico verdadeiro (número de moléculas reagidas dividida pelo número de fótons absorvidos) devido à luz UV poder ser refletida pelo TiO_2 ou passar através do suporte do catalisador.

Dibble e Raupp (1992) observaram rendimentos quânticos entre 2 e 8% para a fotodegradação de TCE (6 - 23 ppm) usando um reator de leito fluidizado e uma lâmpada luz negra de 4W. Eficiências quânticas maiores que a unidade na decomposição fotocatalítica de TCE sobre TiO_2 foram reportados por outros autores. Por exemplo, Lichtin e colaboradores (1992) obtiveram eficiência quântica de 22 para a fotodegradação de TCE em uma concentração de $2,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ usando uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio de 13W (emissão máxima em 254 nm). Raupp e Junio (1993) observaram rendimentos quânticos acima da unidade (1-3) para a fotodegradação de acetona e MTBE usando uma lâmpada luz negra de 4W. O rendimento quântico aparente para a degradação de TCE determinado por Yamazaki-Nishida e colaboradores (1993) foi na faixa de 0,4 a 0,9 dependendo das condições do sistema.

Os rendimentos quânticos acima da unidade frequentemente encontrados para fase gasosa estão em contraste com os obtidos em sistemas líquido-sólido, onde estão na faixa de 0,01. Esta diferença na eficiência quântica entre sistemas gás/sólido e líquido/sólido pode ser atribuída à diferença na velocidade de recombinação elétron-lacuna. Em sistemas

gasosos a fotoadsorção de O_2 sobre TiO_2 é muito mais rápida que o processo correspondente em fase líquida, e assim o inconveniente efeito de recombinação é menos severo. Rendimentos quânticos acima da unidade sugerem que o processo de oxidação ocorre através de mecanismos de reação radicalar, provavelmente através de reações em cadeia iniciadas por radicais $\cdot OH$, e que ocorrem na superfície catalítica, uma vez que há evidências que a química em fase gasosa não é importante.

Neste estudo, para os 12 VOCs destruídos, o rendimento quântico variou entre 0,010 e 0,015 dependendo do composto orgânico. Rendimentos quânticos menores, ao redor de 0,003, foram obtidos na fotodegradação de piridina, metil clorofórmio e isopropilbenzeno. O mais alto rendimento quântico, estimado em 0,5 foi obtido na fotodestruição de 18000 ppmv de TCE. Rendimentos quânticos maiores que a unidade não foram obtidos neste estudo, presumidamente porque as concentrações dos VOCs não foram suficientemente altas para uma fonte de iluminação de 30W.

III.8- Reatores em série

Reatores em série proporcionam um maior tempo de contato entre o catalisador e o composto orgânico, o que em alguns casos pode levar a um aumento da taxa de degradação. Foram feitos experimentos utilizando-se dois reatores idênticos em série para os compostos tetracloroetileno, clorofórmio e metil clorofórmio. Como mostrado na figura 3.19, obteve-se um aumento significativo na porcentagem de degradação quando da utilização dos dois reatores em série. A taxa de degradação de tetracloroetileno passou de cerca de 67 para 87%, para clorofórmio esta foi de 69 para 80%, enquanto que para metil clorofórmio a taxa de degradação teve um acréscimo de 20 para 30%. Visto que há a possibilidade de se operar com vários reatores em série, esta seria uma maneira de se obter a completa degradação de alguns compostos orgânicos.

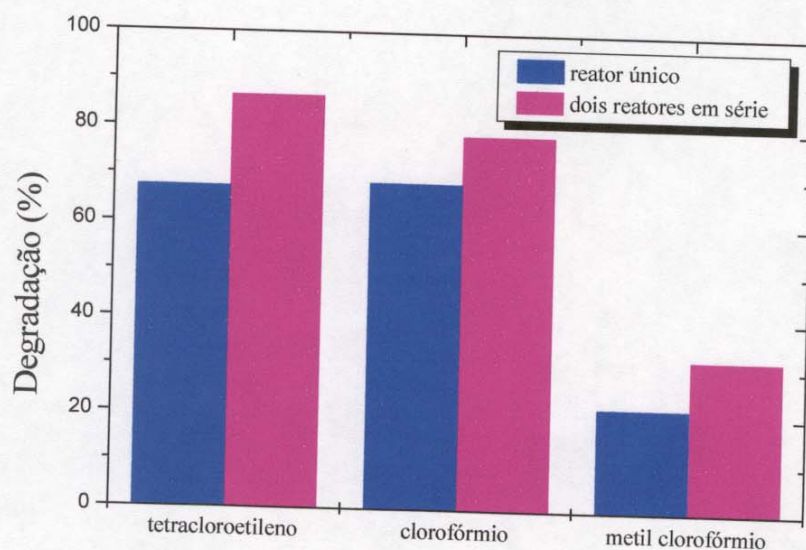


Figura 3.19- Reatores em série. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa, 21% de O_2 , $[\text{tetrachloroetileno}]_{\text{entrada}} = 615 \text{ ppmv}$; $[\text{clorofórmio}]_{\text{entrada}} = 634 \text{ ppmv}$ e $[\text{metil clorofórmio}]_{\text{entrada}} = 721 \text{ ppmv}$.

III.9- Fotodegradação de misturas

Com o objetivo de verificar a possibilidade de aplicação do processo à condições naturais, o sistema fotocatalítico foi testado frente a misturas. Foram feitos experimentos em três composições de entrada utilizando-se dois reatores em série:

- 1º) fotodegradação de uma mistura de cetonas, contendo acetona, metil etil cetona (MEK) e metil isopropil cetona (MIK) (figura 3.20);
- 2º) fotodegradação de uma mistura de compostos clorados, contendo TCE, clorofórmio (Clor) e diclorometano (DCM) (figura 3.21) e
- 3º) fotodegradação de uma mistura de classes de compostos, contendo metanol, acetona, MTBE e TCE (figura 3.22).

As barras correspondentes às degradações dos compostos puros, mostradas nas figuras 3.20-3.22, foram obtidas utilizando-se um único reator, e foram adicionadas simplesmente com a finalidade de comparação.

Como pode ser visto na figura 3.20, a presença de MEK e MIK não inibiu significativamente a fotodegradação de acetona. Nestes experimentos, a fotodegradação de MEK também foi pouco influenciada pela composição de entrada, sendo que a porcentagem de degradação média para MEK foi de 83,6%. A fotodegradação de MIK foi a mais influenciada pela composição de entrada, sendo que a taxa de degradação média obtida de 60% foi bem inferior aos 88,5%, obtidos quando da utilização do composto puro.

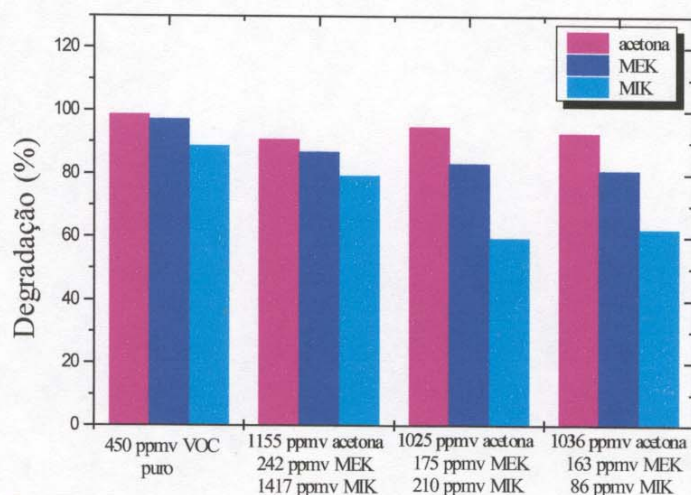


Figura 3.20- Taxa de degradação de uma mistura de cetonas como função da composição de entrada. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e 21% de O_2 .

