



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química - FEQ

LARISSA ALBUQUERQUE SILVA SALDANHA

Degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea associada com ozônio ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$): Avaliação de diferentes percentuais de recobrimento catalítico em um reator em fase gasosa

Ethylbenzene degradation by heterogeneous photocatalysis associated with ozone ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$): Evaluation of different catalytic coating area percentages in a gas-phase reactor

CAMPINAS

2020

LARISSA ALBUQUERQUE SILVA SALDANHA

**Degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea associada com ozônio
(TiO₂/UV/O₃): Avaliação de diferentes percentuais de recobrimento catalítico em
um reator em fase gasosa**

**Ethylbenzene degradation by heterogeneous photocatalysis associated with ozone
(TiO₂/UV/O₃): Evaluation of different catalytic coating area percentages
in a gas-phase reactor**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA LARISSA
ALBUQUERQUE SILVA SALDANHA, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON
TOMAZ.

CAMPINAS

2020

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

Sa31d Saldanha, Larissa Albuquerque Silva, 1995-
Degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea associada com ozônio (TiO₂/UV/O₃) : avaliação de diferentes percentuais de recobrimento catalítico em um reator em fase gasosa / Larissa Albuquerque Silva Saldanha. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

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

1. Processos oxidativos avançados (POA). 2. Fotocatalise heterogênea. 3. Ozônio. 4. BTEX. 5. Compostos orgânicos voláteis. I. Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Ethylbenzene degradation by heterogeneous photocatalysis associated with ozone (TiO₂/UV/O₃) : evaluation of different catalytic coating area percentages in a gas-phase reactor

Palavras-chave em inglês:

Advanced oxidative processes (POA)

Heterogeneous photocatalysis

Ozone

BTEX

Volatile organic compounds (VOC)

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]

José Roberto Guimarães

Raphael Soeiro Suppino

Data de defesa: 26-06-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9511-9690>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1530646218497794>

Dissertação de Mestrado defendida por Larissa Albuquerque Silva Saldanha e aprovada em 26 de junho de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz – Presidente e Orientador

FEQ/UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

FEQ/UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

FEC/UNICAMP

Videoconferência

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores, colaboradores, colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas que tive a oportunidade de conhecer e conviver ao longo desses 2 anos. Em especial ao Prof. Dr. Edson Tomaz pela oportunidade de orientação, por todos os ensinamentos, incentivos, discussões científicas, apoio e conversas durante o mestrado.

À minha mãe, meu pai (*in memoriam*), meu namorado e toda a minha família por serem meu pilar de amor, incentivo e força ao longo da vida.

À Unicamp por ter sido casa de tantos conhecimentos adquiridos.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

Os efeitos adversos causados aos ecossistemas e à saúde da população, em decorrência das crescentes emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) ao longo dos anos, têm despertado interesse em diversas áreas pelo estudo e aprimoramento de técnicas que atuem no controle de emissão e na degradação destes compostos. Nesse contexto, um mecanismo amplamente estudado é o da fotocatalise heterogênea, apresentando vantagens frente a outros métodos por ser um meio rápido de degradação que opera a pressão atmosférica e temperaturas próximas a ambiente. Entretanto, principalmente quando compostos orgânicos aromáticos são tratados, problemas como baixos percentuais de conversão e desativação de catalisadores são amplamente enfrentados e, por conseguinte, inviabilizam a aplicação desta técnica em escala industrial. Nesse contexto, a associação da fotocatalise heterogênea com o ozônio surge como alternativa, favorecendo o aumento da eficiência de tais processos fotocatalíticos e evitando a desativação catalítica precoce. Considerando a classe de compostos aromáticos denominada BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), reconhecidamente poluentes atmosféricos e amplamente utilizados em tintas, vernizes e combustíveis, este trabalho avalia a degradação do etilbenzeno sob fotólise, ozonização fotocatalítica (UV/O₃) e fotocatalise heterogênea associada com ozônio (TiO₂/UV/O₃). A degradação deste composto somente por fotólise foi considerada desprezível e o sistema TiO₂/UV/O₃ foi capaz de aumentar o percentual de conversão do etilbenzeno em até 22% quando comparando ao UV/O₃. A influência da umidade relativa da corrente de alimentação, da concentração de ozônio, do percentual de recobrimento catalítico do reator e do tempo espacial no percentual de degradação do etilbenzeno foram avaliadas e conversões máximas de 98% foram atingidas. Além disso, no sistema TiO₂/UV/O₃, as reações de degradação tanto na superfície do catalisador quanto em fase gasosa demonstraram ser relevantes, sendo assim uma condição ótima de 70% de área de recobrimento catalítico foi obtida. A estabilidade do catalisador (TiO₂) foi avaliada através de um teste de corrida longa e a conversão do etilbenzeno no sistema TiO₂/UV/O₃ foi mantida estável durante 50 h contínuas de monitoramento, demonstrando assim que a presença de ozônio foi capaz de retardar a desativação catalítica e pode ser considerada como uma alternativa promissora para a degradação de COVs aromáticos, com potencial para aplicação em maiores escalas. Após as reações fotocatalíticas, análises de caracterização (TGA/DTGA e FTIR) foram realizadas no catalisador e permitiram a identificação dos possíveis compostos adsorvidos na sua superfície.

Palavras-chave: POAs; fotocatalise heterogênea; ozônio; compostos orgânicos voláteis (COVs); etilbenzeno.

ABSTRACT

The adverse effects caused to ecosystems and population health due to increasing emissions of volatile organic compounds (VOCs) over the years have drawn the attention of several areas by the study and improvement of techniques that act on its emission control and degradation. In this context, a widely studied mechanism is heterogeneous photocatalysis, which features advantages over other technologies because it is a fast degradation method that operates at atmospheric pressure and at temperatures close to ambient temperature. However, especially when aromatic organic compounds are treated, problems such as low conversion and catalyst deactivation are largely faced, therefore turns unfeasible the application of this technique in large scale. In this context, the association between heterogeneous photocatalysis and ozone has emerged as an alternative, enhancing photocatalytic processes efficiency and avoiding early catalytic deactivation. Considering the class of aromatic compounds named as BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes), remarkably known to be air pollutants and widely used in paints, varnishes and fuels, this work evaluates the ethylbenzene degradation under photolysis, photolytic ozonation (UV/O₃), and heterogeneous photocatalysis associated with ozone (TiO₂/UV/O₃). The degradation of this compound by photolysis only was considered negligible and the TiO₂/UV/O₃ system was able to increase the ethylbenzene conversion percentage up to 22% when compared to the UV/O₃ system. The influence of parameters such as the relative humidity of the feed stream, ozone concentration, percentage of catalytic coating area and space time on ethylbenzene degradation were evaluated and a maximum conversion of 98% was achieved. In addition, in the TiO₂/UV/O₃ system, degradation reactions at both on the catalyst surface and in the gas bulk demonstrated to be significant, thus an optimum catalytic coating area of 70% was obtained. The catalyst (TiO₂) stability was assessed through a long-time running test and ethylbenzene conversion in the TiO₂/UV/O₃ system remained stable during 50 h of continuous monitoring, thereby demonstrating that the ozone presence was able to avoid early catalyst deactivation and can be considered as a promising alternative to degrade aromatic VOCs with potential to be applied in larger scales. After photocatalytic reactions, the catalyst was submitted to characterization analyzes (TGA/DTGA and FTIR) that allowed the identification of possible compounds adsorbed on its surface.

Keywords: AOPs; heterogeneous photocatalysis; ozone; volatile organic compounds (VOCs); ethylbenzene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Formas de tratamento de COV.....	30
Figura 2. Formas polimórficas do dióxido de titânio (TiO ₂).....	35
Figura 3. Espectro eletromagnético destacando a faixa de fotoativação do TiO ₂	36
Figura 4. Mecanismo simplificado da fotoativação do TiO ₂	39
Figura 5. Estrutura eletrônica da molécula de ozônio e suas formas de ressonância.	40
Figura 6. Representação do fotorreator.	46
Figura 7. Percentuais de recobrimento catalítico avaliados.	48
Figura 8. Espectro de difração de raios X para o TiO ₂	51
Figura 9. Comparação entre o difratograma obtido do TiO ₂ -P25 e os padrões difratométricos da anatase e rutilo.....	52
Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio no TiO ₂	53
Figura 11. Imagem de MEV para o TiO ₂ -P25.....	54
Figura 12. Espectro de absorção do TiO ₂ na região UV-Visível.	55
Figura 13. Sistema experimental para degradação de COV por fotocatalise heterogênea associada com ozônio.	63
Figura 14. Panorama geral dos experimentos realizados.	66
Figura 15. Degradação do etilbenzeno em função da umidade relativa (UR), 90% de recobrimento catalítico, $\tau = 52$ s e $C_i = 73$ ppmv.	68
Figura 16. Degradação do etilbenzeno por incidência de radiação UV (fotólise).....	71
Figura 17. Degradação do etilbenzeno por incidência de radiação UV e ozônio (ozonização fotolítica) em diferentes tempos espaciais e percentuais de O ₃ , $C_i = 74$ ppmv.	72
Figura 18. Degradação do etilbenzeno por TiO ₂ /UV/O ₃ em diferentes tempos espaciais, percentuais de O ₃ e recobrimentos catalíticos.	75
Figura 19. Degradação do etilbenzeno por TiO ₂ /UV/O ₃ em função dos recobrimentos catalíticos para cada um dos tempos espaciais e percentuais de ozônio estudados.....	76
Figura 20. Degradação do etilbenzeno ao longo do comprimento do reator nos três percentuais de ozônio estudados, 70% de recobrimento catalítico, $\tau = 74$ s e $C_i = 72$ ppmv.....	79
Figura 21. Degradação do etilbenzeno ao longo do comprimento do reator com 5,5% de O ₃ , 70% de recobrimento catalítico, $\tau = 130$ s e $C_i = 70$ ppmv.	80
Figura 22. <i>Time-on-stream</i> com 70% de recobrimento catalítico, $\tau = 74$ s, 3,6% de O ₃ e $C_i = 78$ ppmv.....	82

Figura 23. a) Catalisador após o <i>time-on-stream</i> ; b) ampliação do topo; c) ampliação da base.....	84
Figura 24. Amostras de catalisador coletadas após o <i>time-on-stream</i>	85
Figura 25 Curvas de TGA/DTGA: a) TiO ₂ antes da utilização no reator; b) TiO ₂ da base do reator (após as reações fotocatalíticas); c) TiO ₂ do topo do reator (após as reações fotocatalíticas).	85
Figura 26. Espectro do FTIR: a) TiO ₂ antes da utilização no reator; b) TiO ₂ da base do reator (após as reações fotocatalíticas); c) TiO ₂ do topo do reator (após as reações fotocatalíticas).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos realizados no LPDTA - Unicamp.	19
Tabela 2. Índices de qualidade do ar adotados no Estado de São Paulo e os efeitos adversos causados à saúde da população mediante exposição aos mesmos.	24
Tabela 3. Principais tipos de poluentes atmosféricos.	26
Tabela 4. Concentrações médias de COVs (ppbv) encontradas em estudos realizados.	28
Tabela 5. Caracterizações realizadas no catalisador antes da sua utilização.	50
Tabela 6. Caracterizações realizadas no catalisador após sua utilização.	51
Tabela 7. Soluções utilizadas no método iodométrico de quantificação de ozônio.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BC – Banda de condução de materiais
- BET – Área superficial de Brunauer-Emmett-Teller
- BV – Banda de valência de materiais
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- DRX – Difração de raios X
- EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
- FEQ – Faculdade de Engenharia Química
- FID – do inglês *Flame Ionization Detector*
- LPDTA – Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais
- LRAC – Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- NO_x – Óxidos de nitrogênio
- OMS – Organização Mundial de Saúde
- PAN – Nitrato de peroxiacetila
- POAs – Processos oxidativos avançados
- PTFE – Politetrafluoretileno
- SO_x – Compostos de enxofre
- TiO₂ – Dióxido de titânio
- TiO₂/Ce – Dióxido de titânio com cério
- TiO₂/Fe – Dióxido de titânio com ferro
- TiO₂/La – Dióxido de titânio com lantânio
- TiO₂/Pd – Dióxido de titânio com paládio
- TiO₂/Pt – Dióxido de titânio com platina
- USEPA – do inglês *United States Environmental Protection Agency*

UV – Radiação ultravioleta

UV-Vis – Radiação ultravioleta e visível

°INPM – Graduação alcoólica (relação percentual de massa)

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{catalítica}$ – Área de recobrimento catalítico no tubo de quartzo (cm²)

$A_{isolada}$ – Área do tubo de quartzo a ser isolada (cm²)

c – Velocidade da luz no vácuo (2,998x10⁸ m/s)

C_i – Concentração inicial do COV, na entrada do reator (ppmv)

C_f – Concentração final do COV, na saída do reator (ppmv)

$C_{monitor}$ – Concentração do etilbenzeno lida no monitor contínuo (ppmv)

$d_{e\ tubo}$ – Diâmetro externo do tubo de quartzo (5,5 cm)

$d_{i\ reator}$ – Diâmetro interno do reator tubular (6,9 cm)

E – Energia de *bandgap* do TiO₂ (3,2 e.V)

$\%E_{O_3}$ – Percentual de eficiência da geração de ozônio do ozonizador (adimensional)

F – Fator percentual de recobrimento do reator (adimensional)

F_{O_2} – Vazão molar de O₂ alimentada no ozonizador (mol/min)

$F_{O_3(teórico)}$ – Vazão molar de O₃ gerada para 100% de eficiência de geração do ozonizador (mol/min)

h – Constante de Planck (4,136x10⁻¹⁵ eV.s)

$h\nu$ – Energia do fóton (e.V)

L – Comprimento do reator (90 cm)

$N_{Na_2S_2O_3}$ – Normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,0243 N)

$\%O_3$ – Percentual de ozônio inserido na alimentação do reator (adimensional)

P_{O_3} – Ozônio produzido (mol/min)

Q_{ar} – Vazão de ar alimentada no ozonizador (mL/min)

Q_{O_3} – Vazão de ozônio gerado (mL/min)

$Q_{ozonizador}$ – Vazão da corrente de saída do ozonizador (mL/min)

Q_{total} – Vazão total de alimentação do reator (COV, umidade, diluição e O₃) (mL/min)

t – Tempo de borbulhamento do ozônio na proveta (5 minutos)

\bar{t} – Tempo de residência médio no reator (s)

UR – Percentual de umidade relativa na corrente (adimensional)

$V_{Na_2S_2O_3}$ – Volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (mL)

$V_{útil}$ – Volume interno anular útil do reator (cm³)

X% – Percentual de degradação do COV (adimensional)

LETRAS GREGAS

τ – Tempo espacial (s)

v_o – Vazão de alimentação do reator (volume/tempo)

λ – Comprimento de onda da luz irradiada (nm)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
1.1 Objetivo	21
1.1.1 Objetivos específicos	21
2. Revisão bibliográfica.....	22
2.1 Poluição	22
2.2 Compostos orgânicos voláteis	27
2.3 Técnicas de tratamento	29
2.4 Fotocatálise heterogênea e o dióxido de titânio	33
2.5 Utilização do ozônio associado a fotocatálise heterogênea	40
3. Material e métodos	44
3.1 Reator fotocatalítico.....	44
3.2 Catalisador	48
3.2.1 Impregnação do catalisador	49
3.2.2 Caracterização do catalisador	49
3.2.2.1 Difração de raios X (DRX)	51
3.2.2.2 Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	52
3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.2.2.4 Absorção de luz UV-Vis com reflectância difusa.....	54
3.2.2.5 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	55
3.3 Fonte de radiação	55
3.4 Geração de ozônio	56
3.5 Análise de hidrocarbonetos totais	60
3.6 Monitoramento da temperatura do reator	61
3.7 Monitoramento da umidade e temperatura da corrente de entrada.....	62
3.8 Sistema experimental	62

3.9	Experimentos realizados	66
4.	Resultados e discussões.....	68
4.1	Influência da umidade.....	68
4.2	Fotólise.....	70
4.3	Ozonização fotolítica	71
4.4	Fotocatálise heterogênea associada com ozônio.....	73
4.4.1	Perfil de degradação ao longo do reator	78
4.4.2	Avaliação da estabilidade do catalisador.....	81
4.5	Análises de caracterização do catalisador.....	85
5.	Conclusões	89
	Referências bibliográficas	91
	APÊNDICE A	104
	APÊNDICE B.....	105

1. Introdução

A poluição e a degradação ambiental, agravadas pela pouca utilização de recursos energéticos mais limpos e eficientes, podem ser mencionados como alguns dos sérios problemas globais enfrentados atualmente. Segundo a Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo, as emissões veiculares desempenham um papel de destaque na quantidade de poluentes lançados na atmosfera, comprometendo a qualidade do ar e provocando impactos nocivos à saúde da população. Além da cadeia automotiva, atividades ligadas aos processos industriais, centrais termelétricas e incineração de resíduos também podem ser citadas como relevantes fontes de emissão de contaminantes.