A fotodegradação de TCE não foi inibida pela composição de entrada, como pode ser visto na figura 3.21. A degradação de diclorometano também foi pouco influenciada pela composição de entrada, sendo que a porcentagem de degradação média foi de 98,5%. No entanto, a degradação de clorofórmio, que foi de 69,5% quando da utilização do

composto puro, passou a ser aproximadamente 93% na mistura. Cabe ressaltar neste ponto, que a degradação de clorofórmio em dois reatores em série foi de 80%. Isto indica que houve um acréscimo de 13% quando da presença de outros compostos clorados. Com base neste resultado, pode-se supor que a presença destes outros reagentes acelerou a degradação de clorofórmio.

Alguns autores têm proposto que átomos de cloro também participam da oxidação fotocatalítica de TCE. Nimlos e colaboradores (1993) propuseram um mecanismo de reação envolvendo átomos de cloro na oxidação de TCE e também propuseram que a presença de átomos de cloro na molécula reagente acelera a velocidade de reação. Uma comparação das velocidades de degradação de etilenos cloro-substituídos, feita por Jacoby e colaboradores (1995), mostrou que tetracloroetileno e tricloroetileno reagiram significativamente mais rápido que 1,2-dicloroetileno, e etileno reagiu muito mais lentamente que espécies cloradas. Estas observações são evidências que a oxidação pode ser propagada por átomos de cloro. Desta forma, pode-se propor neste estudo, que a presença de compostos clorados na mistura pode ter proporcionado a formação de átomos de cloro que acelerou a degradação de clorofórmio.

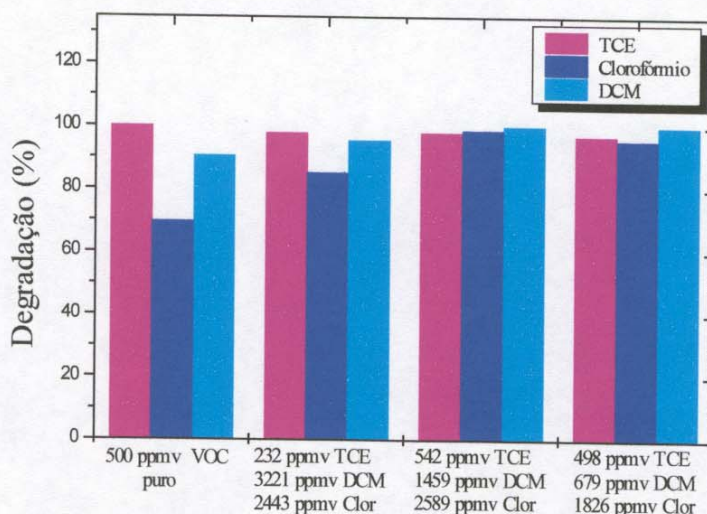


Figura 3.21- Taxa de degradação de uma mistura de compostos clorados como função da composição de entrada. Condições exp. idênticas àquelas da figura 3.20.

Pode-se observar na figura 3.22 que a degradação de MTBE foi pouco influenciada pela presença dos demais compostos. A porcentagem de fotodegradação de metanol permaneceu inalterada na presença de diferentes composições de entrada, embora o valor médio seja bastante inferior ao encontrado nos experimentos realizados com o composto puro. Para acetona, a porcentagem de degradação foi de 84% em duas das misturas. Este valor é menor do que o obtido com o composto puro, mas pode estar relacionado com o aumento da concentração de acetona na mistura.

É importante salientar que em todos os casos de misturas, o sistema fotocatalítico proporcionou altas taxas de degradação, embora em alguns casos menores que as obtidas para o composto puro e utilizando-se um único reator, e em nenhum experimento foi observada perda da atividade catalítica. Estes resultados demonstraram a aplicabilidade do sistema fotocatalítico a misturas de gases.

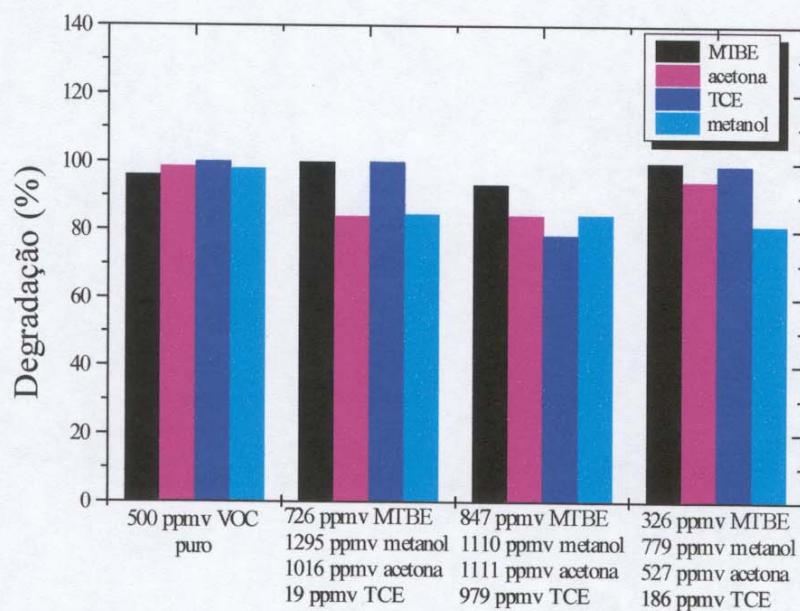


Figura 3.22- Taxa de degradação de uma mistura de classes de compostos como função da composição de entrada. Condições experimentais idênticas àquelas da figura 3.20.

III.10- Fotodegradação de amostras reais

O sistema fotocatalítico foi testado frente a dois resíduos do Instituto de Química (UNICAMP) usando dois reatores em série:

1-) resíduo aquoso, proveniente principalmente dos laboratórios de síntese orgânica, contendo 107100 ppm de TOC. Um borbulhamento de 40 mL.min^{-1} de ar na superfície do líquido, proporcionou a volatilização de vários compostos que foram destruídos numa taxa de 95%. O processo foi mantido por 6h sem qualquer perda da atividade fotocatalítica. Após este período, a amostra foi novamente analisada e obteve-se 87260 ppm de TOC. Este resultado mostra que 19840 ppm de TOC (redução de 18,5%) foram destruídos no processo fotocatalítico. Este experimento demonstrou que o processo pode ser aplicado em saídas de torres de "air stripping". Os cromatogramas obtidos antes e depois da degradação fotocatalítica, para o resíduo aquoso utilizando-se dois reatores em série, são mostrados na figura 3.23.

2-) resíduo orgânico, constituído principalmente de álcoois e cetonas. Uma vazão de 200 mL.min^{-1} foi utilizada para volatilizar os compostos contidos no resíduo. O borbulhamento na superfície do líquido produziu uma atmosfera altamente contaminada, onde a taxa de degradação obtida foi de apenas 15%. Entretanto, quando o arraste foi realizado sem contato com o líquido, obteve-se uma atmosfera 94% menos concentrada. Neste caso, a porcentagem de degradação foi de 60%. O processo foi mantido por um período de 5h e não observou-se perda da atividade fotocatalítica. Os resultados demonstraram que a taxa de degradação é uma função da vazão do gás de arraste, e desta forma, pode ser controlada a fim de se obter altas taxas de degradação.