Com o crescimento econômico e a industrialização acelerada, especialmente nos países em desenvolvimento, as emissões anuais de poluentes nos últimos anos têm aumentado de forma significativa (YANG et al., 2019). Neste contexto, surgem regulamentações ambientais cada vez mais rígidas a fim de fiscalizar e responsabilizar as fontes pela geração e pelo tratamento adequado dos resíduos, além de aplicar penalidades aos que não preservam os ecossistemas.

Fatores como estes já mencionados despertam interesse nas mais diversas áreas em contribuir com a expansão de técnicas ambientalmente limpas e energeticamente eficientes. Sendo assim, indústrias e grupos científicos enfrentam amplos desafios para remover efetivamente contaminantes através do desenvolvimento de ferramentas e tecnologias práticas de remediação ambiental (YANG et al., 2019).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2019a) define poluente atmosférico como:

toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Os principais poluentes do ar são materiais particulados, ozônio, monóxido de carbono, compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, compostos halogenados e compostos orgânicos. Dentre eles, os compostos orgânicos voláteis (COVs) é um grupo que vem sendo amplamente estudado principalmente por serem fotoquimicamente ativos, auxiliarem na formação de poluentes secundários (ozônio troposférico e aerossóis orgânicos) e gerarem significativos impactos na qualidade do ar, assim como na saúde humana.

Diversas técnicas que auxiliam no tratamento e no controle da emissão destes COVs têm sido estudadas e suas utilidades dependem diretamente de fatores como: a concentração da corrente, a natureza do composto a ser degradado, temperatura, pressão e vazão a ser tratada. Do ponto de vista industrial e/ou comercial, fatores como legislação local, eficiência necessária, disponibilidade de parâmetros requeridos e aspectos de viabilidade econômica também devem ser levados em consideração na seleção da técnica mais apropriada (DOUBEK, 2018).

Dentre as técnicas conhecidas, a oxidação de compostos por fotocatalise, um processo oxidativo avançado (POA) e também um método destrutivo, tem demonstrado ser uma ferramenta promissora na degradação de poluentes devido à condição de reação moderada e a não-seletividade quanto ao efluente a ser degradado (pode decompor hidrocarbonetos, aldeídos, álcoois, cetonas, etc). Além disso, diferentemente da oxidação térmica convencional que geralmente ocorre na faixa de temperatura de 800 °C a 1000 °C, este método pode prosseguir com luz UV ou visível em temperatura próxima a ambiente (ZHANG, JIANG e SHANGGUAN, 2016).

Nesse âmbito, os principais obstáculos enfrentados na fotocatalise são relativos à mineralização completa dos COVs, envenenamento, coqueificação e sinterização de catalisadores (YANG et al., 2019). Sendo estes também apresentados como os principais problemas que impedem a utilização desta técnica em escala industrial.

Uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp é a degradação de compostos orgânicos voláteis por fotocatalise heterogênea em fase gasosa com a utilização de dióxido de titânio (TiO₂) e radiação UV. A Tabela 1 sintetiza os trabalhos já realizados.

Tabela 1. Trabalhos realizados no LPDTA - Unicamp.

	TÍTULO	AUTOR	ANO
Dissertação (mestrado)	Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO ₂ /UV.	ROCHETTO, U. L.	2012
Dissertação (mestrado)	Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa através da fotocatalise com luz UV, TiO ₂ e TiO ₂ /Pt.	PONKZEC, M.	2014
Dissertação (mestrado)	Oxidação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO ₂ e TiO ₂ /Pd.	FUJIMOTO, T. M.	2014
Dissertação (mestrado)	Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO ₂ para degradação de compostos orgânicos voláteis.	SILVEIRA, A. E. C.	2017
Dissertação (mestrado)	Estudo da influência da concentração de ozônio sobre a conversão de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatalise em fase gasosa com TiO ₂ e luz UV.	MARCHIORI, L. A.	2017
Tese (doutorado)	Influência de parâmetros de projeto em reatores fotocatalíticos para tratamento de compostos orgânicos voláteis.	DOUBEK, U. L. R.	2018

Fonte: Elaborado pela autora.

Os trabalhos mencionados na Tabela 1 objetivaram e obtiveram êxito na degradação de diversos compostos alifáticos, cíclicos e acíclicos como metilciclohexano, ciclohexano, 2,2,4-trimetilpentano, octano, decano, entre outros. Entretanto, como previsto na literatura (BOULAMANTI, KOROLOGOS e PHILIPPOPOULOS, 2008; MOULIS e KRÝSA, 2013; WEON, HE e CHOI, 2019), ao avaliarem a degradação de compostos aromáticos, problemas como baixa conversão e desativação catalítica foram observados.

Ao estudar a degradação de o-xileno na presença apenas de radiação UV e TiO₂, Rochetto (2012) reportou atingir uma conversão máxima de 33% do composto em 6,7 s de tempo espacial. Porém, foi observado desativação catalítica total do reator, fator este que levou os percentuais de conversão próximos a zero para os demais tempos espaciais avaliados posteriormente. Marchiori (2017) avaliou continuamente a degradação do aromático tolueno em uma configuração similar a reportada por este trabalho (TiO₂/UV/O₃) e obteve conversão

média de 40% do composto durante 220 minutos. Após este tempo, a corrente de ozônio foi desligada e uma rápida desativação catalítica foi observada, que resultou na queda de conversão para valores próximos a 10% em um intervalo de tempo inferior a 20 minutos.

De acordo com Da Costa Filho e Vilar (2019), acoplar ozônio a processos fotocatalíticos tem demonstrado ser uma estratégia de sucesso para melhorar a degradação de COVs em correntes contaminadas, mas estudos ainda são necessários para viabilizar a aplicação da técnica em processos industriais.

Uma busca na literatura mostrou diversos trabalhos que utilizaram a associação do ozônio com a fotocatalise heterogênea para eficientemente degradar compostos como hexano, formaldeído, tolueno, entre outros (FERNANDES et al., 2019; QI, SUN e CHI, 2007; RIBEIRO et al., 2020; ZHANG e LIU, 2004). Todavia, foram observados poucos trabalhos reportando a degradação do etilbenzeno por processos oxidativos avançados em geral (CHENG et al., 2013b; HINOJOSA-REYES et al., 2013; HUANG et al., 2010; KOROLOGOS et al., 2012) e, ao se tratar de fotocatalise heterogênea associada com ozônio em fase gasosa, nenhum trabalho foi encontrado.

Esta pesquisa, portanto, objetivou avaliar a degradação do composto orgânico aromático etilbenzeno em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO_2 , radiação UV e ozônio. Os experimentos realizados permitiram analisar a influência de parâmetros como vazão da corrente gasosa, percentual de ozônio, umidade relativa da corrente e percentual de recobrimento catalítico do reator no percentual de degradação do COV estudado.

O etilbenzeno foi escolhido como composto modelo para este projeto pois, além dos fatores já mencionados, ele faz parte da importante classe de poluentes atmosféricos denominada BTEX - apresentados na literatura como compostos aromáticos estáveis e de difícil degradação; é um composto orgânico naturalmente encontrado no petróleo e no alcatrão; também é um dos componentes constituintes de colas, vernizes, tintas, pesticidas, gasolina, solventes e outros químicos amplamente utilizados no cotidiano; a presença dele na atmosfera contribui com o agravamento de problemas como a chuva ácida, o efeito estufa, a destruição da camada de ozônio e formação do ozônio troposférico; além da exposição a esse composto poder também causar problemas adversos à saúde humana como irritação nos olhos e garganta, tonturas, cefaleia, entre outros.

1.1 Objetivo

O objetivo deste projeto de pesquisa é avaliar a degradação do composto orgânico aromático etilbenzeno por fotocatalise heterogênea associada com ozônio ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$) em um reator de fluxo contínuo e escoamento anular visando obter elevadas conversões, nos menores tempos espaciais possíveis.

1.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar a influência de variáveis de processo no percentual de degradação do COV;
- Estudar diferentes percentuais de ozônio a serem adicionados na fase gasosa do reator;
- Avaliar a influência de diferentes percentuais de recobrimento catalítico na degradação do composto orgânico;
- Avaliar a estabilidade do catalisador (TiO_2);
- Avaliar condições operacionais que forneçam elevadas conversões, associadas aos menores tempos espaciais e percentuais de ozônio possíveis sem que ocorra a desativação do catalisador.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Poluição

O artigo 3º, inciso III da lei 6.938/81 da Política Nacional do Meio Ambiente define poluição como:

a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Sendo assim, poluição pode ser caracterizada como qualquer atividade de origem natural ou antropogênica que afete as características físicas e/ou químicas do ambiente e seja nociva à saúde humana, aos seres vivos e aos ecossistemas. Dessa forma, existem diversos tipos de poluição e estas são caracterizadas de acordo com os poluentes introduzidos no ambiente. Dentre os tipos mais conhecidos podemos destacar a poluição do solo, da água e do ar.

Neste contexto, poluição atmosférica pode referir-se a alterações nas concentrações normais dos compostos que constituem a atmosfera, assim como a presença de substâncias no ar (partículas sólidas, gases, líquidos em suspensão, material biológico, dentre outros) que estejam em desacordo com as concentrações usualmente encontradas.

No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 491 de 19 de novembro de 2018, um dos instrumentos de gestão da qualidade do ar é o padrão da qualidade do ar que determina a concentração de um poluente específico na atmosfera associado a um intervalo de tempo de exposição para que o ambiente e a saúde populacional sejam preservados. Esta resolução define poluente atmosférico como:

qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade.

A CONAMA nº 491/2018 revogou a CONAMA nº 3/1990 e estabeleceu os novos padrões de qualidade a partir dos seguintes poluentes atmosféricos: materiais particulados (MP₁₀ e MP_{2,5}), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃), fumaça, monóxido de carbono (CO), partículas totais em suspensão (PTS) e chumbo (Pb).

De acordo com a CETESB (2019a), a quantidade de substâncias poluentes presentes no ar indica o nível de poluição atmosférica e estas são classificadas em dois grandes grupos: poluentes primários e poluentes secundários. Poluentes primários são aqueles emitidos

diretamente pelas fontes de emissão e como exemplo podem ser citados os materiais particulados, o NO_2 e os compostos de enxofre; já os poluentes secundários (ozônio troposférico, ácido sulfúrico, aldeídos, etc) são compostos formados na atmosfera como resultado da reação química entre poluentes primários e componentes naturais atmosféricos.

No Estado de São Paulo, o índice de qualidade do ar utilizado pela CETESB para divulgação de dados contempla as emissões de partículas inaláveis (MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$), fumaça (FMC), ozônio (O_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e dióxido de enxofre (SO_2), onde para cada medição de poluente é calculado um valor adimensional que recebe uma cor e representa a qualificação do ar naquele período de monitoramento (CETESB, 2020d). Na Tabela 2 é mostrado esse padrão adotado pela CETESB e o significado de cada índice com relação aos efeitos adversos causados à saúde da população mediante exposição aos mesmos.

Tabela 2. Índices de qualidade do ar adotados no Estado de São Paulo e os efeitos adversos causados à saúde da população mediante exposição aos mesmos.

Qualidade	Índice	MP ₁₀ (µg/m ³) 24h	MP ₂₅ (µg/m ³) 24h	O ₃ (µg/m ³) 8h	CO (ppm) 8h	NO ₂ (µg/m ³) 1h	SO ₂ (µg/m ³) 24h
N1 - Boa	0 - 40	0 - 50	0 - 25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 20
N2 - Moderada	41 - 80	> 50 - 100 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	> 25 - 50 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	> 100 - 130 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	> 9 - 11 Pessoas com doenças cardíacas podem apresentar sintomas como cansaço e dor no peito.	> 200 - 240 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	> 20 - 40 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.
N3 - Ruim	81 - 120	>100 - 150 Pessoas com doenças respiratórias ou cardíacas, idosos e crianças têm os sintomas agravados. População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço.	> 50 - 75 Pessoas com doenças respiratórias ou cardíacas, idosos e crianças têm os sintomas agravados. População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço.	> 130 - 160 Pessoas com doenças respiratórias, como asma, e crianças têm os sintomas agravados. População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço.	> 11 - 13 População em geral pode apresentar sintomas como cansaço. Pessoas com doenças cardíacas têm os sintomas como cansaço e dor no peito agravados.	> 240 - 320 População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço. Pessoas com doenças respiratórias e crianças têm os sintomas agravados.	> 40 - 365 População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço. Pessoas com doenças respiratórias ou cardíacas, idosos e crianças têm os sintomas agravados.
N4 - Muito Ruim	121 - 200	> 150 - 250 Aumento dos sintomas em crianças e pessoas com doenças pulmonares e cardiovasculares. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	> 75 - 125 Aumento dos sintomas em crianças e pessoas com doenças pulmonares e cardiovasculares. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	> 160 - 200 Aumento dos sintomas respiratórios em crianças e pessoas com doenças pulmonares, como asma. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	> 13 - 15 Aumento de sintomas em pessoas cardíacas. Aumento de sintomas cardiovasculares na população em geral.	> 320 - 1130 Aumento dos sintomas respiratórios em crianças e pessoas com doenças pulmonares, como asma. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	> 365 - 800 Aumento dos sintomas em crianças e pessoas com doenças pulmonares e cardiovasculares. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.
N5 - Péssima	> 200	> 250 Agravamento dos sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e cardiovasculares, como infarto do miocárdio.	> 215 Agravamento dos sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e cardiovasculares, como infarto do miocárdio.	> 200 Agravamento de sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e doença pulmonar obstrutiva crônica.	> 15 Agravamento de doenças cardiovasculares, como infarto do miocárdio e insuficiência cardíaca congestiva.	> 1130 Agravamento de sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e doença pulmonar obstrutiva crônica.	> 800 Agravamento dos sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e cardiovasculares, como infarto do miocárdio.

Fonte: CETESB, 2020d.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) afirma que os poluentes atmosféricos são uma preocupação mundial e não só afetam a saúde humana, mas também o clima e os ecossistemas globais. Dados divulgados por esta agência estimam que a poluição do ar mata cerca de 7 milhões de pessoas no mundo anualmente, sendo 4,2 milhões dessas mortes prematuras relacionadas à poluição do ar ambiente (*outdoor air*). A organização detalha ainda que a poluição do ar ambiente é mundialmente responsável por 43% das mortes e doenças por obstruções pulmonares crônicas; 29% das mortes e doenças por câncer de pulmão; 25% de todas as mortes e doenças relacionadas a isquemias cardíacas; 24% das mortes por derrame e 17% de todas as mortes e doenças por infecções respiratórias agudas (WHO, 2020).

A Tabela 3 mostra as classes dos principais poluentes geralmente encontrados na atmosfera, assim como suas possíveis fontes de emissão e os principais impactos gerados por eles.

Tabela 3. Principais tipos de poluentes atmosféricos.

POLUENTES	EXEMPLOS	FONTES DE EMISSÃO	PROBLEMAS RELACIONADOS
Compostos de Enxofre	SO ₂ , SO ₃ , sulfatos e compostos de enxofre reduzido.	Queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e vulcões.	Chuva ácida, problemas respiratórios em populações e reação com outros componentes que diminuem a visibilidade atmosférica.
Compostos de Nitrogênio	NO, NO ₂ , NH ₃ , HNO ₃ e Nitratos.	Motores de combustão, fertilizantes, processos de descargas elétricas na atmosfera e instalações industriais.	Agravamento de enfermidades pulmonares, cardiovasculares e renais; redução do crescimento de plantas, queda prematura de folhas e formação de oxidantes fotoquímicos.
Compostos Orgânicos	Hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos.	Derivados do petróleo, veículos, evaporação de combustíveis e solventes.	Cefaleia, tonturas, fraqueza, espasmos musculares, vômitos, dermatites, fibrilação ventricular e convulsões.
Óxidos de Carbono	CO e CO ₂ .	Combustão de materiais fósseis e biomassa, emissões biogênicas, oceanos, oxidação de compostos metânicos e não metânicos.	Efeito estufa, chuva ácida, agravamento de doenças pulmonares e cardiovasculares, dificuldade respiratória e redução da absorção de oxigênio pelo sangue.
Materiais Particulados	Mistura de compostos em suspensão na atmosfera no estado sólido ou líquido, fumaça, MP ₁₀ e MP _{2,5} .	Veículos, processos industriais, processos de combustão e ressuspensão de poeira do solo.	Danos ao sistema respiratório dos seres vivos e redução da visibilidade atmosférica.
Oxidantes Fotoquímicos	O ₃ , formaldeído, acroleína e nitrato de peroxiacetila (PAN).	Reações entre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis (na presença de luz solar).	Irritação nos olhos e vias respiratórias, dores de cabeça, tonturas, cansaço e tosse, agravamento de problemas respiratórios existentes, aumento da suscetibilidade a infecções pulmonares, inibição da fotossíntese das plantas e deterioramento de pintura de automóveis, tintas à base de óleo e produtos de borracha.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Seinfeld e Pandis (2006) e CETESB (2019b).