C-R7A CHROMATOPAC CH-1 REPORT No. =3 DATA=2: RES2. C00 95/08/01 12:12:40

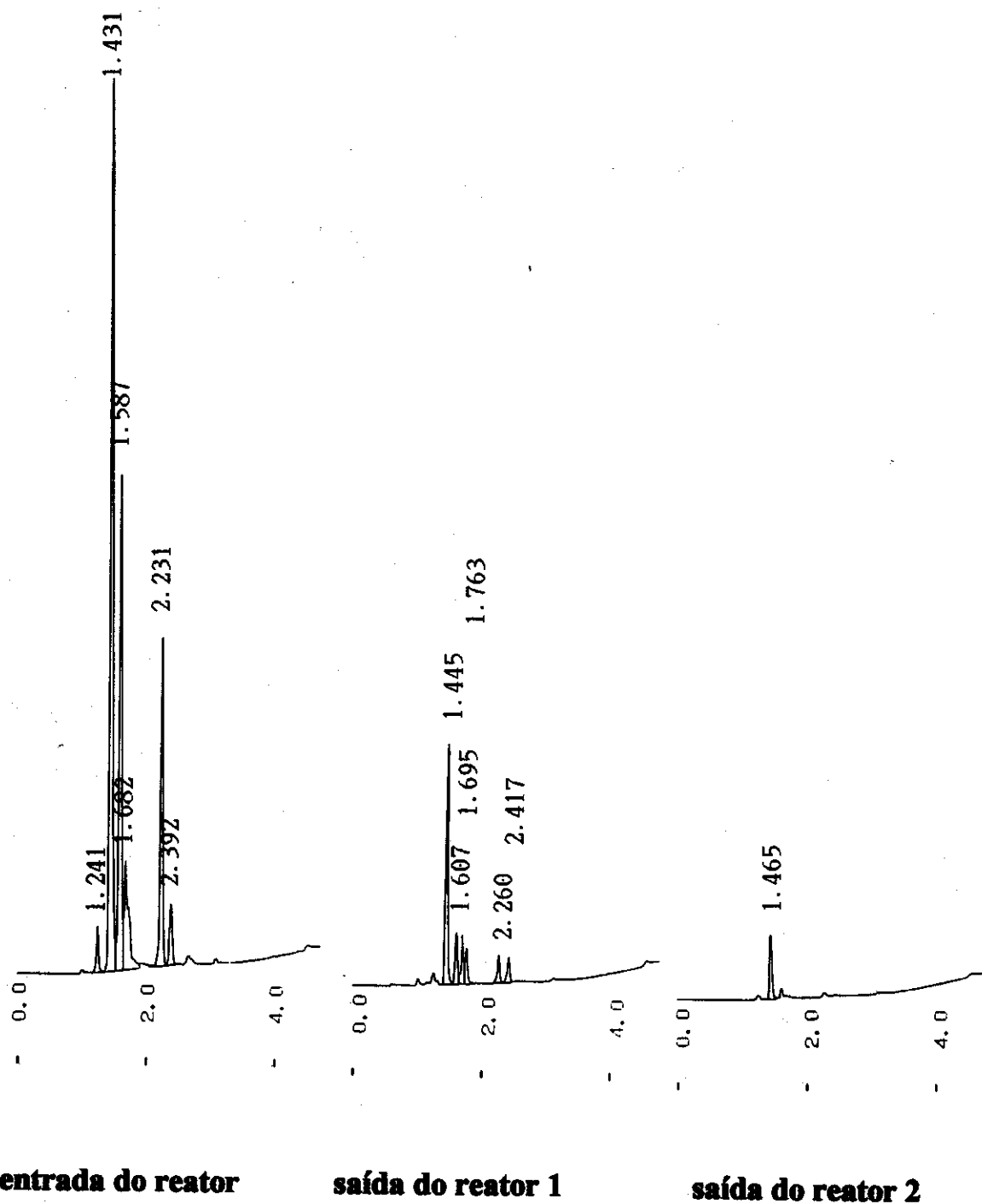


Figura 3.23- Cromatogramas obtidos durante a degradação fotocatalítica do resíduo aquoso utilizando-se dois reatores em série. Lâmpada luz negra, $Q = 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e 21% de O_2 .

III.11-Tratamento combinado $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$

Ozônio é um agente oxidante muito poderoso ($E^\circ = 2,07\text{V}$, a 25°C contra NHE) que reage com inúmeros compostos orgânicos. A oxidação de poluentes orgânicos via ozônio pode ocorrer de maneira direta e indireta. Diretamente, a molécula de ozônio reage com compostos orgânicos via reações de cicloadição ou reações eletrofilicas. Ozônio molecular é altamente seletivo e proporciona reações relativamente lentas, o que pode levar à formação de uma variedade de espécies intermediárias. Indiretamente, o ozônio pode reagir via radicais ($\text{HO}_2^\cdot$ e $^\cdot\text{OH}$) formados pela sua decomposição. Embora seja difícil estabelecer exatamente qual dos dois caminhos predomina, acredita-se que a oxidação via radicais tenha um papel determinante nestes processos. O radical hidroxila, gerado na decomposição de O_3 , é um oxidante poderoso, não seletivo, que reage muito mais rapidamente com os compostos orgânicos, tornando o processo mais efetivo (Huang et alii, 1993). O emprego do ozônio no tratamento de águas deve-se principalmente aos seus efeitos bactericida e virucida. O ozônio também tem sido empregado na remoção de compostos orgânicos indesejáveis presentes na água. Atualmente, a ozonização tem sido empregada no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose, têxtil, petroquímica e também no tratamento de esgoto sanitário. Vários trabalhos têm revisado a aplicabilidade deste processo (Grassi e Jardim, 1993).

A geração de radicais hidroxila a partir das moléculas de ozônio pode ser acelerada pela combinação dos métodos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. O uso destes processos para o tratamento de águas, bem como de efluentes, foi recentemente revisado por Masten e Davis (1994). O espectro de absorção do ozônio compreende a faixa de 220-320 nm (Baird, 1995), e como comentado no Capítulo I, a fotodecomposição de O_3 nestes comprimentos de onda, gera radicais $^\cdot\text{OH}$. Além disso, tem sido observado que a fotólise de O_3 dissolvido em água leva à produção de H_2O_2 , cuja decomposição gera $^\cdot\text{OH}$ (eq III.35 e 36), resultando em uma série de reações em cadeia que levam à oxidação de diversas classes de compostos orgânicos.



Devido a concentração de ozônio gerada a partir de oxigênio puro ou ar ser muito baixa, o maior problema no desenvolvimento deste processo é a eficiência da transferência de massa para a fase líquida. Outro problema que pode diminuir a eficiência da remoção de contaminantes é a presença de sequestradores de radicais livres, tais como carbonatos e bicarbonatos (Legrini et alii, 1993). Recentemente, o processo O_3/UV têm sido empregado na destruição de VOCs em fase gasosa (Hayashi et alii, 1993). É esperado que em fase gasosa o processo seja mais eficiente, uma vez que sequestradores de radicais livres não estão presentes e os problemas de transferência de massa são minimizados.

A combinação do processo fotocatalítico com O_3 foi investigado recentemente. Tanaka e colaboradores (1992) estudaram o efeito do processo fotocatalítico de soluções contendo produtos de agricultura (fenitrothion, asulam, DEP) após pré-tratamento por ozonização, e observaram que a completa mineralização é obtida mais rapidamente, provavelmente devido à formação de substâncias mais facilmente degradadas fotocataliticamente.

Neste trabalho, como já citado anteriormente, observou-se uma perda na atividade fotocatalítica durante os experimentos de fotodegradação de tolueno. Esta desativação pode estar relacionada a adsorção de sub-produtos na superfície do catalisador que não são facilmente fotodegradados. Com o objetivo de solucionar este problema, testou-se a combinação do tratamento fotocatalítico com O_3 . Um fluxo de ozônio, gerado *in situ* a partir de ar, foi introduzido no reator em conjunto com o composto orgânico. Como pode ser visto na figura 3.24, a presença de O_3 inibiu o processo de desativação fotocatalítica, sendo que após 240 min de irradiação observou-se 72,3% de degradação. Pode-se também observar que a presença de ozônio também aumentou a taxa de degradação de tolueno na concentração de 17 ppmv, porém em menor proporção, passando de aproximadamente 45 para 72%.

A fotodegradação de piridina também foi investigada na presença de $TiO_2/O_3/UV$, uma vez que a porcentagem de degradação no processo fotocatalítico foi de apenas 15,8%. Os resultados obtidos, mostrados na figura 3.25, foram bastante semelhantes aos obtidos para tolueno, sendo que no processo combinado ($TiO_2/O_3/UV$) atingiu-se 67,5% de decomposição de piridina. Este aumento na taxa de degradação provavelmente está

associado ao maior número de radicais hidroxila presentes na superfície do catalisador. É interessante notar que a adição de ozônio não proporcionou um aumento significativo na taxa de degradação para piridina na concentração de 20 ppmv.

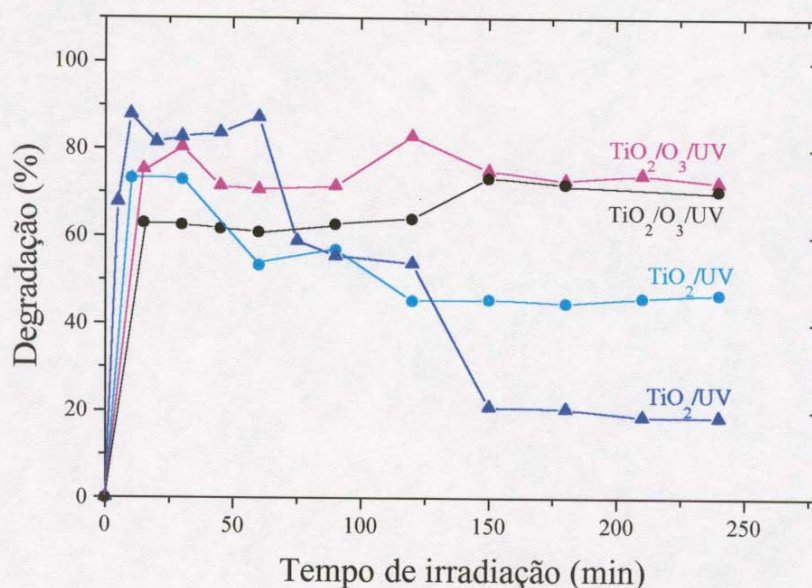


Figura 3.24- Tratamento fotocatalítico combinado com O₃ para degradação de tolueno:

▲ 506 ppmv e ● 17 ppmv. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa, 21% de O₂ ou $[\text{O}_3]_{\text{entrada no reator}} = 1005 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$.

A figura 3.26 mostra a decomposição de tolueno e piridina frente aos quatro tipos de tratamento. Não observou-se diferenças na porcentagem de degradação no tratamento com O₃, tanto na presença como na ausência de radiação UV. Para tolueno a degradação foi de aproximadamente 11% e para piridina de 16%. Neste caso, a iluminação da mistura composto/O₃ não proporcionou um aumento na taxa de degradação, uma vez que a lâmpada luz negra utilizada emite entre 300 e 425 nm, com intensidade luminosa máxima em 365 nm e O₃, tanto em fase gasosa como em solução, absorve radiação ultravioleta na faixa de 220 a 320 nm, com um máximo em 254 nm, para posterior geração de radicais

hidroxila (Legrini et alii, 1993). A combinação $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ foi a que proporcionou a maior taxa de degradação, atingindo 72,3% para tolueno e 67,5% para piridina.

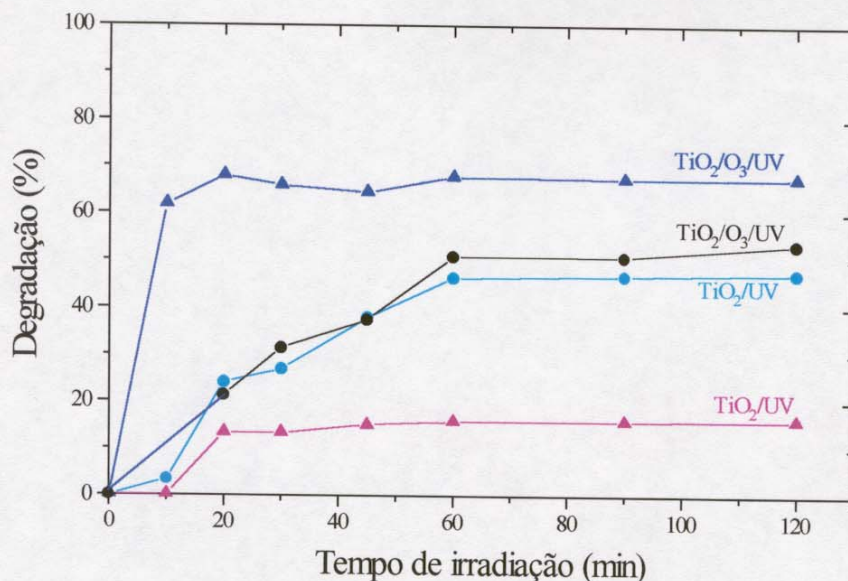


Figura 3.25- Tratamento fotocatalítico combinado com O_3 para degradação de piridina: $\blacktriangle$ 620 ppmv e $\bullet$ 20 ppmv. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa, 21% de O_2 ou $[\text{O}_3]_{\text{entrada no reator}} = 1005 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$.

A toxicidade de ozônio é principalmente observada sobre a via respiratória e membranas da mucosa devido sua alta capacidade oxidante. Devido a essa alta toxicidade, a completa decomposição do O_3 durante o processo é necessária para evitar problemas de poluição. A decomposição catalítica e fotocatalítica de O_3 sobre TiO_2 tem sido investigada por Ohtani e colaboradores (1992). Eles observaram um decréscimo de 25% na concentração de O_3 quando na presença de TiO_2 (P25, Degussa) e no escuro. Este resultado comprova a decomposição catalítica do O_3 via TiO_2 . Na ausência de TiO_2 , irradiação em comprimentos de onda $> 200 \text{ nm}$ induziu a fotólise direta de O_3 . Entretanto, em comprimentos de onda $> 290 \text{ nm}$ a fotodecomposição de O_3 tornou-se negligenciável.