2.2 Compostos orgânicos voláteis

As definições de compostos orgânicos voláteis (COVs) podem variar de acordo com o país e/ou organização. Contudo, algumas características gerais como facilidade de volatilização sob condições ambientais de temperatura e pressão e elevada reatividade (principalmente no que diz respeito às reações fotoquímicas) são comuns entre eles. Sendo assim, esse grupo engloba uma variedade de compostos químicos, tais como: benzeno e seus derivados, hidrocarbonetos alifáticos simples, hidrocarbonetos clorados (exemplo: clorofórmio e tricloroetileno), terpenos (exemplo: limoneno), assim como álcoois, aldeídos e cetonas de cadeia carbônica curta (exemplo: isopropanol, hexanal e butanona) (XU et al., 2016; ZHANG et al., 2017).

Nesse contexto, uma definição para COVs amplamente utilizada é a da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2019) que caracteriza estes compostos como:

compostos químicos orgânicos cuja composição torna sua evaporação possível em condições atmosféricas normais de temperatura e pressão, podendo também ser qualquer composto de carbono que participa ativamente de reações fotoquímicas na atmosfera, exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio.

Esses compostos, portanto, são emitidos no ambiente tanto por fontes antropogênicas quanto biogênicas. Podem ser citadas como fontes antropogênicas: o refino, armazenagem e distribuição do petróleo, a combustão incompleta e perdas evaporativas em veículos de combustão interna, utilização de solventes, descarga de gases em processos industriais, aterros de resíduos, entre outros. No rol das fontes biogênicas podem ser citadas a emissão de árvores, plantas e animais selvagens, atividades microbianas, processos anaeróbios em pântanos e incêndios naturais (DERWENT, 1995).

Em presença de luz solar e óxidos de nitrogênio, os COVs contribuem para a formação de poluentes secundários, tais como: oxidantes atmosféricos (ozônio troposférico, nitrato de peroxiacetila e o nitrato de peroxibenzoíla) e aerossóis, favorecendo assim, a consequente formação de material particulado secundário e do *smog* fotoquímico – termo resultante da combinação de fumaça (*smoke*) com neblina (*fog*) e comumente utilizado para descrever a névoa de contaminantes geralmente visível no ambiente de grandes centros urbanos - composta principalmente por vapor d'água, gases poluentes e ar atmosférico (ATKINSON, 2000; ZHANG et al., 2020).

Por estarem diretamente relacionados à problemas ambientais como a destruição do ozônio estratosférico e ao efeito estufa, alguns serem carcinogênicos, causarem efeitos adversos à saúde (problemas respiratórios, irritação de mucosas, dores de cabeça, etc), em larga escala provocarem o aparecimento de odores, além de participarem de forma ativa das reações de formação do ozônio troposférico (em especial o grupo de aromáticos monocíclicos denominados BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), o controle das emissões, tratamento e remediação desses compostos são necessários (DERWENT, 1995; CETESB, 2019b; ZHANG et al., 2020)

Segundo Krishnamurthy et al. (2019), os compostos aromáticos estão presentes na maioria das emissões antropogênicas, são o grupo de COVs mais comumente encontrados e é a categoria mais significativa a ser considerada ao avaliar-se a qualidade do ar. Dentro desse grupo, os conhecidos BTEX são responsáveis não só por poluírem o ar, mas também por contaminarem o solo e águas subterrâneas através do processo de absorção de vapor.

No Brasil, estudos relativos à quantificação de compostos orgânicos voláteis presentes em atmosferas urbanas ainda são escassos e estão concentrados apenas em algumas grandes cidades. As concentrações médias de COVs encontrados em trabalhos anteriores que avaliaram a atmosfera de áreas urbanas do Rio de Janeiro e São Paulo são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentrações médias de COVs (ppbv) encontradas em estudos realizados na área urbana do Rio de Janeiro e São Paulo.

COV	CONCENTRAÇÕES (ppbv)	
	RIO DE JANEIRO	SÃO PAULO
Isobutano	20,5	2,99
1,3,5-trimetilbenzeno	15,9	1,29
Tolueno	14,9	12,9
Estireno	13,5	1,76
Etilbenzeno	11,2	2,92
m, p-xileno	8,2	4,35
o-xileno	8,2	1,44
1,2,4-trimetilbenzeno	7,9	2,48
2-metilpentano	7,8	1,93
Benzeno	6,6	3,12
1-etil-3-metilbenzeno	5,8	1,49
Hexano	5,5	2,31
Heptano	5,1	2,47
Buteno	2,9	1,46

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Martins, Arbilla e Gatti (2010) e Pretto (2005).

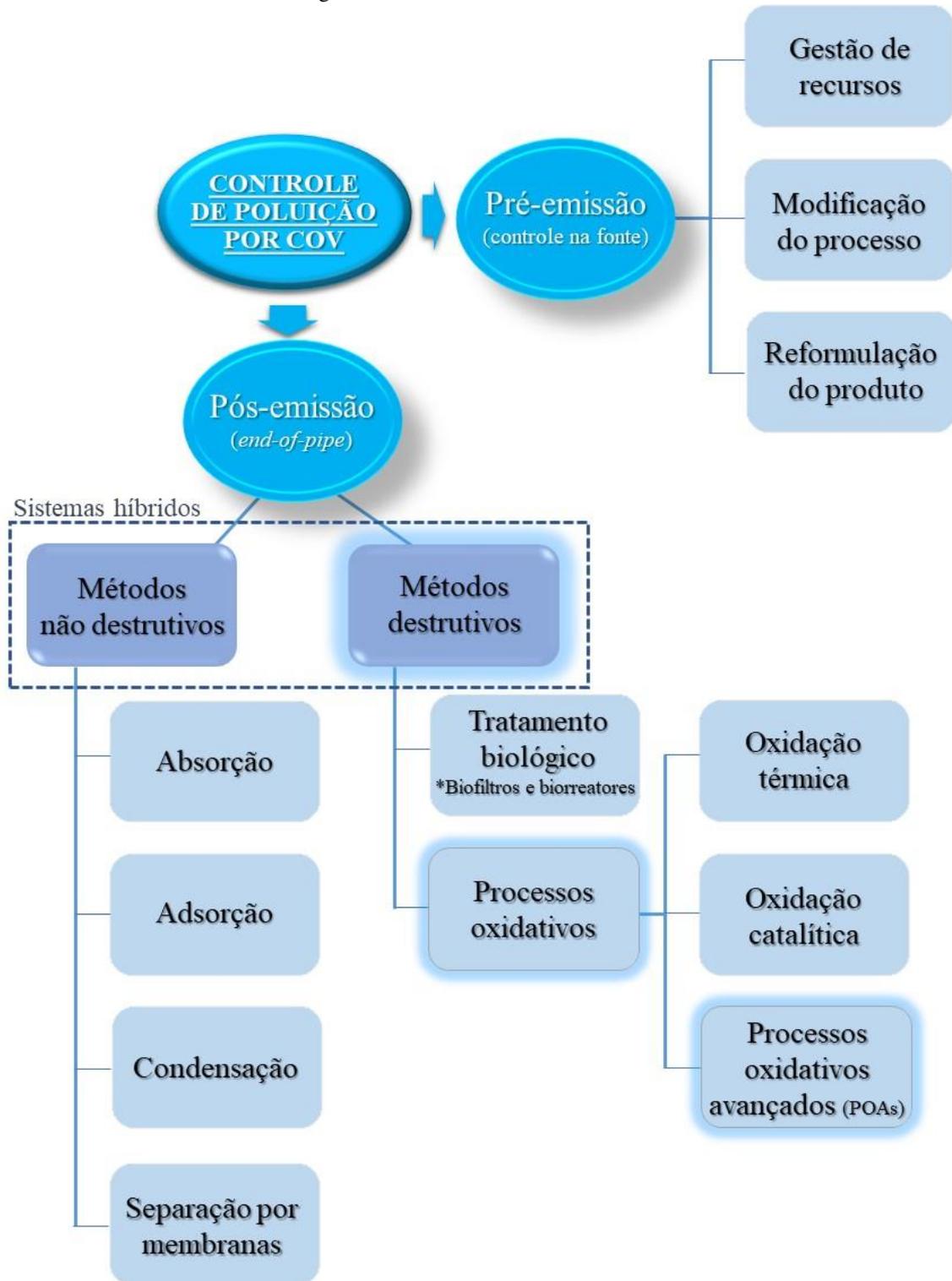
Apesar dos efeitos adversos causados pela presença desses compostos em elevados níveis no ambiente, até o momento a Legislação Brasileira ainda não apresenta padrões de qualidade que regulamentem as emissões destes. Já a União Europeia adota um valor referência para o benzeno de média aritmética anual correspondente a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1,6 ppbv) (CETESB, 2019c) e a OMS estabelece o valor de padrão de qualidade de emissão de tolueno de até $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (69 ppbv) para que a saúde da população esteja protegida (WHO, 2000).

2.3 Técnicas de tratamento

De acordo com Zhang, Jiang e Shangguan (2016), a melhor forma para o controle de poluição por COVs é eliminá-los antes de suas emissões. Isto pode ser alcançado através de uma melhor gestão de recursos, de modificações de processo e equipamentos ou através da reformulação do produto. Segundo Khan e Ghoshal (2000) estas alterações podem ser feitas por uma simples substituição de matéria prima que reduza a entrada de COVs no processo, por mudanças em condições operacionais que contenham a formação ou a volatilização desses compostos ou até mesmo através de adaptações em equipamentos com a finalidade de mitigar o escape desses COVs para o meio ambiente.

Embora seja o método mais eficiente, o tratamento “pré-emissão” tem aplicabilidade limitada, uma vez que nem sempre é possível realizar modificações nos processos e/ou instalações fabris. Sendo assim, tecnologias adicionais de controle que eliminam esses poluentes (destrutivas) ou simplesmente que os capturam transferindo-os da fase contaminada para outra (não destrutivas) foram desenvolvidas ao longo dos anos. Estas são conhecidas como técnicas de pós-tratamento ou *end-of-pipe techniques* e são amplamente utilizadas quando não se é possível conter a emissão dos compostos diretamente na fonte geradora (KRISHNAMURTHY et al., 2019). A Figura 1 mostra esquematicamente as técnicas supracitadas e apresenta em destaque a forma de tratamento utilizada neste trabalho.

Figura 1. Formas de tratamento de COV.



Fonte: Elaborado pela autora a partir de Krishnamurthy et al. (2019), YANG et al. (2019) e Huang, Dong e Tang (1993).

Dentre as diversas opções de tratamento explicitadas na Figura 1, a escolha do método mais adequado deve ser baseada em fatores como a concentração do composto orgânico a ser tratado, a vazão a ser tratada, os custos operacionais, os impactos ambientais do processo, entre outros. Todavia, uma desvantagem relativa aos procedimentos não destrutivos é a necessidade de uma posterior associação a outros tratamentos para que o poluente retido na fase receptora seja descartado ou reutilizado (KRISHNAMURTHY et al., 2019; SULTANA et al., 2015).

A absorção é um método geralmente eficiente para remover altas concentrações de COVs solúveis em água. Por necessitar da utilização de um solvente para absorver os compostos da corrente gasosa contaminada, apresenta como principais desvantagens o posterior tratamento do solvente empregado e elevados custos de manutenção (YANG et al., 2019).

Já a adsorção apresenta vantagens relacionadas ao baixo consumo energético, baixos custos operacionais, não formação de produtos secundários e é convencionalmente empregada na remoção de correntes contaminadas com COVs em baixas ou médias concentrações, menores que 1000 mg/m^3 . Carvão ativado, zeólitas e materiais microporosos ou mesoporosos são amplamente utilizados como adsorventes. Sendo a eficiência da adsorção determinada principalmente pela capacidade de adsorção do material, pela seletividade em relação ao contaminante, pela cinética adsortiva e pela regenerabilidade desses adsorventes, propriedades como área superficial, porosidade, tamanho e geometria do poro são chaves importantes no processo. O elevado custo dos adsorventes e a frequente necessidade de regeneração deles são as principais limitações dessa tecnologia de tratamento (PI et al., 2018; WANG et al., 2014).

A condensação recupera COVs de correntes gasosas através do aumento da pressão do sistema a uma determinada temperatura ou da diminuição da temperatura a uma determinada pressão transformando-os em líquido, no entanto esta técnica está associada a elevados custos operacionais principalmente por envolver intenso gasto energético e a utilização de um fluido refrigerante. Sendo assim, esta é usualmente aplicada para COVs de alto valor agregado e em altas concentrações, pois para baixas concentrações o processo é ainda mais oneroso (KAMAL, RAZZAK e HOSSAIN, 2016).

A separação por membrana emprega a utilização de membranas seletivas ou semipermeáveis que retêm os compostos orgânicos presentes na fase gasosa. Esta técnica tem se mostrado economicamente viável para o tratamento de baixas vazões de correntes

concentradas de COVs e apresenta como principal desvantagem o elevado custo das membranas (MALAKAR et al., 2017).

Os tratamentos biológicos são considerados processos verdes, ambientalmente amigos e seguros, apresentam baixo consumo energético e satisfatória relação custo versus benefício. Apesar de serem considerados eficientes na degradação de inúmeros poluentes em baixas concentrações, as principais desvantagens desse tipo de tratamento são o elevado tempo de residência necessário para que a oxidação via microrganismos ocorra (o que muitas vezes implica em elevadas áreas requeridas) e eficiência de degradação extremamente dependente fatores como temperatura, umidade, pressão e pH da corrente (MALAKAR et al., 2017).

No que diz respeito aos processos oxidativos, estes têm sido relatados como satisfatoriamente eficientes na degradação de diversos compostos, entretanto são tecnologias que necessitam de atenção pois quando não ocorre a mineralização completa, ou seja, a degradação do composto tratado em CO₂ e H₂O, podem ser originados produtos secundários ainda mais danosos que os iniciais.

A oxidação térmica, também conhecida como incineração, apresenta excelente eficiência no tratamento de misturas concentradas de COVs e é um dos métodos mais utilizados na indústria, porém desvantagens principalmente por ocorrer a elevadas temperaturas – entre 800 °C e 1200 °C – e necessitar de uma alta concentração de COVs são reportadas pela literatura (KRISHNAMURTHY et al., 2019; MALAKAR et al., 2017; YANG et al., 2019).

A oxidação catalítica, por sua vez, envolve a adição de um catalisador a um incinerador – assim denomina-se incinerador catalítico – com o intuito de torná-lo mais energeticamente eficiente. Os catalisadores mais utilizados são a base de metais, óxidos mistos, fibras e zeólitas e atuam acelerando as reações de oxidação, reduzindo suas energias de ativação e fazendo com que as elas se processem a uma temperatura menor (entre 150 °C e 500 °C), com menos formação de dioxinas e produtos nocivos (KRISHNAMURTHY et al., 2019; MALAKAR et al., 2017; YANG et al., 2019).

Já os processos oxidativos avançados (POAs) são processos baseados na geração de radicais hidroxila como agente oxidante, responsáveis por desencadear as reações de degradação de compostos. Estes radicais são capazes de reagir sem seletividade e de forma rápida com inúmeras moléculas, convertendo-as em compostos menos nocivos como CO₂, H₂O, ácidos e sais minerais. As principais vantagens apresentadas pelos POAs, portanto, são a possibilidade de uso de variados de agentes oxidantes (exemplo: H₂O₂ e O₃) para a geração dos radicais hidroxila, tornando assim, os processos consideravelmente flexíveis; a possibilidade de

operação em temperaturas ambiente e a não seletividade quanto ao efluente a ser degradado (ZHANG, JIANG e SHANGGUAN, 2016). Entretanto, como principais desvantagens são mencionadas a dificuldade de aplicação desses processos em escalas industriais devido a fatores como, por exemplo, o elevado custo de reagentes, o envenenamento e a sinterização de catalisadores; além de limitações relativas ao tratamento de altas concentrações de compostos orgânicos. Sendo assim, esta técnica tem sido amplamente aplicada na desinfecção de atmosferas contaminadas, na degradação de compostos orgânicos em baixas concentrações e na destruição de micro-organismos (ALBERICI, 1996; BARONI, 2010; GABARDO FILHO, 2005).

Nesse âmbito, os tratamentos como a incineração e a incineração catalítica apresentam-se como excelentes alternativas para emissões com altas concentrações de poluente (centenas de ppmv), entretanto, para baixas concentrações de compostos oxidáveis, a oxidação fotocatalítica, que é um processo oxidativo avançado, tem se mostrado uma técnica mais viável (YU e LEE, 2007).

Produtos como CO, SO_x ou NO_x podem ser gerados a partir da oxidação parcial ou incompleta de compostos nos processos oxidativos térmicos e catalíticos, além disso muitas vezes os elevados custos de produção de catalisadores também associados a problemas já mencionados como sinterização, coqueificação e envenenamento destes durante sua utilização nos processos tem incentivado o uso e o desenvolvimento de métodos ou sistemas híbridos para o tratamento de COVs. Estes sistemas são conhecidos por combinarem duas ou mais das tecnologias já abordadas na Figura 1, por exemplo a adsorção associada a uma técnica destrutiva (AZIZ e KIM, 2017), e resultarem em efeitos sinérgicos entre eles que melhoram significativamente a degradação dos compostos quando comparados aos processos individuais (KRISHNAMURTHY et al., 2019; YANG et al., 2019).