Entretanto, como TiO_2 absorve em comprimento de onda $> 350 \text{ nm}$, proporcionou a decomposição fotocatalítica de O_3 .

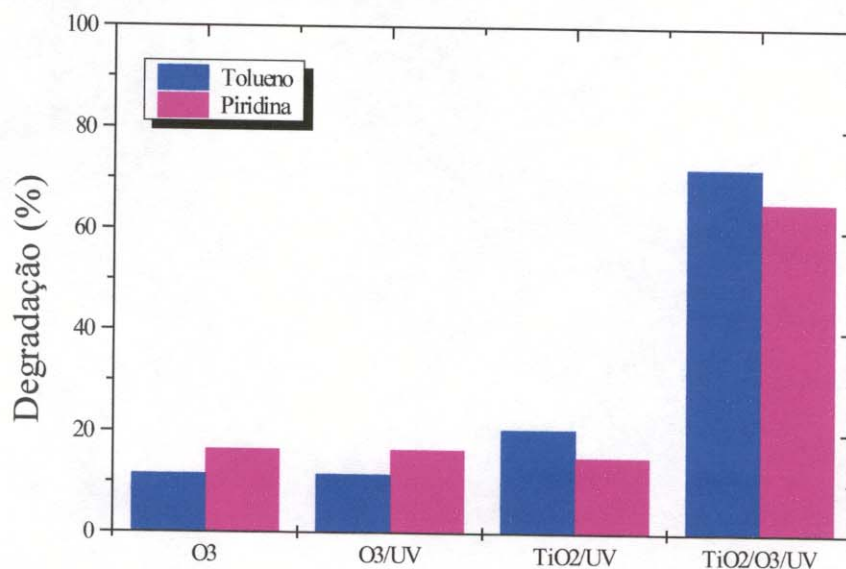


Figura 3.26- Decomposição de tolueno (506 ppmv) e piridina (620 ppmv) frente a diferentes tipos de oxidantes. Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e $[\text{O}_3]_{\text{entrada do reator}} = 1005 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$.

Neste estudo, durante a fotodegradação de tolueno, ozônio foi quantificado na entrada e saída do reator. Como mostrado na tabela III.9, ozônio sofreu decomposição catalítica por TiO_2 na ausência de iluminação UV de 55,8%. Experimentos feitos na ausência de catalisador e sob iluminação UV em comprimentos de onda $> 290 \text{ nm}$ não proporcionaram a decomposição do ozônio, uma vez que este absorve em 254 nm . Já quando da presença de TiO_2 e radiação UV a decomposição foi de 95,6%. Desta forma a combinação $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ proporcionou a destruição necessária de ozônio, sendo portanto a adição de O_3 aplicável ao tratamento de atmosferas reais.

Tabela III.9- Decomposição de O_3 na presença e ausência de TiO_2 e radiação UV.

Lâmpada luz negra, $Q = 200 \text{ mL.min}^{-1}$, 23% de umidade relativa e $[O_3]_{\text{entrada do reator}} = 1005 \text{ mg.min}^{-1}$.

	Decomposição de O_3 (%)	
	escuro	> 290 nm
sem TiO_2	0	0
com TiO_2	55,8	95,6

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

IV- CONCLUSÃO

O processo fotocatalítico, utilizando TiO_2/UV , mostrou-se bastante eficiente na degradação de várias classes de compostos orgânicos, incluindo álcoois, cetonas, alcanos e alcenos clorados, acetal e éter, nas seguintes condições experimentais: vazão de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 23% de umidade relativa, 21% de O_2 e composto orgânico na faixa de concentração de 400-600 ppmv. Com exceção de isopropilbenzeno, metil clorofórmio e piridina, foram obtidas altas taxas de degradação para a maioria dos VOCs testados, que variaram de 66 a 99%. Tetracloreto de carbono não foi passível de fotodegradação, embora a adição de álcool tenha favorecido o processo. Nestas condições, não foram detectados sub-produtos da reação de fotodegradação, através das análises de GC-FID e GC/MS, para todos os VOCs testados, o que comprova a eficiência do processo. A determinação de CO_2 e íons cloreto na saída do reator tem importância fundamental na comprovação da mineralização do TCE.

Experimentos demonstraram que para a maioria dos VOCs testados, não há qualquer perda da eficiência fotocatalítica com o tempo de irradiação. A fotodegradação de TCE foi acompanhada por um período superior a 50 h e a taxa de degradação de ~100% se manteve inalterada. Entretanto, durante a fotodegradação de tolueno, observou-se uma perda da atividade fotocatalítica bastante acentuada após 60 minutos de operação contínua. Para recuperação da atividade fotocatalítica, a superfície do catalisador foi umedecida com peróxido de hidrogênio e iluminada por 1h. Este processo proporcionou a total regeneração da superfície fotocatalítica.

A influência de alguns parâmetros na fotodegradação de TCE, tais como concentração de vapor de água, presença de oxigênio, concentração do composto orgânico e vazão de alimentação, foi investigada com o intuito de otimizar o processo fotocatalítico. Os resultados demonstraram que a umidade relativa do sistema tem pouca influência sob a taxa de degradação, porém as reduções da concentração de entrada do composto e da vazão de alimentação proporcionaram maiores taxas de degradação. A configuração do reator mostrou-se bastante eficaz na fotodegradação de TCE, podendo sofrer grandes variações na carga de alimentação, sem qualquer prejuízo da taxa de

degradação (99%). Este dado é importante quando da aplicação deste processo de tratamento a uma atmosfera contaminada real. Os parâmetros que influenciam as degradações de tolueno e piridina também foram investigados em detalhes devido às baixas taxas de degradação obtidas, e os resultados demonstraram que nas condições otimizadas de concentração de entrada do composto e vazão de alimentação, é possível se obter altas taxas de degradação. Estes resultados indicam que as diferentes classes de compostos orgânicos necessitam de condições específicas de tratamento, e que estas devem ser otimizadas para cada tipo de resíduo.

Cálculos realizados para a fotodegradação de TCE comprovaram que não há limitação de transferência de massa nas condições experimentais utilizadas e que portanto as informações cinéticas obtidas neste sistema são reais. A utilização de reatores em série proporcionou maiores taxas de degradação para os compostos tetracloretileno, clorofórmio e metil clorofórmio. Portanto, a construção de plantas de tratamento com vários reatores em série garantiria a destruição completa destes compostos orgânicos. O processo fotocatalítico foi também testado frente a misturas de compostos e efluentes reais, e altas taxas de degradação, sem qualquer perda da atividade fotocatalítica, foram obtidas para ambos os casos. Estes resultados mostraram que a aplicação do processo fotocatalítico na descontaminação de atmosferas é bastante viável, embora haja a necessidade de avaliação dos custos de instalação e operação.

O tratamento combinado $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ proporcionou a manutenção da taxa de degradação (72,3%) de tolueno, evitando assim o processo de desativação do catalisador. Já a fotodegradação de piridina na presença do método combinado atingiu 67,5%. Estes resultados indicam que em alguns casos, a utilização de tratamentos combinados é uma alternativa para atingir-se maiores taxas de degradação do composto orgânico.

A oxidação fotocatalítica em fase gasosa possui um grande potencial para aplicação na remediação de solos e águas contaminadas, tratamento de chaminés de processos industriais e tratamento de atmosferas fechadas. Solos contaminados podem ser tratados por extração à vapor seguida por tratamento do fluxo de ar com oxidação fotocatalítica. O mesmo princípio aplica-se à descontaminação de águas. A escolha da fase em que a descontaminação fotocatalítica é feita depende dos custos do processo.

Tem sido recentemente calculado (Lichtin e Avudaithai, 1994) que o custo para descontaminação de TCE em um efluente aquoso pela combinação de "air stripping" e oxidação fotocatalítica em fase gasosa é significativamente menor que o custo do tratamento direto da água por qualquer método de oxidação avançado.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados (1995) "*Anuário da Indústria Química Brasileira*", ano 22, São Paulo.
- Ahmed S. e Ollis D. F. (1984) Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane. *Sol. Energy*, **32**: 597-601.
- Alberici R. M. (1992) Fotodegradação de fenol e fenóis clorados catalisada por dióxido de titânio. Tese de mestrado, Instituto de Química - UNICAMP.
- Alberici R. M., Nogueira R. F. P. e Jardim W. F. (1995) Energia solar no combate à poluição. *Ciência Hoje*, suplemento 19 (110): 4-7.
- Al-Ekabi H. e Serpone N. (1988) Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on glass matrix. *J. Phys. Chem.*, **92**: 5726-5731.
- Allen C. C. e Blaney B. L. (1985) Techniques for treating hazardous wastes to remove volatile organic constituents. *JAPCA*, **35**: 841-848.
- Allen D. T., Bakshani N. e Rosselot K. S. (1992) "*Pollution prevention: homework and desing problems for engineering curricula*", American Institute of Chemical Engineers, California.
- Alm A. L. (1991) The clean air act. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 383.
- Altshuller A. P. (1993) PANs in the atmosphere. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**: 1221-1230.
- Anpo M., Chiba K., Tomonari M., Coluccia S., Che M. e Fox M. A. (1991) Photocatalysis on native and platinum-loaded TiO_2 and ZnO catalysts - origin of different reactivities on wet and dry metal oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**: 543-551.
- Armor J. N. (1992) Environmental catalysis. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**: 221-256.
- ASTM (1983) Standard practice for sampling atmospheres to collect organic compound vapors (activated charcoal tube adsorption method), D 3686-84.
- Baird C. (1995) "*Environmental Chemistry*", W. H. Freeman and Company, New York.

- Barreto R. D., Gray K. A. e Anders K (1995) Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether in TiO₂ slurries: a proposed reaction scheme. *Water Res.*, **29**: 1243-1248.
- Bickley R. I. e Stone F. S. (1974) Photo-adsorption and photo-catalysis on titanium dioxide surfaces. *J. Catal.*, **31**: 194-204.
- Bird R. B., Stewart W. E. e Lightfoot E. N. (1960) "*Transport phenomena*", Wiley, New York.
- Calvert J. G. e Pitts J. N. Jr. (1966) "*Photochemistry*", John Willey, New York.
- C&EN (1996) **January 15**: 23-24.
- CETESB (1993) "*Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 1992*", São Paulo.
- Chan C-C., Ozkaynak H., Spengler J. D. e Sheldon L. (1991) Driver exposure to volatile organic compounds, CO, ozone, and NO₂ under different driving conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 964-972.
- Chen-Yung H., Chung-Li L. e Ollis D. F. (1983) Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *J. Catal.*, **82**: 418-423.
- Choi W. e Hoffmann M. R. (1995) Photoreductive mechanism of CCl₄ degradation on TiO₂ particles and effects of electron donor. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 1646-1654.
- Choi W. e Hoffmann M. R. (1996) Kinetics and mechanism of CCl₄ photoreductive degradation on TiO₂: the role of trichloromethyl radical and dichlorocarbene. *J. Phys. Chem.*, **100**: 2161-2169.
- Clausen III C. A. e Mattson G. (1978) "*Principles of industrial chemistry*", John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Clemings R. (1994) Air pollution in "*The 1994 Information Please Environmental Almanac compiled by World Resources Institute*", Houghton Mifflin Company, New York, p. 105-116.
- Cloud R. (1995) Putting the heat on VOCs. *Poll. Eng.*, **27**: 28-31.

- Colbeck I. e Farman F. C. (1992) Chemistry and pollution of the stratosphere in "Pollution: Causes, effects, and control", 2nd ed. Harrison R. M. (eds.); The Royal Society of Chemistry, p. 181-201.
- Cortese A. D. (1990) Clearing the air. *Environ. Sci. Technol.*, **24**: 442-448.
- "CRC- Handbook of Chemistry and Physics" (1990) 70th ed. CRC Press Inc., Florida.
- "Dangerous Properties of Industrial Materials" (1979) Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Cussler E. L. (1984) "Diffusion mass transfer in fluid systems", Cambridge University Press, New York.
- Dempsey C. R. e Oppelt E. T. (1993) Incineration of hazardous waste: A critical review update. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**: 25-73.
- De Paoli M. A. e Jorge R. A. (1980) Uma experiência de cinética fotoquímica para o aluno de graduação: a fotobromação do ácido cinâmico. *Química Nova, Janeiro*: 34-41.
- Dibble L. A. e Raupp G. B. (1990) Kinetics of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide. *Catal. Lett.*, **4**: 345-354.
- Dibble L. A. e Raupp G. B. (1992) Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 492-495.
- Draper R. B. e Fox M. A. (1990) Titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in aqueous suspensions of TiO₂ powder. *Langmuir*, **6**: 1396-1402.
- Dyksen J.E. e Hess III A. F. (1982) Alternatives for controlling organics in groundwater supplies. *J. Am. Water Works Assoc.*, **August**: 394-403.
- "Environmental Health Criteria 7- Photochemical oxidants" (1978). World Health Organization, Geneva.
- Finlayson-Pitts B. J. e Pitts J. N. Jr. (1993) Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation: scientific and regulatory implications. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**: 1091-1099.

- Fishman J. (1991) The global consequences of increasing tropospheric ozone concentrations. *Chemosphere*, **22**: 685-695.
- Folha de São Paulo (1994) Usinas de lixo - Ambientalistas apontam risco de câncer. *Folha de São Paulo*, 20/06/94.
- Formosinho S. J. (1982) "*Fundamentos de cinética química*", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P. e Teichner S. J. (1971) Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins. *CHEMTECH*, **1**: 680-686.
- Foust A. S., Wenzel L. A., Clump, C. W., Maus L. e Andersen L. B. (1982) "*Princípio das operações unitárias*", 2nd ed., Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro.
- Fox M. A. e Dulay M. T. (1993) Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, **93**: 341-357.
- Fu X., Zeltner W. A. e Anderson M. A. (1995) The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**: 209-224.
- Gerischer H. e Heller A. (1991) The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *J. Phys. Chem.*, **95**: 5261-5267.
- Grassi M. T. e Jardim W. F. (1993) Ozonização de águas: aspectos químicos e toxicológicos. *Revista DAE-Sabesp*, **173 (set/out)**: 1-6.
- Grosjean D., Miguel A. H. e Tavares T. M. (1990) Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls. *Atmos. Environ.*, **24B**: 101-106.
- Harrison R. M. (1992) Chemistry of the troposphere in "*Pollution: Causes, effects, and control*", 2nd ed. Harrison R. M. (eds.); The Royal Society of Chemistry, p. 157-181.
- Hayashi J.-I., Ikeda J., Kusakabe K. e Morooka S. (1993) Decomposition rate of volatile organochlorines by ozone and utilization efficiency of ozone with ultraviolet radiation in a bubble-column contactor. *Water Res.*, **27**: 1091-1097.
- Herrmann J. M., Guillard C. e Pichat, P. (1993) Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal. Today*, **17**: 7-20.
- Hileman B. (1989) Global warming. *C&EN*, **March 13**: 25-44.