2.4 Fotocatálise heterogênea e o dióxido de titânio

Dentre as técnicas utilizadas para o tratamento e degradação de COVs, os processos oxidativos avançados (POAs), pioneiramente introduzidos por Glaze, Kang e Chapin (1987), têm recebido significativa atenção nos últimos anos devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes. Em seu trabalho, Glaze, Kang e Chapin (1987) definiram POAs em geral como processos capazes de gerar radicais hidroxilas - espécie altamente reativa, com elevado potencial padrão de redução

($E^\circ = 2,8 \text{ V} / \text{EPH}$) e capaz de oxidar a grande maioria dos compostos orgânicos, não apresentando seletividade quando ao poluente a ser tratado.

A fotocatalise heterogênea, por sua vez, é considerada um POA e caracteriza-se pela irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, que absorve parte dessa luz irradiada, favorecendo a formação de inúmeros radicais reativos, responsáveis por degradar os compostos orgânicos (FERNANDES et al., 2019).

Segundo Augugliaro et al. (2019), os fotocatalisadores são majoritariamente sólidos e podem apresentar diferentes fases cristalinas. Para serem considerados ideais devem ser quimicamente e biologicamente inertes, fotocataliticamente estáveis, serem ativados por luz solar, além de apresentarem fácil produção e utilização, possuírem baixo custo e não serem tóxicos ao meio ambiente e seres vivos.

Sendo assim, características físico-químicas, óticas e eletrônicas precisam ser analisadas para que seja possível a avaliação do desempenho de materiais como fotocatalisadores. Dessa forma, podem ser citados como parâmetros importantes do material: a área superficial específica, a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s), o tamanho das partículas, a morfologia da superfície, a cristalinidade e a densidade dos sítios ativos (SCHIAVELLO, 1997).

Nesse contexto, uma variedade de semicondutores são utilizados para este objetivo, dentre eles: dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO_3), sulfeto de cádmio (CdS), sulfeto de zinco (ZnS), titanato de estrôncio (SrTiO_3) e óxido férrico (Fe_2O_3) (PEREZ et al., 1998).

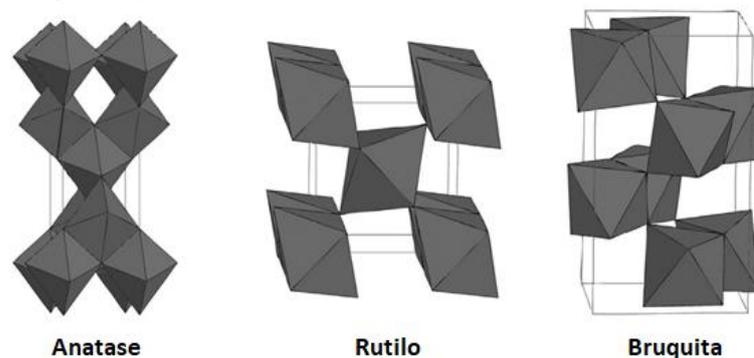
Nogueira e Jardim (1998) relatam que diversos compostos (alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes) podem ser degradados por fotocatalise heterogênea e, na maioria dos casos, esta leva a mineralização completa dos poluentes, transformando-os em CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente.

Dentre os óxidos semicondutores testados como fotocatalisadores, o TiO_2 é um dos mais populares e mais utilizados devido a sua eficiência, inércia química, fotoestabilidade, capacidade de induzir uma grande variedade de reações redox, baixa toxicidade e baixo custo (FUJISHIMA, HASHIMOTO e WATANABE, 2001; SHAYEGAN, HAGHIGHAT e LEE, 2019; WANG, ANG e TADE, 2007). Este semicondutor inorgânico é encontrado em três formas cristalinas (anatase, bruquita e rutilo), pode ser mineral natural ou preparado sinteticamente e possui diversas aplicabilidades como: pigmento, fotocatalisador,

desodorizante, luminescente, enchimento de polímeros e revestimentos, dentre outros (SALEIRO et al., 2010).

Segundo Mahdjoub et al. (2010) e Saleiro et al. (2010) a fase rutilo (estrutura cristalina: tetragonal) é a forma cristalina termodinamicamente mais estável do TiO_2 , enquanto a anatase (tetragonal) e a bruquita (ortorrômbica) são metaestáveis que, quando aquecidas na faixa de temperatura de 350 °C a 1175 °C, se transformam irreversivelmente de forma exotérmica na fase mais estável - rutilo. A Figura 2 mostra as três formas polimórficas do TiO_2 .

Figura 2. Formas polimórficas do dióxido de titânio (TiO_2).



Fonte: Adaptado de KHAKI et al. (2017)

Dentre as três estruturas cristalinas, anatase e rutilo são as fases mais utilizadas e estudadas em fotocatalise, pois além de existirem maiores dificuldades em produzir partículas da forma bruquita, é conhecido que, quando comparadas, as duas primeiras são mais fotoquimicamente ativas (BHAVE e LEE, 2007; ŠTENGL e KRÁLOVÁ, 2011). Comparando-se ainda as fases puras, o TiO_2 anatase apresenta maior fotoatividade que o TiO_2 rutilo, no entanto, verifica-se que esta fotoatividade é melhorada ao misturar-se estas duas fases devido a efeitos sinérgicos que reduzem de forma significativa o *band gap* efetivo do material (SCANLON et al., 2013).

Nos processos de degradação fotocatalítica, o TiO_2 em forma de pó pode ser utilizado de diversas maneiras, tais como: em leito fluidizado, firmado em um suporte adequado (mecanicamente estável, transparente a radiação UV e quimicamente inerte) ou até mesmo disperso em solução aquosa, que é o caso dos conhecidos reatores de lama (POZZO, BALTANÁS e CASSANO, 1997).

A energia de *band gap* é 3,2 eV para a fase anatase; 3,0 eV para a fase rutilo e aproximadamente 3,2 eV para a fase bruquita. Dessa forma, para a aplicação desse material como fotocatalisador, a luz irradiada deverá ter comprimento de onda (λ) menor ou igual a

387 nm (PELAEZ et al., 2012). Esse valor de comprimento de onda pode ser calculado a partir da equação 2.1:

$$\lambda = \frac{h.c}{E} \quad 2.1$$

Sendo:

λ = comprimento de onda da luz irradiada

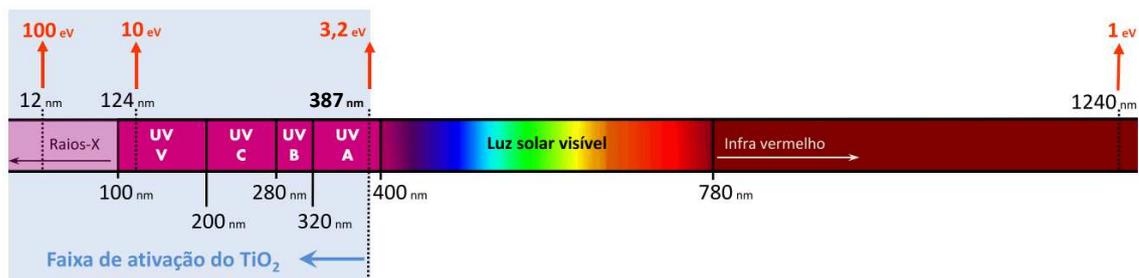
h = constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s)

c = velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^8$ m/s)

E = energia de *bandgap* do TiO₂ (3,2 e.V)

O espectro eletromagnético detalhando a faixa de fotoativação do TiO₂, assim como energias emitidas por fótons em alguns comprimentos de onda estão mostrados na Figura 3.

Figura 3. Espectro eletromagnético destacando a faixa de fotoativação do TiO₂.



Fonte: Adaptado de Doubek (2018).

Sendo o princípio da fotocatalise heterogênea fundamentado na ativação do material semicondutor por uma fonte luminosa - solar ou artificial, observando-se a Figura 3, é possível concluir que a faixa de comprimento de onda relativa a luz solar não é capaz de ativar o dióxido de titânio e isso faz com que sua utilização nestes comprimentos de onda seja limitada. Khaki et al. (2017) menciona que nessa região apenas aproximadamente 3% da luz pode ser absorvida pelo TiO₂ e para que a utilização de energia solar na ativação desse semicondutor seja possível é preciso diminuir sua energia de *band gap*, por exemplo, modificando-o estruturalmente pela utilização íons metálicos e não metálicos; pela deposição de metais nobres; através de sensibilização por complexos inorgânicos ou corantes orgânicos; por complexação de superfície, entre outros. Sendo assim, comprimentos de onda na região UV são mais utilizados quando se é trabalhado com o TiO₂ sem modificações estruturais.

Materiais semicondutores apresentam propriedades elétricas intermediárias entre os materiais condutores e os isolantes; na estrutura de bandas de energia possuem a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e uma região localizada entre a BV e a BC, denominada de *band gap*.

A irradiação de luz no catalisador (semicondutor) faz com que fótons de energias iguais ou superiores à do seu *band gap* sejam absorvidos. Ao absorver a energia do fóton, ocorre uma transição eletrônica da BV para a BC do material, gerando assim uma lacuna positiva na banda de valência (h^+_{BV}). Neste processo, os elétrons promovidos para a banda de condução também podem migrar para a superfície do catalisador e gerar sítios redutores nesta região (e^-_{BC}). A fotoativação da partícula de TiO_2 e consequente geração do par elétron-lacuna (h^+_{BV} / e^-_{BC}) está representada na equação 2.2, onde $h\nu$ representa a energia do fóton absorvida pela partícula de TiO_2 (LIN et al., 2013; SURI et al., 1993; TANG e HUREN AN, 1995; TURCHI e OLLIS, 1990).



O par elétron-lacuna gerado pode então se recombinar e produzir energia térmica em forma de calor ou interagir com moléculas presentes no meio. As lacunas positivas (agindo como fortes agentes oxidantes) podem migrar para a superfície do semicondutor e oxidar os compostos orgânicos por transferência eletrônica direta ou também podem reagir com espécies do meio (doadoras de elétrons) e produzirem poderosos radicais livres oxidantes, tais como radicais $\bullet OH$, que também podem oxidar componentes orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador. As equações seguintes representam esse mecanismo (LIN et al., 2013; SURI et al., 1993; TANG e HUREN AN, 1995; TURCHI e OLLIS, 1990).

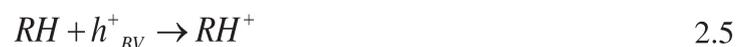
- Reação entre a água adsorvida na superfície do TiO_2 e a lacuna positiva:



- Reação entre grupos OH^- adsorvidos na superfície do TiO_2 e a lacuna positiva:



- Reação entre compostos orgânicos adsorvidos na superfície do TiO_2 e a lacuna positiva:

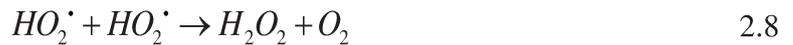


Por outro lado, os elétrons que migraram para a banda de condução do material geram nessa região uma atmosfera extremamente redutora capaz de reduzir compostos. Inúmeros compostos “sequestradores” podem atuar como receptores desses elétrons, mas comumente essas reações ocorrem com oxigênio adsorvido na superfície do material produzindo um precursor do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que pode reagir gerando outros compostos oxidantes conforme mostram as equações a seguir (LIN et al., 2013; SURI et al., 1993; TANG e HUREN AN, 1995; TURCHI e OLLIS, 1990).

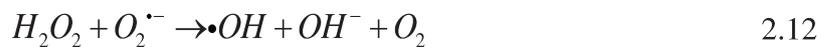
- Formação do $O_2^{\bullet-}$:



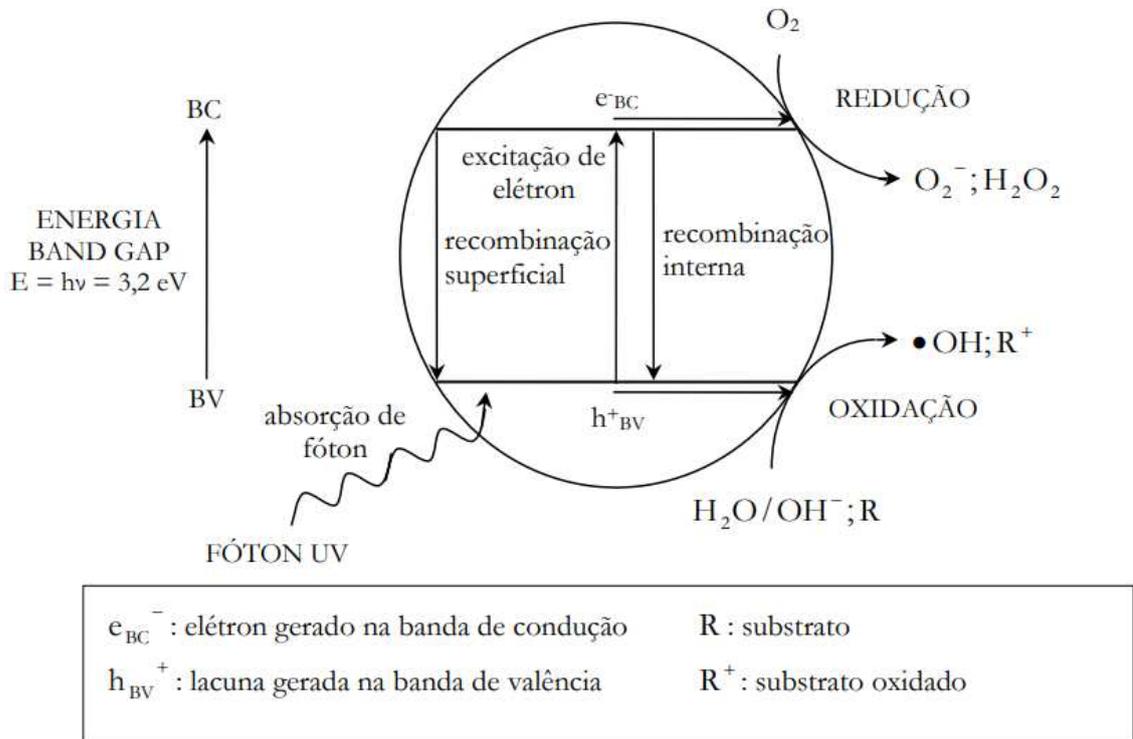
- Formação do H_2O_2 :



À medida que peróxido de hidrogênio é formado no meio, radicais também podem ser gerados a partir da quebra dessas moléculas:



A Figura 4 ilustra de forma simplificada o esse mecanismo da fotoativação do TiO_2 .

Figura 4. Mecanismo simplificado da fotoativação do TiO₂.

Fonte: Ferreira (2005)

Desse modo, na fotocatalise heterogênea, uma atmosfera intensamente oxidante e redutora é formada para atuar na degradação dos compostos, sendo inúmeras as possibilidades de reação entre o substrato e os radicais gerados. Essa técnica, no entanto, tem sua eficiência diretamente dependente da competição entre a recombinação dos pares elétron-lacuna e a retirada dos elétrons da superfície do catalisador por moléculas aceptoras de elétrons, pois, quando a recombinação ocorre, a eficiência quântica é reduzida e afeta diretamente a funcionalidade do catalisador (LIN et al., 2013).

De acordo com Ponczek (2014), a presença de umidade nos sistemas fotocatalíticos também desempenha um papel de fundamental importância nas degradações, pois os radicais hidroxilas responsáveis por degradar os compostos orgânicos também são derivados da água adsorvida na superfície catalítica (Equação 2.3). Uma vez que esses radicais hidroxila gerados são consumidos durante as reações, a hidratação contínua do meio reacional é necessária para que a atividade fotocatalítica do TiO₂ seja mantida.

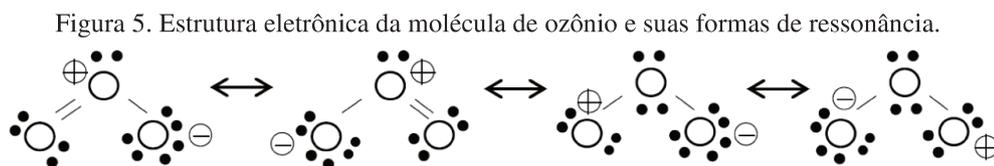
Rochetto e Tomaz (2014) mencionam ainda que a fotodegradação é facilitada quando um nível mínimo de vapor de água é mantido no sistema, mas que elevados níveis de umidade podem inibir as reações fotocatalíticas. Alberici (1996) associa a inibição dessas reações na presença de elevados níveis de vapor de água ao consumo de íons radicais

superóxido ($O_2^{\cdot-}$) pelas moléculas de água; a competitividade adsortiva pelos sítios ativos do catalisador entre as moléculas de água e os compostos a serem degradados; e ao aumento da taxa de recombinação do par elétron/lacuna em virtude da atenuação da penetração da luz no meio devido à presença excessiva de moléculas de água.

Apesar de ser uma técnica promissora no controle da poluição, principalmente no que diz respeito a compostos encontrados em baixas concentrações, alguns problemas ainda são enfrentados por essa tecnologia. Por exemplo, alguns intermediários reacionais são formados no decorrer das reações e podem atuar diretamente na desativação do catalisador fazendo com que o sistema tenha sua eficiência diminuída (YU e LEE, 2007). Aliada a essa baixa eficiência, é reportado que em muitos casos longos tempos de residência são necessários, resultando também em uma capacidade de oxidação limitada (ZHANG, JIANG e SHANGGUAN, 2016).

2.5 Utilização do ozônio associado a fotocatalise heterogênea

O ozônio (O_3) é um gás parcialmente solúvel em água, instável e que apresenta elevada reatividade devido às suas formas de ressonância com átomos de oxigênio carregados positivamente e negativamente (Figura 5). Fato este que o torna um poderoso oxidante, capaz de oxidar substâncias orgânicas e inorgânicas (BELTRÁN e REY, 2017).



Fonte: Beltrán e Rey (2017)

De modo geral, as reações de oxidação na presença de ozônio podem ocorrer através do contato direto com a molécula de O_3 ou por oxidação indireta através de radicais $\bullet OH$ gerados a partir da decomposição desta. Este tipo de oxidação é, portanto, amplamente utilizado em sistemas de fase líquida, como em processos de esterilização e tratamento de águas.

Estudos em fase gasosa mostram que quando apenas O_3 é utilizado para degradação de compostos orgânicos, devido a sua instabilidade molecular, geralmente uma baixa eficiência é obtida e problemas relativos à mineralização completa dos poluentes são enfrentados. Sendo assim, como forma de solucionar esses problemas, processos combinados tais como O_3/UV ,

O_3/H_2O_2 e $TiO_2/UV/O_3$ têm sido investigados (WANG e CHEN, 2020; ZHANG, JIANG e SHANGGUAN, 2016).

Uma dessas possíveis combinações, a fotocatalise heterogênea associada com ozônio - também conhecida como ozonização fotocatalítica (por exemplo: um sistema $TiO_2/UV/O_3$) - provoca a ocorrência de múltiplos subprocessos no meio oxidativo: fotocatalise (TiO_2/UV), ozonização (O_3), ozonização catalítica (O_3/TiO_2) e ozonização fotocatalítica (O_3/UV), onde as interações entre o catalisador, a luz UV e o ozônio originam um efeito sinérgico que resulta em um processo aprimorado e com maior eficiência do que a soma desses processos individuais (HUANG e LI, 2011; MEHRJOUEI, MÜLLER e MÖLLER, 2015; QI, SUN e CHI, 2007; YU e LEE, 2007; YUAN et al., 2013).

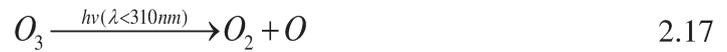
Uma vez que a adição de ozônio em um sistema TiO_2/UV torna possível a presença de novos radicais oxidantes no meio, um aumento na quantidade de radicais reativos é obtido e significativas melhorias na taxa de degradação de compostos têm sido observadas, além de um aumento na durabilidade do catalisador em virtude do favorecimento da não desativação deste devido a oxidação pelo ozônio de moléculas fortemente adsorvidas a sua superfície (DA COSTA FILHO e VILAR, 2019; HUANG e LI, 2011; MARCHIORI et al., 2019; RIBEIRO et al., 2020; ZHANG e LIU, 2004).

Qi, Sun e Chi (2007), por exemplo, obtiveram eficiência de degradação do formaldeído em um sistema combinado $TiO_2/UV/O_3$ duas vezes maior do que quando comparada com a fotocatalise pura (TiO_2/UV). Já Ye et al. (2009) mostraram que dentre seis diferentes tipos de processos oxidativos (UV/ar , O_3 , UV/O_3 , TiO_2/O_3 , $TiO_2/UV/O_2$ e $TiO_2/UV/O_3$), o sistema $TiO_2/UV/O_3$ foi o mais eficiente para mineralizar o 4-Cloronitrobenzeno.

Pengyi et al. (2003) afirmam que neste processo o ozônio presente na fase gasosa atua como acceptor dos elétrons promovidos para a banda de condução, similarmente ao oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, dando origem a novos radicais $\bullet OH$, como descrevem as equações a seguir.



Além disso, o O_3 quando exposto a luz com comprimento de onda menor que 310 nm também pode sofrer fotólise direta e gerar radicais oxidantes (equações 2.17 e 2.18), aumentando ainda mais o poder oxidativo do sistema.



Além dos fatores já mencionados, outras condições também podem estar relacionadas ao efeito sinérgico obtido ao se combinar o processo fotocatalítico com o ozônio, são elas:

- a) A maior eletroafinidade do ozônio quando comparado ao oxigênio (2,14 eV e 0,44 eV, respectivamente) (PICHAT et al., 2000) que favorece a preferencial captura do elétron da banda de condução do semicondutor pelas moléculas de ozônio (equação 2.14), gerando mais radicais reativos e, por conseguinte, reduzindo a indesejada recombinação dos pares elétron-lacuna (h^+_{BV} / e^-_{BC}). Apesar disso, é importante mencionar que tanto a interação entre os elétrons promovidos para a banda de condução com o oxigênio adsorvido (equação 2.6) quanto com o ozônio (equação 2.14), são importantes para a geração de radicais reativos e a conseguinte redução dessa taxa de recombinação (HUANG e LI, 2011; MEHRJOUEI, MÜLLER e MÖLLER, 2015).
- b) Uma maior relação $\left[\frac{\bullet OH_{gerado}}{(h^+_{BV} / e^-_{BC})_{consumido}} \right]$, uma vez que para a geração de radicais $\bullet OH$, apenas um elétron é necessário quando o ozônio é a molécula aceptora (equações 2.14 a 2.16), enquanto que três elétrons são necessários quando apenas o oxigênio é acceptor (equações 2.6 a 2.13) (AGUSTINA, ANG e VAREEK, 2006; DA COSTA FILHO e VILAR, 2019).

Sendo assim, ao combinar a fotocatalise com o ozônio, além de outras espécies oxidantes serem formadas, novas rotas de formação de $\bullet OH$ também se tornam possíveis (HUANG, 2010). Ademais, a degradação dos compostos passa a ocorrer não somente na superfície do catalisador, mas também no fluxo gasoso, aumentando assim, a eficiência do processo fotocatalítico (HUANG, 2010; RIBEIRO et al., 2020).

Ebrahimi et al. (2017) acrescentam ainda que dada essas novas possibilidades de geração de mais radicais reativos para degradar os COVs, a probabilidade da saturação dos sítios ativos do catalisador é reduzida, as chances dos intermediários gerados também serem oxidados e removidos da superfície catalítica é aumentada e, portanto, mais sítios ativos do catalisador são expostos às moléculas a serem degradadas, atingindo assim, um aumento na eficiência da remoção de poluentes.

Neste contexto, diversos trabalhos já abordaram a degradação de compostos como corantes (KIM et al., 2011; SUN et al., 2013), fenol (SUZUKI, ARAKI e YAMAMOTO, 2015), formaldeído (QI, SUN e CHI, 2007), hexano (ZHANG e LIU, 2004), ciclohexano (MARCHIORI et al., 2019) e tolueno (HUANG e LI, 2011; PENGYI et al., 2003; YU e LEE, 2007) em sistemas $TiO_2/UV/O_3$. Entretanto, com relação ao aromático etilbenzeno, muitos estudos estão relacionados apenas a diferentes processos oxidativos (CHENG et al., 2013b; HINOJOSA-REYES et al., 2013; HUANG et al., 2010; KOROLOGOS et al., 2012), em alguns casos, a desativação catalítica ainda é reportada (BOULAMANTI, KOROLOGOS e PHILIPPOPOULOS, 2008; CHENG et al., 2013a) e uma parcela considerável trata concentrações abaixo de 30 ppmv desse composto orgânico (CHENG et al., 2013b; HUANG et al., 2010; KOROLOGOS et al., 2012; KOROLOGOS, PHILIPPOPOULOS e POULOPOULOS, 2011). Além disso, não foi encontrado na literatura a associação entre fotocatalise heterogênea e ozônio para a degradação de etilbenzeno em correntes gasosas.

Sendo assim, neste trabalho será avaliada a degradação do etilbenzeno (72-78 ppmv) em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO_2 , radiação UV e ozônio. Será investigada a influência de parâmetros como vazão da corrente gasosa, concentração de ozônio, umidade relativa da corrente e percentual de recobrimento catalítico do reator no percentual de degradação do composto orgânico. Uma vez que as condições operacionais podem afetar significativamente a eficiência desse processo oxidativo (MEHRJOUEI, MÜLLER e MÖLLER, 2015), este estudo visa obter condições em que elevadas conversões de etilbenzeno sejam atingidas, associadas aos menores tempos espaciais e concentrações de ozônio possíveis sem que ocorra a desativação do catalisador (TiO_2). Dessa forma, o mesmo poderá embasar a aplicação do processo em maiores escalas.

3. Material e métodos

O reator utilizado nesta pesquisa e o sistema experimental são similares aos já estudados anteriormente nos trabalhos mencionados na Tabela 1. Tais trabalhos obtiveram êxito na degradação de diversos compostos alifáticos, cíclicos e acíclicos (metilciclohexano, ciclohexano, hexano, 2,2,4-trimetilpentano, octano e decano). Entretanto, reportaram baixas conversões e desativação catalítica ao avaliar aromáticos como o-xileno (ROCHETTO, 2012) e tolueno (MARCHIORI, 2017). Sendo assim, tendo em vista os desafios encontrados ao degradar compostos aromáticos, este estudo aborda a degradação do etilbenzeno na presença de radiação UV, TiO₂ e O₃, mencionada na literatura como alternativa promissora para melhorar significativamente a eficiência de processos de degradação fotocatalítica. Os tópicos a seguir descreverão o material e métodos utilizados no projeto.

As principais diferenças entre o sistema em questão e o sistema base estudado por Rochetto (2012) encontram-se na corrente de ozônio (O₃) inserida na entrada reator e na área de impregnação do catalisador, que neste trabalho é feita na parede externa do tubo de quartzo e no trabalho de Rochetto (2012) foi na superfície interna do cilindro de titânio. As especificações do composto orgânico e do catalisador utilizados estão descritos abaixo.

- Etilbenzeno, pureza 99%, Sigma-Aldrich. Lote: SHBF2728V;
- Dióxido de titânio, Aeroxide TiO₂ P25 Evonik Industries. Lote: 613121098.

3.1 Reator fotocatalítico

Para a degradação do composto orgânico foi utilizado o mesmo reator tubular de paredes de titânio já estudado nos trabalhos de Rochetto (2012), Fujimoto (2014), Ponczek (2014), Marchiori (2017) e Silveira (2017). Este reator possui as seguintes dimensões: 6,9 cm x 90 cm x 0,4 cm (diâmetro interno x comprimento x espessura). No seu interior é fixado um tubo cilíndrico de quartzo com fundo fechado de 5,5 cm de diâmetro externo e 100 cm de comprimento, de modo que o escoamento dos gases é anular e o volume interno anular útil, calculado pela equação 3.1, é 1.227 mL. Além disso, a aproximadamente 1,7 cm das paredes internas do tubo de quartzo uma lâmpada do tipo UV-C é introduzida e é utilizada como fonte de radiação do sistema.

$$V_{\text{útil}} = \frac{\pi \cdot (d_{i_{\text{reator}}}^2 - d_{e_{\text{tubo}}}^2)}{4} \cdot L \quad 3.1$$

Sendo:

$V_{\text{útil}}$ = volume interno anular útil do reator (cm^3);

$d_{i_{\text{reator}}}$ = diâmetro interno do reator tubular (6,9 cm);

$d_{e_{\text{tubo}}}$ = diâmetro externo do tubo de quartzo (5,5 cm);

L = comprimento do reator (90 cm).

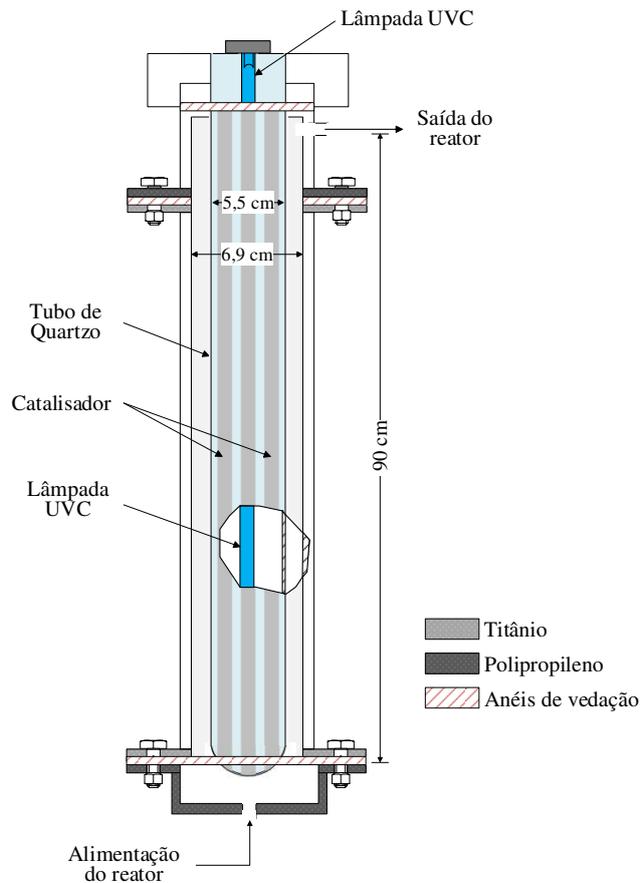
Dos 90 cm de comprimento do reator, 85 cm são relativos ao corpo cilíndrico de titânio e 5 cm à peça de polipropileno acoplada na parte superior deste, que tem a função de auxiliar no suporte do tubo de quartzo e da lâmpada UV; além de, juntamente com borrachas (*orings*), contribuir com a vedação do reator.

Na parte inferior do cilindro de titânio, uma peça de polipropileno (8,5 cm x 18 cm x 5,9 cm - diâmetro interno x diâmetro externo x altura) também é acoplada, juntamente com uma borracha de vedação (6,9 cm x 18 cm x 1 cm - diâmetro interno x diâmetro externo x espessura), no entanto, como a oxidação do composto orgânico ocorre na superfície do quartzo recoberta por catalisador e na fase gasosa onde há incidência de radiação UV, considera-se que o volume dessa peça não influencia de forma significativa nos resultados de degradação, logo é considerado volume morto do reator e, portanto, não é considerado na equação 3.1.

Neste reator, o tubo de quartzo apresenta duas funções principais: suportar o catalisador e evitar o contato direto da lâmpada UV com a corrente gasosa que contém compostos possivelmente nocivos a vida útil desta. O quartzo é transparente à radiação UV, logo permite que os fótons provenientes da lâmpada ativem o catalisador escolhido.

A alimentação da corrente gasosa contaminada com o COV é feita de forma contínua na parte inferior e a saída é na parte superior do reator como mostrado a Figura 6. O escoamento dos gases ocorre na região anular entre o tubo cilíndrico de titânio e o de quartzo.

Figura 6. Representação do fotorreator.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em reatores de fluxo contínuo e volume constante, a relação entre o volume do reator e a vazão total alimentada é conhecida como tempo espacial (τ). Esta grandeza é, por sua vez, dada em unidade de tempo e definida como o tempo necessário para que um volume de alimentação seja processado. Ela é calculada de acordo com a equação 3.2. Quando a massa específica do fluido que escoar no reator permanece constante, este tempo espacial é também igual ao tempo de residência médio (\bar{t}), que significa o tempo médio em que cada elemento de fluido permanece dentro do reator (LEVENSPIEL, 1999).

$$\tau [\text{tempo}] = \frac{V [\text{volume}]}{v_o \left[\frac{\text{volume}}{\text{tempo}} \right]} \quad 3.2$$

Sendo:

τ = tempo espacial;

V = volume do reator (neste caso: $V_{\text{útil}}$ calculado pela equação 3.1);

v_o = vazão de alimentação do reator.