- Hill C. G. Jr (1977) *"An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design"*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Hodges L. (1977) *"Environmental pollution"*, 2nd ed. Holt, Rinehart and Winston, New York.
- Hodgson A. T., Daisey J. M. e Grot R. A. (1991) Sources and source strengths of volatile organic compounds in a new office building. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**: 1461-1468.
- Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. e Bahnemann D. W. (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, **95**: 69-96.
- Hsiao C-Y., Lee C-L. e Ollis D. F. (1983) Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3), and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst. *J. Catal.*, **82**: 418-423.
- Huang C. P., Dong C. e Tang Z. (1993) Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.*, **13**: 361-377.
- Ibusuki T. e Takeuchi K. (1986) Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O_2 , NO_2 or H_2O at ambient temperature. *Atmos. Environ.*, **20**: 1711-1715.
- Ibusuki T. e Takeuchi K. (1994) Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis. *J. Mol. Catal.*, **88**: 93-102.
- Jacoby W. A., Nimlos M. R. e Blake D. M. (1994) Products, intermediates, mass balances, and reaction pathways for the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 1661-1668.
- Jacoby W. A., Blake D. M., Noble R. D. e Koval C. A. (1995) Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis. *J. Catal.*, **157**: 87-96.
- Japar S. M., Wallington T. J., Rudy S. J. e Chang T. Y. (1991) Ozone-forming potential of a series of oxygenated organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 415-420.
- Jardim W. F., Guimarães J. R. e Allen H. E. (1991) Flow injection conductometry of dissolved inorganic carbon. *Ciência e Cultura*, **43**: 454-456.
- Jardim W. F., Alberici R. M., Takiyama M. M. K. e Huang C. P. (1994) Gas-phase photocatalytic destruction of trichloroethylene (TCE) using UV/ TiO_2 . *Proceedings*

- of the Twenty-Sixth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, University of Delaware, Newark, DE, EUA.
- Jones D. G. (1971) "*Introdução à tecnologia química*", Trad. Julio Buschinelli. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo.
- Karmakar S. e Greene H. L. (1995) An investigation of CFC12 (CCl_2F_2) decomposition on TiO_2 catalyst. *J. Catal.*, **151**: 394-406.
- Katari V. S., Vatauvuk W. M. e Wehe A. H. (1987) Incineration techniques for control of volatile organic compound emissions. *JAPCA*, **37**: 91-100.
- Kelly T. J., Mukund R., Spicer C. W., Pollack A. J. (1994) Concentrations and transformations of hazardous air pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 378-387A.
- Kosusko M. e Nunez C. M. (1990) Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**: 254-259.
- Kutsuna S., Ebihara Y., Nakamura K. e Ibusuki T. (1993) Heterogeneous photochemical reactions between volatile chlorinated hydrocarbons (trichloroethene and tetrachloroethene) and titanium dioxide. *Atmos. Environ.*, **27A**: 599-604.
- Laidler K. J. (1966) "*Reaction Kinetic*", Vol.1. Pergamon Press Ltda, Great Britain.
- Legrini O., Oliveros E. e Braun A. M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, **93**: 671-698.
- Levenspiel O. (1966) "*Chemical reaction engineering an introduction to the design of chemical reactors*", 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Lichtin N. N., Dong J. e Vijayakumar K. M. (1992) Photopromoted TiO_2 -catalyzed oxidative decomposition of organic pollutants in water and in the vapor phase. *Water Poll. Res. J. Can.*, **27**: 203-210.
- Lichtin N. N. e Avudaithai M. (1994) Comparison of TiO_2 -photocatalyzed autoxidation of organic compounds supplied as vapor and in water. *Abstract of papers, Tenth International Conference on Photochemical conversion and Storage of Solar Energy*, Interlaken, Switzerland.
- Linsebigler A. L., Lu G. e Yates J. T. Jr. (1995) Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, **95**: 735-758.

- Low G. K. C., McEvoy S. R. e Matthews R. W. (1991) Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 460-467.
- Lu G., Linsebigler A. L e Yates J. T. Jr. (1995a) Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110): A mechanism not involving H₂O. *J. Phys. Chem.*, **99**: 7626-7631.
- Lu G., Linsebigler A. L e Yates J. T. Jr. (1995b) The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO₂ (110) surface. *J. Chem. Phys.*, **102** (11): 4657-4662.
- Madronich S. e Gruijl F. R. (1993) Skin cancer and UV radiation. *Nature*, **366**: 23.
- Maillard-Dupuy C., Guillard C., Courbon H. e Pichat P. (1994) Kinetics and products of the TiO₂ photocatalytic degradation of pyridine in water. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 2176-2183.
- Masten S. J. e Davis S. H. R. (1994) The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 180-185A.
- Matthews R. W. (1987a) Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, **91**: 3328-3333.
- Matthews R. W. (1987b) Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Sol. Energy*, **38**: 405-413.
- Matthews R. W. (1990) Purification of water with near-UV illuminated-suspensions of titanium dioxide. *Water Res.*, **24**: 653-660.
- Matthews R. W. (1991a) Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds in "Photochemical conversion and storage of solar energy", Pelizzetti E. e Schiavello M. (eds.); Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 427-449.
- Matthews R. W. (1991b) Photooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Water Res.*, **25**: 1169-1176.
- Matthews R. W. e McEvoy S. R. (1992) A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **66**: 355-366.
- McCarty P. L. e Smith D. P. (1986) Anaerobic wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **20**: 1200-1206.

- Mihelcic J. R., Bailod C. R., Crittenden J. C. e Rogers T. N. (1993) Estimation of VOC emissions from wastewater facilities by volatilization and stripping. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**: 97-105.
- Mills A., Davies R. H. e Worsley, D. (1993) Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **22**: 417-425.
- Miguel A. H. (1991) Environmental pollution research in south america. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 590-594.
- Miguel A. H. e Andrade J. B. (1990) Catalyst and noncatalyst exhaust aldehydes emissions from brazilian ethanol-fueled vehicles. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1** (3): 124-127.
- Miguel A. H., Aquino F. R. Neto, Cardoso J. N., Vasconcellos P. C., Pereira A. S. e Marquez K. S. G. (1995) Characterization of indoor air quality in the cities of São Paulo and Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 338-345.
- Moore J. W. e Moore E. A. (1976) "*Environmental Chemistry*", Academic Press, INC., New York.
- "National Geographic Society" (1995), O Estado de São Paulo, São Paulo.
- Nimlos M. R., Jacoby W. A., Blake D. M. e Milne T. A. (1993) Direct mass spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes. 2. Gas-phase photocatalytic oxidation of trichloroethylene over TiO_2 : products and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 732-740.
- Nogueira R. P. F. (1995) Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO_2 e luz solar. Tese de doutorado. Instituto de Química - UNICAMP.
- Obee T. N. e Brown R. T. (1995) TiO_2 photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 1223-1231.
- Ohtani B., Zhang S-W., Nishimoto S-I. e Kagiya T. (1992) Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium (IV) oxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**: 1049-1053.