Para estudar a influência do catalisador na degradação do COV, assim como permitir a passagem de radiação UV para o fluxo gasoso com o objetivo de possibilitar a formação de mais radicais oxidantes a partir da fotólise do ozônio em fase gasosa, diferentes áreas de recobrimento catalítico no tubo de quartzo foram testadas. Essa área foi calculada pela equação 3.3.

$$A_{catalítica} = \pi.d_{e_{tubo}}.L.F \quad 3.3$$

Sendo:

$A_{catalítica}$ = área de recobrimento catalítico (cm²)

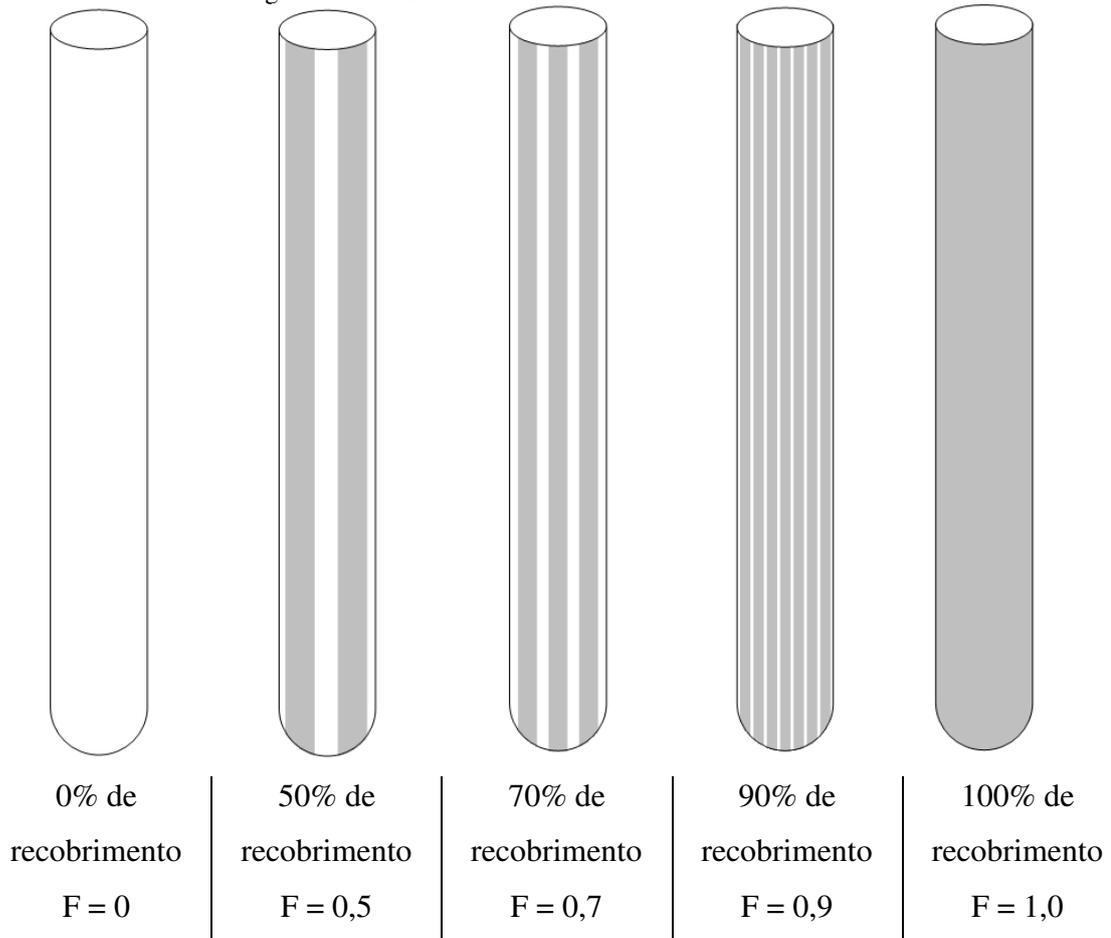
$d_{e_{tubo}}$ = diâmetro externo do tubo de quartzo (cm);

L = comprimento do reator (cm);

F = fator percentual de recobrimento.

Portanto, ao recobrir 100% do tubo de quartzo, a área catalítica a irradiada foi 1.555 cm². Os percentuais de recobrimento que foram avaliados e o fator percentual (F) a ser considerado no cálculo das áreas catalíticas são mostrados na Figura 7.

Figura 7. Percentuais de recobrimento catalítico avaliados.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2 Catalisador

O catalisador escolhido para ser impregnado na parede externa do tubo de quartzo foi o dióxido de titânio (TiO_2), composto químico amplamente utilizado em pesquisas relacionadas a fotocatalise heterogênea. Este é o mesmo que foi utilizado e previamente caracterizado por Silveira (2017) e Doubek (2018), o Aeroxide TiO_2 P25 Evonik, que de acordo com Athanasekou, Likodimos e Falaras (2018) é um dos fotocatalisadores que apresenta melhor desempenho sob irradiação de luz UV.

Segundo os dados do fabricante (Evonik), este catalisador é composto por uma mistura das fases cristalinas anatase e rutilo, apresenta elevado grau de pureza ($\geq 99,5\%$); elevada área superficial específica ($35\text{-}65 \text{ m}^2/\text{g}$); excelente estabilidade térmica e química e é fotoativo sob radiação UV-B.

3.2.1 Impregnação do catalisador

O catalisador foi impregnado na parede externa do quartzo com o auxílio de uma pistola de pintura pneumática (marca STELS e modelo 5731455) através de uma suspensão 2,5% (m/v) de dióxido de titânio preparada em álcool etílico hidratado 46 °INPM. Para cada recobrimento de reator, foi utilizado um volume de 40 mL da suspensão e a aplicação foi feita em camadas ao redor do tubo até o fim do volume total.

Nos reatores com 50%, 70% e 90% de recobrimento catalítico, a área que não deveria ser impregnada com o catalisador (calculada pela equação 3.4) foi isolada antes da pintura com oito tiras de fita crepe azul (Scotch Blue 3M), de mesma largura e longitudinalmente dispostas ao redor do tubo de quartzo (Figura 7). Imediatamente após a pintura todas elas foram removidas. Segundo o fabricante, esta fita é específica para pinturas e caracterizada por não deixar resíduos de adesivo na superfície em que é aplicada, evitando assim a necessidade de qualquer limpeza após sua remoção. É importante também mencionar que as aplicações do TiO₂ foram feitas de maneira similar, em camadas ao redor do tubo de quartzo e de modo que ao retirar as fitas o catalisador que havia sido impregnado nelas também foi removido. Dessa forma, uma espessura de recobrimento catalítico similar entre os reatores pôde ser obtida.

$$A_{isolada} = \pi \cdot d_{e\ tubo} \cdot L \cdot (1 - F) \quad 3.4$$

Sendo:

$A_{isolada}$ = área a ser isolada com fita crepe azul (cm²)

$d_{e\ tubo}$ = diâmetro externo do tubo de quartzo (cm);

L = comprimento do reator (cm);

F = fator percentual de recobrimento.

3.2.2 Caracterização do catalisador

As análises de caracterização do catalisador antes de sua utilização (TiO₂ puro, conforme recebido do fabricante) foram anteriormente realizadas por Silveira (2017) e também discutidas por Doubek (2018), dessa forma não foi necessário refazê-las. As mesmas foram realizadas em parceria com o Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), localizado na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, e estão descritas na Tabela 5. Os resultados de cada uma delas serão apresentados adiante.

Tabela 5. Caracterizações realizadas no catalisador antes da sua utilização.

TÉCNICA	OBJETIVO	EQUIPAMENTO	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
Difração de raios X (DRX)	Identificar as fases de TiO ₂ presentes, calcular a composição da fase cristalina e o grau de cristalinidade.	Philips Analytical X Ray Modelo: X'Pert-MPD	Radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA, velocidade de 1° min^{-1} e temperatura ambiente. Difratogramas obtidos na região 2Θ , variando de 10° a 90° .
Brunauer, Emmett e Teller (BET)	Determinar a área superficial específica, o volume e o diâmetro de poros do material.	Micrometrics ASAP Modelo: 2010 V5 03	Isotermas de adsorção/dessorção utilizando N ₂ em pressões relativas entre 0,06 e 0,2. Amostra previamente aquecida por 24h a 100°C , posteriormente acomodada no porta amostra e aquecida novamente por 16h a 150°C .
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Verificar a morfologia da estrutura cristalina e a topografia superficial do material.	LEO Electron Microscopy Modelo: LEO440i	Corrente de sonda de 5 pA, tensão de aceleração de 15 kV, distância de trabalho de 25 mm e pré tratamento das amostras em um <i>Sputter Coater</i> para depósito de uma cobertura ultrafina de ouro na superfície do material, uma vez que o TiO ₂ não é condutor de eletricidade.
Absorção de luz UV e visível com reflectância difusa	Identificar os espectros de absorção de luz UV e visível (comportamento óptico) e estimar o valor de <i>band gap</i> .	Agilent UV-Vis-NIR spectrophotometer Modelo: Cary 5000	Equipamento utilizado com acessório para reflectância difusa para possibilitar a visualização dos espectros na região entre 200 nm e 700 nm. Foi utilizado como branco o poliretrafluoretileno (PTFE).
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	Identificar os elementos químicos presentes.	EDS Modelo: 6070	Tensão de aceleração de 20 kV e corrente de feixe de 600 pA.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Doubek (2018) e Silveira (2017).

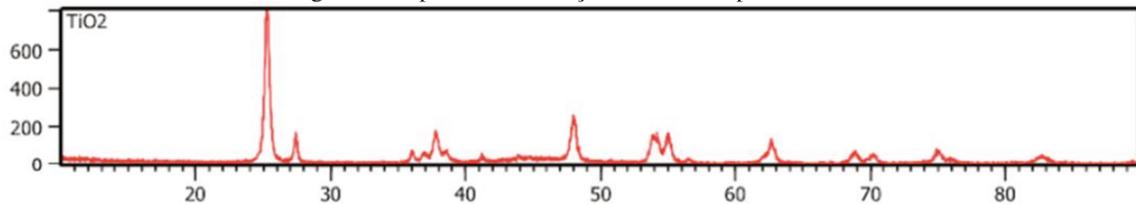
Após as reações fotocatalíticas, amostras do catalisador da base (entrada) e do topo (saída) do reator foram coletadas e analisadas por termogravimetria (TGA/DTGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para que fosse possível verificar se compostos foram adsorvidos em sua superfície. As informações das caracterizações realizadas estão dispostas na Tabela 6 e os resultados das mesmas estão apresentados no tópico 4.5 deste trabalho.

Tabela 6. Caracterizações realizadas no catalisador após sua utilização.

TÉCNICA	OBJETIVO	EQUIPAMENTO	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
Termogravimetria (TGA/DTGA)	Verificar a perda de massa da amostra com o aumento da temperatura.	Mettler Toledo Modelo: TGA/DSC1 (Schwerzenbach, Suíça)	As amostras foram acomodadas em um cadinho de alumina e analisadas na faixa de temperatura de 25°C a 900°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e 50 mL/min de ar como gás de análise.
Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Identificar compostos adsorvidos na superfície do catalisador após as reações fotocatalíticas.	Thermo Scientific Modelo: Nicolet 6700 (Madison, USA)	Pastilhas foram formadas através da amostra prensada com KBr na proporção 0,5/100 durante 4 minutos em 7 toneladas. Foram obtidos espectros de FTIR na faixa de 400 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹ , com resolução de 4cm ⁻¹ e 64 varreduras.

3.2.2.1 Difração de raios X (DRX)

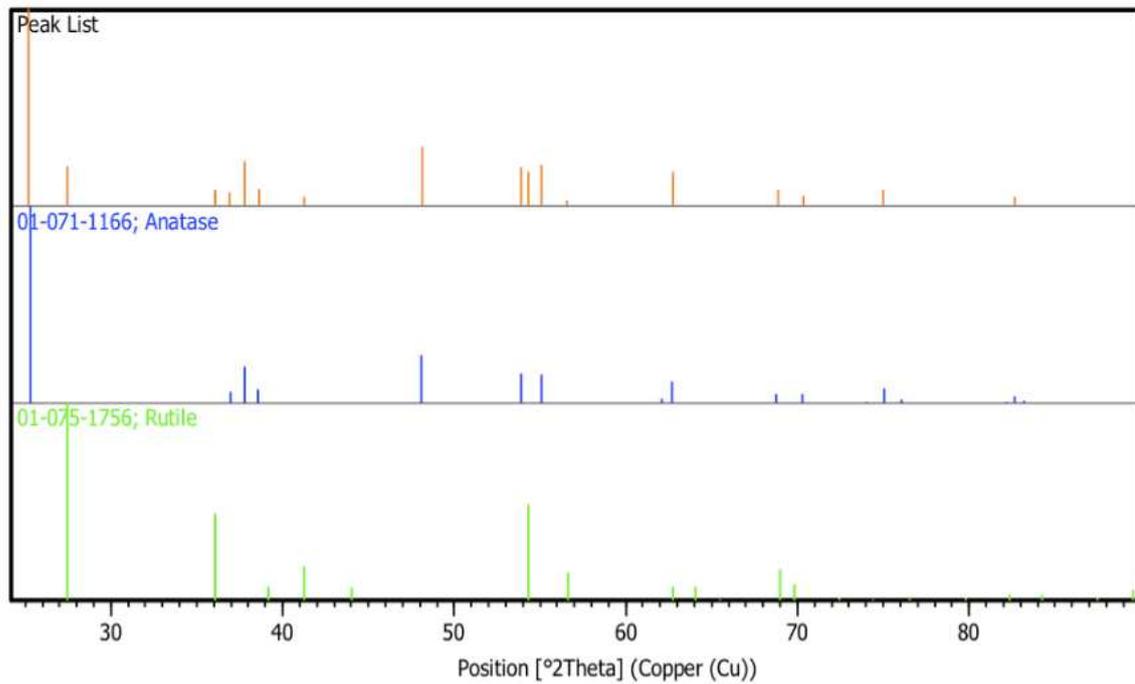
A análise de DRX realizada por Silveira (2017) indica que o TiO₂ estudado apresenta estrutura cristalina bem definida, justificada pelos nítidos picos obtidos no difratograma apresentado na Figura 8.

Figura 8. Espectro de difração de raios X para o TiO₂.

Fonte: Adaptado de Silveira (2017).

O difratograma obtido foi comparado com a base de dados do equipamento utilizado, como mostra a Figura 9. A partir disto foi possível quantificar as fases presentes na amostra. O resultado obtido foi: 79% da fase anatase e 21% da fase rutilo. Resultado este que corrobora com as especificações do fabricante.

Figura 9. Comparação entre o difratograma obtido do TiO₂-P25 e os padrões difratométricos da anatase e rutilo.



Fonte: Silveira (2017)

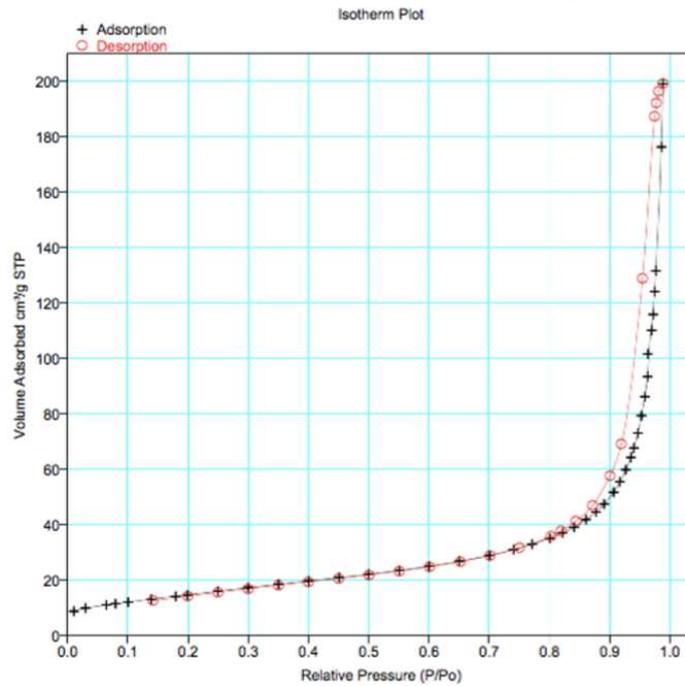
3.2.2.2 Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A área superficial por unidade de massa, o volume e o diâmetro de poros do TiO₂ foram obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção utilizando gás N₂ (nitrogênio) e o método BET. Dessa forma, obteve-se como resultados:

- Área superficial (BET): 52,21 m²/g;
- Volume médio dos poros: 0,1879 cm³/g;
- Diâmetro médio dos poros: 13,2 nm.

Resultados similares a estes também foram reportados por Hinojosa-Reyes, Rodríguez-González e Arriaga (2012) e Shayegan et al. (2018). A Figura 10 mostra as isotermas obtidas nesta análise.

Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio no TiO₂.

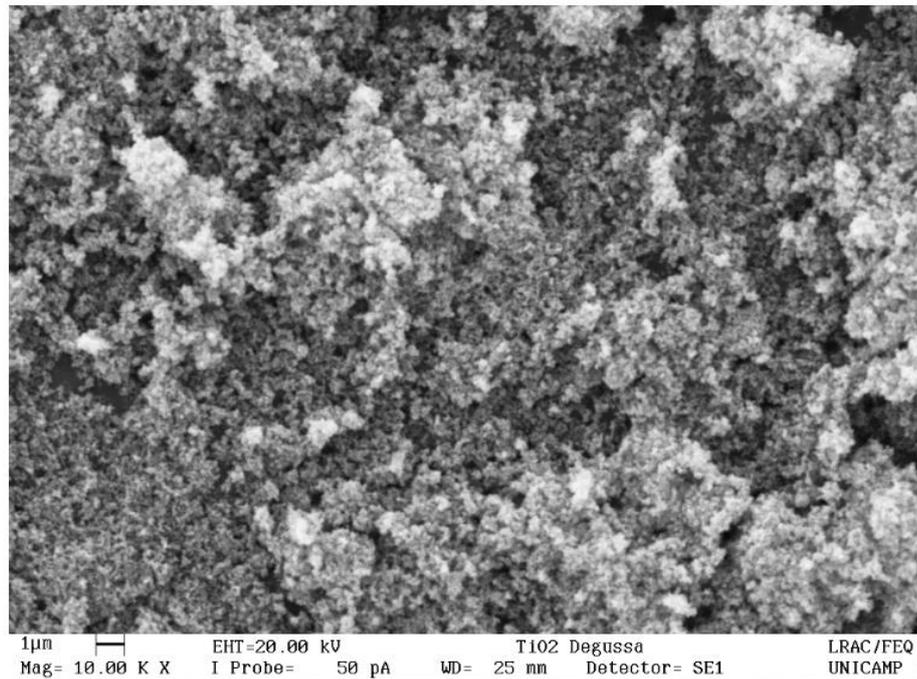


Fonte: Silveira (2017)

Doubek (2018) afirma que esse tipo de isoterma apresentada na Figura 10, onde observa-se pouca diferença entre as curvas de adsorção e dessorção, é característica de materiais não porosos ou macroporosos e que o TiO₂ em questão é um material reconhecidamente não poroso. Além disso, a autora menciona que os pequenos valores de diâmetro e volume de poros encontrados na análise são favoráveis à fotocatalise heterogênea, pois estando os sítios ativos do catalisador localizados na superfície dele, o contato entre eles e os compostos orgânicos a serem degradados é facilitado, assim como sua exposição à radiação, permitindo assim reações de oxidação mais rápidas e efetivas.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Silveira (2017) analisou a superfície do material, que apresentou uniformidade e satisfatória distribuição de partículas de TiO₂ na amostra. O resultado da análise está mostrado na Figura 11.

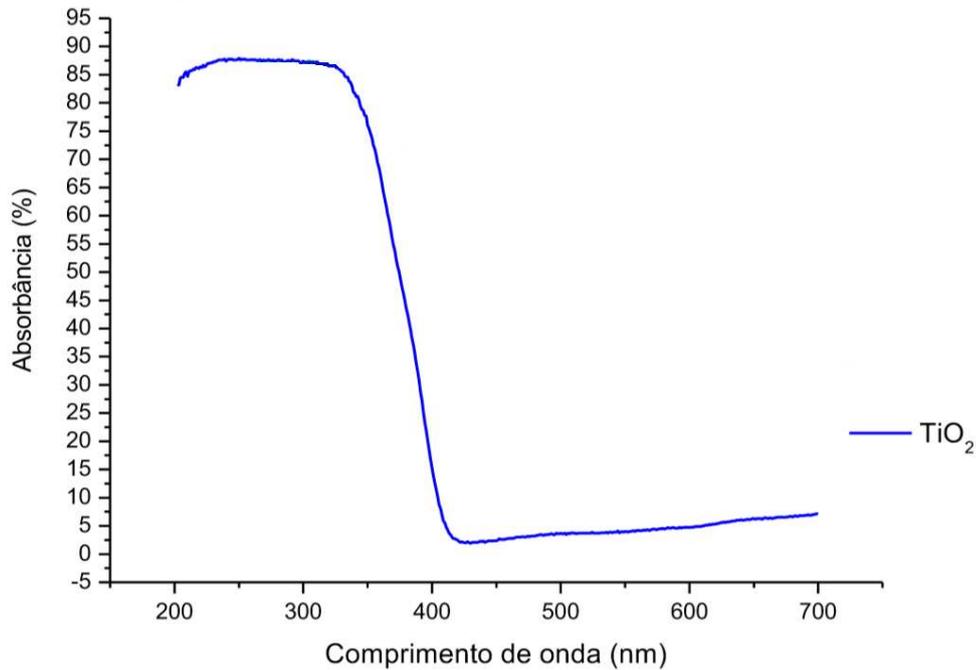
Figura 11. Imagem de MEV para o TiO₂-P25.

Fonte: Silveira (2017).

3.2.2.4 Absorção de luz UV-Vis com reflectância difusa

Através da absorção de luz UV e visível com o acessório para reflectância difusa, Silveira (2017) obteve para o TiO₂ o espectro de absorção de luz na faixa de 200 a 700 nm (mostrado na Figura 12), calculou a energia de fóton e através do método de Kubelka-Munk obteve a energia de *band gap* do material igual a 3,3 eV. Valor este que corrobora com os apresentados por Hinojosa-Reyes, Rodríguez-González e Arriaga (2012) e Nagaveni et al. (2004).

Figura 12. Espectro de absorção do TiO₂ na região UV-Visível.



Fonte: Adaptado de Silveira (2017).

É possível observar a partir da Figura 12 que para comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, correspondentes à região de luz visível, a amostra absorveu apenas 2 a 7,5% da luz. Já nos comprimentos de onda entre 200 e 350 nm, correspondentes à faixa de radiação UV, aproximadamente 87,5% da luz foi absorvida. Portanto, este resultado indica que o uso da radiação UV na fotoativação do TiO₂ é apropriado e que não seria indicado a utilização de luz solar para este trabalho.

3.2.2.5 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Adicionalmente as análises realizadas por Silveira (2017), Doubek (2018) realizou a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para identificar os elementos químicos presentes na amostra de catalisador e, apesar de o equipamento utilizado apresentar limitações quanto a exatidão dos resultados relativos ao oxigênio (número atômico (Z) <11), foi obtido percentual mássico de titânio acima de 95% e elementos traços, tais como: silício, alumínio, bário e cálcio, considerados impurezas do material.

3.3 Fonte de radiação

Como já mencionado na seção de revisão bibliográfica, para que a forma mineral anatase do TiO₂ tenha seus elétrons excitados, é necessário radiação com comprimentos de onda menores ou iguais a 387 nm (PELAEZ et al., 2012). Portanto, como fonte de radiação foi

utilizada uma lâmpada UV de 100 W de potência, do tipo germicida, com emissão típica na banda UV-C e caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (*Trojan Technologies Company*). Desse modo, foi garantida uma energia emitida pelos fótons de 4,9 eV, superior a energia de *band gap* do TiO₂, já calculada por Silveira (2017) - igual a 3,3 eV - e adequada para que os elétrons do catalisador sejam excitados.

3.4 Geração de ozônio

Para a geração de ozônio, um dos constituintes da corrente de entrada do reator, utilizou-se o Ozonizador P+25 da marca Panozon que foi alimentado com ar ambiente vindo do compressor acoplado ao sistema experimental e previamente tratado em dois leitos de carvão ativado para remoção de possíveis contaminantes orgânicos presentes e em um leito de sílica gel para remoção de excesso de umidade. A vazão de ar injetada no ozonizador foi controlada por um rotâmetro de alta precisão.

O ozonizador utilizado converte o oxigênio (O₂) presente no ar em ozônio (O₃) seguindo a relação estequiométrica:



Sendo o ar atmosférico constituído por 21% de oxigênio, 78% de nitrogênio e 1% de outros gases traços, a vazão do ozônio gerado pelo equipamento é calculada pela equação 3.6.

$$Q_{O_3} = Q_{ar} \cdot 0,21 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0,98 \quad 3.6$$

Sendo:

Q_{O_3} = vazão de ozônio gerado (mL/min);

Q_{ar} = vazão de ar alimentada no ozonizador (mL/min);

0,21 = percentual de oxigênio presente no ar;

$\frac{2}{3}$ = relação estequiométrica da transformação de O₂ em O₃;

0,98 = eficiência do ozonizador.

Para quantificar a produção de ozônio e, por conseguinte, a eficiência da geração de ozônio do ozonizador foi utilizado o método iodométrico por titulação indireta proposto por

Marchiori (2017), adaptado da APHA, AWWA e WPCF (1998). Utilizou-se, portanto, para este procedimento as soluções descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Soluções utilizadas no método iodométrico de quantificação de ozônio.

	FÓRMULA MOLECULAR	CONCENTRAÇÃO
Iodeto de potássio	KI	2% (m/v)
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	1 mol/L
Tiosulfato de sódio pentahidratado	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	0,0243 N
Amido	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1% (m/v)

A metodologia seguida por Marchiori (2017) é fundamentada na capacidade do ozônio oxidar o iodeto de potássio e liberar iodo na solução, que é inicialmente incolor e torna-se amarelo-castanho intenso após a liberação deste. Essa reação química ocorre de acordo com a equação:



Nessa reação, o agente oxidante (O₃) em contato com os íons iodeto presentes em excesso na solução (provenientes do KI), reage produzindo iodo que é posteriormente quantificado por titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Sendo assim, ao quantificar-se o iodo produzido, quantifica-se indiretamente o ozônio gerado pelo ozonizador.

Dessa forma, o procedimento realizado neste trabalho e também por Marchiori (2017) para a quantificação do O₃ gerado é:

1) Adiciona-se 100 mL da solução de iodeto de potássio 2% (incolor) a um lavador de gases.

2) Conecta-se o lavador de gases na linha do gerador de ozônio (na vazão de interesse) e borbulha-se durante 5 minutos a solução de KI 2% com o ozônio gerado. Nessa etapa a solução do lavador adquire coloração amarelo-castanho intenso.

3) Após o borbulhamento, transfere-se a solução de cor amarelo-castanho intenso para um *erlenmeyer* de 200 mL.

4) Adiciona-se ao *erlenmeyer* 2mL da solução de ácido sulfúrico 1 mol/L.

A etapa seguinte do processo é a titulação da solução contida no *erlenmeyer* utilizando como agente titulante a solução de tiosulfato de sódio até que o incolor seja atingido,

indicando que todo o I_2 presente no meio foi consumido. Durante este procedimento a solução do *erlenmeyer* vai adquirir coloração amarelo claro e após certo momento a visualização do ponto de viragem torna-se difícil/incerta. Sendo assim, utiliza-se a solução de amido 1% como indicador para este processo, que deixa a solução azul, facilitando a visualização do ponto de viragem e indicando o fim da titulação quando a mesma se torna incolor. Dito isso, os passos seguintes ao item 4, são:

5) Inicia-se a titulação da solução contida no *erlenmeyer* com a solução de tiosulfato de sódio 0,0243 N até que a coloração amarelo claro seja atingida.

6) Adiciona-se ao *erlenmeyer* 2 mL da solução de amido 1% (solução indicadora). Nesse momento, a solução do *erlenmeyer* adquire coloração azul.

7) Finaliza-se a titulação até o ponto de viragem, momento em que a solução do *erlenmeyer* torna-se incolor.

8) Anota-se o volume total da solução de $Na_2S_2O_3$ que foi utilizado na titulação.

Feito isto, o ozônio produzido em cada ensaio pode ser calculado pela equação 3.8.

$$P_{O_3} (\text{mol} / \text{min}) = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{t \cdot 1000} \quad 3.8$$

Sendo:

P_{O_3} = Ozônio produzido (mol/min);

$N_{Na_2S_2O_3}$ = normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,0243 N);

$V_{Na_2S_2O_3}$ = volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (mL);

t = tempo de borbulhamento do ozônio na proveta (5 minutos);

1000 = fator de conversão de L para mL.

Para o cálculo da eficiência de geração de ozônio é necessário conhecer a vazão de O_3 que seria produzida caso 100% do O_2 presente no ar alimentado ao equipamento fosse convertido em O_3 . Este cálculo será demonstrado a seguir.

Inicialmente, é preciso calcular a vazão molar do O_2 inserido no ozonizador, dada pela equação 3.9.

$$F_{O_2} (\text{mol} / \text{min}) = \frac{Q_{ar} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)}{22,4 \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right)} \cdot 0,21 \quad 3.9$$

Sendo:

F_{O_2} = vazão molar de O_2 alimentada no ozonizador;

Q_{ar} = vazão de ar alimentado no ozonizador;

22,4 = Constante de volume molar dos gases na CNTP;

1000 = fator de conversão para mL;

0,21 = percentual de O_2 existente no ar atmosférico.

Se a eficiência na geração de ozônio fosse 100%, todo o O_2 alimentado no equipamento seria convertido em O_3 . Dessa forma, a vazão molar do O_3 gerado seria:

$$F_{O_3(\text{teórico})} (\text{mol} / \text{min}) = \frac{2}{3} \cdot F_{O_2} \quad 3.10$$

Sendo:

$F_{O_3(\text{teórico})}$ = vazão molar de O_3 gerada se a eficiência de geração do ozonizador fosse 100% (mol/min);

F_{O_2} = vazão molar de O_2 alimentada no ozonizador;

$\frac{2}{3}$ = estequiometria da transformação de O_2 em O_3 .

Conhecendo-se então, a partir do método iodométrico, a vazão real de ozônio gerado (P_{O_3}) e a vazão teórica ($F_{O_3(\text{teórico})}$), a eficiência do ozonizador para cada vazão de ar alimentado é calculada pela equação 3.11.

$$\% E_{O_3} = \left(\frac{F_{O_3(\text{teórico})} - P_{O_3}}{F_{O_3(\text{teórico})}} \right) \cdot 100 \quad 3.11$$

Sendo:

$\%E_{O_3}$ = percentual de eficiência da geração de ozônio do ozonizador;

$F_{O_3(\text{teórico})}$ = vazão molar de O_3 gerado se a eficiência de geração do ozonizador fosse 100% (mol/min);

P_{O_3} = vazão molar real de O_3 gerado – ou ozônio produzido (mol/min).

Os cálculos de eficiência da geração de ozônio estão disponíveis no Apêndice A deste documento.

No decorrer dos experimentos, o percentual de ozônio inserido na alimentação do reator foi variado. Este percentual foi calculado para cada um dos tempos espaciais estudados de acordo com a equação 3.12 abaixo.

$$\%O_3 = \frac{Q_{O_3}}{Q_{total}} \cdot 100 \quad 3.12$$

Sendo:

$\%O_3$ = percentual de ozônio inserido na alimentação do reator;

Q_{O_3} = vazão de ozônio gerado (mL/min) – equação 3.6;

Q_{total} = vazão total de alimentação do reator (COV, umidade, diluição e O_3) (mL/min).

3.5 Análise de hidrocarbonetos totais

A concentração do composto orgânico nas correntes de entrada e saída do reator foi mensurada por um monitor contínuo de hidrocarbonetos totais (Thermo Scientific, 51 iLT) com detector de ionização de chama (FID) que apresenta resposta em até 15 segundos e possui limites máximo e mínimo de detecção de carbono de 10.000 ppmv e 0,05 ppmv, respectivamente.

Neste equipamento, ao passar pela chama de hidrogênio/ar, as ligações C-H das moléculas orgânicas da amostra são oxidadas e geram partículas eletricamente carregadas - íons. Estes íons, então, são recolhidos e produzem um sinal elétrico que possui intensidade de resposta diretamente relacionada à concentração molar do composto e ao número de átomos de carbono por molécula. Sendo assim, para mensurar a concentração da amostra é necessário dividir a concentração fornecida pelo equipamento pela quantidade de carbonos

existentes na molécula orgânica. Por exemplo, ao analisar-se o etilbenzeno (C_8H_{10}), dividir-se-á o valor lido pelo monitor por 8.

Além disso, é importante evidenciar que apenas com este equipamento não é possível realizar especificação química nem verificar os subprodutos e/ou intermediários de reação formados, pois este detecta apenas hidrocarbonetos totais, logo, são contabilizadas apenas as moléculas que durante a oxidação pela chama foram completamente mineralizadas em CO_2 e H_2O e não aquelas que formaram produtos secundários. Entretanto, por possibilitar o acompanhamento em tempo real das concentrações de entrada e saída do reator e por conseguinte a conversão total do COV, é vantajoso utilizar este método.

Para assegurar a confiabilidade na leitura das concentrações, foi realizada a calibração do equipamento antes de iniciar os testes e esta foi periodicamente verificada ao longo dos experimentos. Para esta finalidade foi utilizado o gás padrão propano na concentração de 300 ppmv (White Martins - Lote: 891045) e os procedimentos de calibração foram realizados de acordo com o manual de operação do equipamento.

O cálculo do percentual de componente orgânico que foi degradado pelas reações fotocatalíticas é realizado a partir das concentrações de entrada (C_i) e saída (C_f) obtidas com o auxílio do monitor contínuo de hidrocarbonetos totais. Para isto, utiliza-se a equação 3.13.

$$X[\%] = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad 3.13$$

Sendo:

$X\%$ = percentual de degradação do COV;

C_i = concentração inicial do COV, na entrada do reator;

C_f = concentração final do COV, na saída do reator.

3.6 Monitoramento da temperatura do reator

Como a parede do reator é relativamente fina (0,4 cm) e o material que a constitui não é termicamente isolante, as temperaturas na parede interna dele podem ser consideradas muito próximas as da parede externa. Dessa forma, para o monitoramento da temperatura do sistema foi utilizada a mesma metodologia de Rochetto (2012) que consistiu em fixar na parede externa do cilindro de titânio um termopar isolado do ar ambiente com fibra de vidro, garantindo

assim uma leitura de temperatura acurada e sem interferências do meio externo. O termopar utilizado para esta finalidade foi tipo K, modelo DM6802B.

Rochetto (2012) avaliou ainda a relação entre as temperaturas atingidas na parede externa do reator e as reações fotocatalíticas. A autora concluiu que, apesar das reações serem exotérmicas, as temperaturas atingidas na superfície do cilindro de titânio (entre 52 °C e 62 °C) se dão majoritariamente pela proximidade desta com a lâmpada UV, que dissipa calor para o meio. Quando comparado ao calor gerado pelas reações, o calor liberado pelo funcionamento da lâmpada é consideravelmente maior e, portanto, o valor de temperatura medido no termopar é função deste.