- Olie K., Vermeulen P. L., Hutzinger O. (1977) Chlorodibenzo-*p*-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 6: 455.
- Ollis D. F. (1985) Contaminant degradation in water: Heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 480-484.
- Ollis D. F., Pelizzetti E. e Serpone N. (1989) Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in *"Photocatalysis: Fundamentals and Applications"*. Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York, p. 604-637.
- Ollis D. F., Pelizzetti E. e Serpone, N. (1991) Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1522-1529.
- Passant N. R., Richardson S. J., Swannell R. P. J., Gibson N., Woodfield M. J., van der Lugt J. P., Wolsink J. H. e Hesselink P. G. M. (1993) Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from the food and drink industries of the European Community. *Atmos. Environ.*, 27A: 2555-2566.
- Peral J. e Ollis D. F. (1992) Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation. *J. Catal.*, 136: 554-565.
- Phillips L. A. e Raupp G. B. (1992) Infrared spectroscopic investigation of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene. *J. Mol. Catal.*, 77: 297-311.
- Pontin J. A. e Massaro S. (1993) *"O que é poluição química"*, editora brasiliense, São Paulo.
- Pruden A. L. e Ollis D. F. (1983a) Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.*, 83: 404-417.
- Pruden A. L. e Ollis D. F. (1983b) Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 628-631.

- Raiswell R. W., Brimblecombe P., Dent D. L. e Liss P. S. (1991) "*Environmental Chemistry - The Earth-Air-Water Factory*", Edward Arnold, London.
- Raupp G. B. e Junio C. T. (1993) Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics. *Appl. Surf. Sci.*, **72**: 321-327.
- Rittmann B. E. (1987) Aerobic biological treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 128-136.
- Ronen Z., Horvath-Gordon M. e Bollag J-M. (1994) Biological and chemical mineralization of pyridine. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**: 21-26.
- Ruddy E. N. e Carroll L. A. (1993) Select the best VOC control strategy. *Chem. Eng. Prog.*, **july**: 28-35.
- Sampath S., Uchida H. e Yoneyama H. (1994) Photocatalytic degradation of gaseous pyridine over zeolite-supported titanium dioxide. *J. Catal.*, **149**: 189-194.
- Sauer M. L. e Ollis D. F. (1994) Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor. *J. Catal.*, **149**: 81-91.
- Schaumburg F. D. (1990) Banning trichloroethylene: responsible reaction or overkill? *Environ. Sci. Technol.*, **24**: 17-22.
- Schurath U. (1992) Photochemistry of atmospheric trace gases. *Ber Bunsen. Phys. Chem.*, **96**: 381-385.
- Schwitzgebel J., Ekerdt J. G., Gerischer H. e Heller A. (1995) Role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO_2 -photocatalyzed air oxidation reactions. *J. Phys. Chem.*, **99**: 5633-5638.
- Sclafani A., Palmisano L. e Schiavello M. (1992) N_2 photoreduction and phenol and nitrophenols isomers photooxidation as examples of heterogeneous photocatalytic reactions. *Res. Chem. Intermed.*, **18**: 211-226.
- Shah J. J. e Singh H. B. (1988) Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air. A national VOCs data base. *Environ. Sci. Technol.*, **22**: 1381-1388.
- Serpone N., Borgarello E., Harris R., Cahill P. e Borgarello M. (1986) Photocatalysis over TiO_2 supported on a glass substrate. *Sol. Energy Mater.*, **14**: 121-127.
- Serpone N. (1995) Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **38**: 369-379.

- Sigsby J. E. Jr, Tejada S., Ray W., Lang J. M. e Ducan J. W. (1987) Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars. *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 466-475.
- Sitkiewitz S. e Heller A. (1996) Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO₂ thin films attached to glass. *New J. Chem.*, **20**: 233-241.
- Spiro T. G. e Stigliani W. M. (1980) "*Environmental science in perspective*", State University of New York Press, Albany.
- Soria J., Conesa J. C., Augugliaro V., Palmisano L. e Sclafani A. (1991) Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions. *J. Phys. Chem.*, **95**: 274-282.
- Stafford U., Gray K. A., Kamat P. V. e Varma A. (1993) An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface. *Chem. Phys. Lett.*, **205** (1): 55-61.
- Stafford U., Gray K. A. e Kamat P. V. (1994) Radiolytic and TiO₂-assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. *J. Phys. Chem.*, **98**: 6343-6351.
- Suzuki K., Satoh S. e Yoshida T. (1991) Photocatalytic deodorization on titania-coated honeycomb ceramics. *Denki Kagaku*, **59**: 521-523.
- Tanaka K., Abe K, Sheng C. Y. e Hisanaga, T. (1992) Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 2534-2536.
- Tanner R. L., Miguel A. H., Andrade J. B., Gaffney J. S. e Streit G. E. (1988) Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. *Environ. Sci. Technol.*, **22**: 1026-1034.
- Taylor J. S. (1990) DNA, sunlight, and skin cancer. *J. Chem. Educ.*, **67**: 835-841.
- "*The Merck Index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*" (1989), eleventh edition, Merck & Co., INC, New Jersey.
- Thomson V. E., Jones A., Haemisegger E. e Steigerwald B. (1985) The air toxics problem in the United States: an analysis of cancer risks posed by selected air pollutants. *JAPCA*, **35**: 535-540.

- Turch C. S. e Ollis D. F. (1988) Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. *J. Phys. Chem.*, **92**: 6852-6853.
- Turch C. S. e Ollis D. F. (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, **122**: 178-192.
- Turk A., Turk J. e Wittes J. T. (1972) "*Ecology Pollution Environment*", W. B. Saunders company, Philadelphia.
- Turk J. (1985) "*Introduction to environmental studies*", 2nd ed. CBS College Publishing, New York.
- van der Vaart D. R., Vatvuk W. M. e Wehe A. H. (1991) Thermal and catalytic incinerators for the control of VOCs. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**: 92-98.
- Vasconcellos P. C. e Miguel A. H. (1993) Poluição do ar em ambientes internos: medições simultâneas de carbono total e fuligem em aerossóis. *Livro de resumos, 16th Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu, MG, Brasil.
- Vesilind P. A. (1979) "*Environmental pollution and control*", 7th ed. Amir Arbor Science, Michigan.
- Waki K., Wang L., Nohara K. e Hidaka H. (1995) Photocatalyzed mineralization of nitrogen-containing compounds at $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ interfaces. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **95**: 53-59.
- Wang K-M. e Mariñas B. J. (1992) Development of gas-phase photocatalytic process for the control of VOC emissions from air-stripping towers. *Abstract of papers, The First International Conference on TiO_2 photocatalytic purification and treatment of water and air*, London, Ontario, Canada.
- Wilkinson C. F. (1987) Being more realistic about chemical carcinogenesis. *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 843-847.
- Wolf K. A., Yazdani A. e Yates P. (1991) Chlorinated solvents: will the alternative be safer? *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**: 1055-1061.
- Wong J. C. S., Linsebigler A., Lu G. Fan J. e Yates J. T. Jr. (1995) Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110) Single crystal and powdered TiO_2 surfaces. *J. Phys. Chem.*, **99**: 335-344.

- Yamazaki-Nishida S., Nagano K. J., Phillips L. A., Cervera-March S. e Anderson M. A. (1993) Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **70**: 95-99.
- Zeltner W. A., Hill C. G. Jr e Anderson M. A. (1993) Supported titania for photodegradation. *CHEMTECH*, may: 21-28.
- Zhang Y., Crittenden J. C., Hand D. W. e Perram D. L (1994) Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 435-442.