Ensaio também foram realizados com um sistema de resfriamento acoplado ao reator, mantendo a temperatura externa deste em torno de 15 °C. Nessas condições não foram obtidos ganhos significativos no percentual de degradação dos compostos avaliados, concluindo-se assim que a faixa de temperatura atingida pelo reator durante os experimentos (entre 52 °C e 62 °C) não afeta a degradação dos compostos (ROCHETTO, 2012).

Dito isto, neste trabalho as temperaturas na superfície externa do cilindro de titânio foram apenas continuamente monitoradas durante os experimentos e permaneceram entre 48 °C e 54 °C.

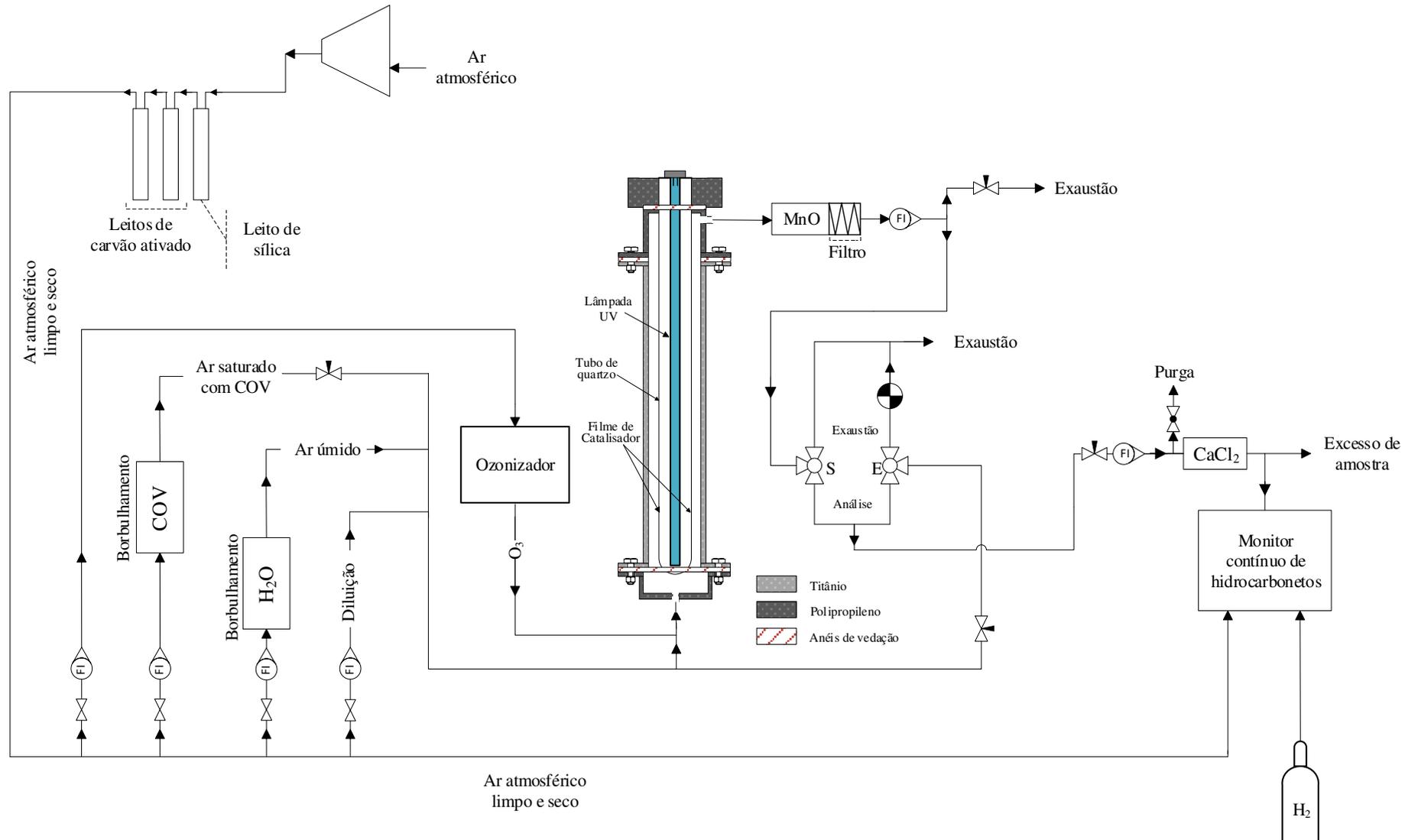
3.7 Monitoramento da umidade e temperatura da corrente de entrada

O monitoramento de umidade relativa e temperatura na alimentação do reator foi feito em linha através de um termo higrômetro *Data Logger* (Perceptec, modelo DHT-2261 Full Range). Este dispositivo permitiu coletar os dados continuamente e em tempo real, sem a necessidade de experimentos posteriores.

3.8 Sistema experimental

Além do reator fotocatalítico e dos equipamentos já mencionados, o sistema experimental é composto por válvulas reguladoras de pressão que oferecem mais estabilidade às correntes e melhor controle do processo, rotâmetros de alta precisão que auxiliam na aferição de vazões, um compressor para que seja possível utilizar o ar atmosférico nos fluxos, dentre outros aparatos detalhados na Figura 13 e descritos a seguir.

Figura 13. Sistema experimental para degradação de COV por fotocatalise heterogênea associada com ozônio.



Fonte: Elaborado pela autora.

O fluxo de entrada do reator é composto por ar saturado com COV, ar úmido, ar de diluição e ozônio. Sendo assim, ar é fundamental para o processo e necessita ter boa qualidade. Para isto, o ar atmosférico é comprimido e tratado por uma sequência de leitos: um de sílica gel para remoção de umidade e dois de carvão ativado para remoção de possíveis poluentes. Logo, ar limpo e seco é obtido e alimenta as seguintes etapas do processo: saturação de COV, borbulhamento de água, diluição da corrente gasosa de entrada do reator, ozonizador e monitor contínuo de hidrocarbonetos.

A saturação do ar com COV é feita por borbulhamento, onde o ar seco e limpo passa em fluxo ascendente pelo recipiente que contém o etilbenzeno no estado líquido. Similarmente, o ar úmido também é obtido, passando-se um fluxo do ar tratado em uma coluna de água destilada. Esta etapa garante a umidade no fluxo gasoso do reator, imprescindível para a geração dos radicais hidroxila na superfície do catalisador e a consequente ocorrência das reações fotocatalíticas – conforme já discutido no item 2.4.

Após o borbulhamento, as correntes de ar úmido e ar contaminado com COV são unificadas e diluídas por uma corrente de ar atmosférico limpo e seco a fim de se obter a concentração de entrada de interesse. Nesse ponto, parte da corrente misturada (cerca de 1,5 L/min) é enviada para o sistema de análise a fim de se conhecer a concentração inicial global do reator. Posteriormente, a corrente do ozonizador é somada as demais, a vazão total necessária para a realização de cada experimento é ajustada e segue em fluxo ascendente para o reator, onde ocorre as reações de oxidação do COV. Sendo assim, a vazão global dos gases no reator é o somatório das correntes de: ar úmido, ar contaminado com COV, ar da diluição e ozônio gerado pelo ozonizador.

Devido o ozônio ser um agente reconhecidamente oxidante e poder degradar equipamentos e acessórios do sistema experimental, a concentração da corrente contaminada com o etilbenzeno é medida antes da adição deste e, portanto, o valor lido no FID representa apenas a concentração global de entrada no reator. Para o cálculo da concentração real de entrada (C_i), considera-se a diluição gerada pela adição da corrente vinda do ozonizador no processo. Dessa forma, a concentração real de entrada no reator é calculada pela equação 3.14.

$$C_i = \frac{\frac{C_{monitor} * (Q_{total} - Q_{ozonizador})}{8}}{Q_{total}} \quad 3.14$$

Sendo:

C_i = concentração inicial do etilbenzeno, na entrada do reator (ppmv);

$C_{monitor}$ = concentração do etilbenzeno lida no monitor contínuo (ppmv);

8 = quantidade de carbonos presente na molécula de etilbenzeno;

Q_{total} = vazão total de alimentação (COV, umidade, diluição e O_3) do reator (mL/min);

$Q_{ozonizador}$ = vazão da corrente de saída do ozonizador (mL/min).

Conforme já discutido no item 3.4, o ozonizador utilizado é alimentado com ar atmosférico (composto por 21% de oxigênio, 78% de nitrogênio e 1% de outros gases traços) e converte apenas o oxigênio (O_2) presente no ar em ozônio (O_3). Sendo assim, a vazão total da corrente de saída do ozonizador ($Q_{ozonizador}$) utilizada no cálculo anterior, que é parte da alimentação do reator é calculada pela equação:

$$Q_{ozonizador} = Q_{O_3} + \left[0,79 + \left(1 - \frac{\%E_{O_3}}{100} \right) \right] \cdot Q_{ar} \quad 3.15$$

Sendo:

$Q_{ozonizador}$ = vazão total da corrente de saída do ozonizador (mL/min);

Q_{O_3} = vazão de ozônio gerado (mL/min), calculado pela equação 3.6;

Q_{ar} = vazão de ar alimentado no ozonizador (mL/min);

$\%E_{O_3}$ = percentual de eficiência da geração de ozônio do ozonizador (equação 3.11);

$\left(1 - \frac{\%E_{O_3}}{100} \right)$ = termo referente a vazão de O_2 presente no ar que não é convertida em O_3 ;

0,79 = percentual de nitrogênio e demais gases traços presentes no ar atmosférico.

Para que qualquer excesso de O_3 remanescente – possivelmente prejudicial a componentes do sistema experimental, tais como o analisador de hidrocarbonetos, rotômetros, válvulas e conexões – seja degradado, o fluxo de saída do reator é direcionado para um leito de óxido de manganês (MnO). Em seguida, uma alíquota de aproximadamente 1,5 L/min é direcionada para o sistema de análise a fim de que a concentração final seja conhecida e o restante vai para o sistema de exaustão. Como comentado no item 3.5, conhecendo-se as concentrações de entrada e saída do reator, é possível calcular a eficiência de degradação do COV.

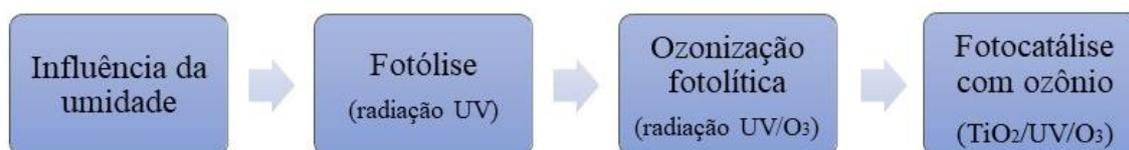
Para que o monitor contínuo de hidrocarbonetos seja protegido durante as análises e possíveis condensações na linha que alterem a composição da corrente gasosa sejam evitadas, tem-se a montante do equipamento um leito de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) que é responsável por remover umidade excedente das correntes antes das análises. Além disso, nessa mesma linha tem-se um desvio (purga) que poderá ser acionado caso eventualmente o fluxo exceda a vazão máxima suportada pelo analisador.

As vazões de operação foram ajustadas a depender dos tempos espaciais de interesse durante cada experimento.

3.9 Experimentos realizados

Os experimentos realizados neste trabalho foram divididos em etapas de acordo com o esquema ilustrado na Figura 14.

Figura 14. Panorama geral dos experimentos realizados.



De modo geral, os ensaios constituíram-se na varredura de quatro tempos espaciais, a saber: 130 s, 74 s, 52 s e 29 s, juntamente com três percentuais de ozônio, 5,5%; 4,2% e 3,6%, avaliados em cinco percentuais de recobrimento catalítico do reator (Figura 7) mantendo-se constantes a concentração inicial do COV e a umidade relativa da alimentação. Em cada um dos ensaios, todos realizados em triplicatas, o percentual de degradação do composto orgânico foi calculado e curvas de conversão do etilbenzeno em função dos tempos espaciais e dos percentuais de ozônio foram obtidas.

Os tempos espaciais estudados correspondem as seguintes vazões:

- 130 s: 565 mL/min;
- 74 s: 995 mL/min;
- 52 s: 1.425 mL/min;
- 29 s: 2.549 mL/min.

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e durante a execução dos mesmos a temperatura da parede externa do reator, monitorada com um termopar tipo K, foi mantida entre 48 °C e 54 °C, não sendo observadas variações significativas nas mesmas ao longo das corridas experimentais.

Após a obtenção da melhor configuração de reator, a estabilidade do catalisador foi avaliada através um teste de corrida longa (*time-on-stream*), onde o percentual de conversão do etilbenzeno foi monitorado continuamente durante 50 h com o intuito de verificar a ocorrência de processos de desativação catalítica. Após este teste, amostras do catalisador foram coletadas e análises (TGA/DTGA e FTIR) foram realizadas para que fosse identificado se compostos intermediários foram adsorvidos a superfície do TiO₂ no decorrer das reações.

4. Resultados e discussões

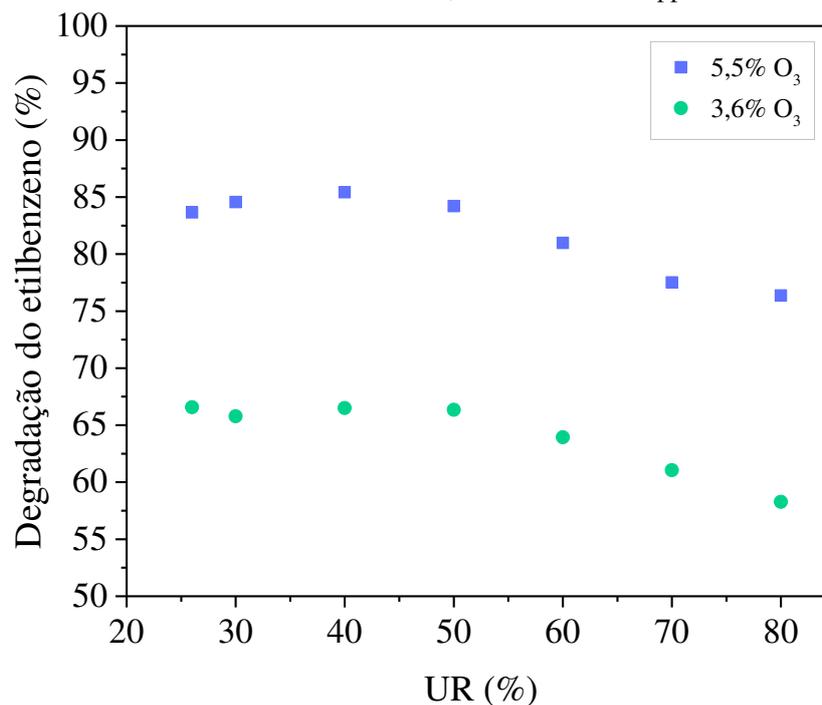
Os resultados obtidos estão divididos em cinco tópicos principais: a influência da umidade no percentual de conversão do etilbenzeno, experimentos de fotólise (UV), experimentos de ozonização fotolítica (UV/O₃), experimentos de fotocatalise heterogênea associada com ozônio (TiO₂/UV/O₃) e análises de caracterização do catalisador após o uso.

4.1 Influência da umidade

Neste experimento, a degradação do etilbenzeno foi avaliada na faixa de 26% a 80% de umidade relativa considerando o maior e o menor percentual de ozônio estudados ao longo do trabalho (5,5 e 3,6%) para que pudesse ser verificada a influência destas variáveis na eficiência de degradação. Foram mantidos fixos o tempo espacial, o percentual de recobrimento catalítico do reator e a concentração inicial do composto orgânico.

A concentração média do etilbenzeno neste ensaio foi 73 ppmv, o recobrimento catalítico foi 90%, o tempo espacial foi fixado em 52 s e a temperatura média da corrente de alimentação foi 27 °C. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 15.

Figura 15. Degradação do etilbenzeno em função da umidade relativa (UR), 90% de recobrimento catalítico, $\tau = 52$ s e $\bar{C}_i = 73$ ppmv.



As curvas de degradação para ambos os percentuais de ozônio estudados apresentaram comportamento similar e indicaram que, na faixa de 26% a 50% de umidade relativa, a eficiência de degradação do etilbenzeno não é significativamente afetada. Já nos pontos após 50%, um decaimento gradual no percentual de degradação foi observado.

De acordo com Rochetto e Tomaz (2015), a fotodegradação é facilitada quando um nível mínimo de vapor de água é mantido no sistema, entretanto elevados níveis de umidade podem inibir as reações fotocatalíticas. Sendo assim, o decaimento no percentual de conversão observado na Figura 15 para umidades relativas superiores a 50% pode ser devido a estas inibições. Alberici (1996) associa a inibição dessas reações na presença de elevados níveis de vapor de água a três possíveis fatores: (1) ao consumo de íons radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$) pelas moléculas de água; (2) a competitividade adsortiva pelos sítios ativos do catalisador entre as moléculas de água e os compostos a serem degradados e (3) ao aumento da taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna em virtude da atenuação da penetração da luz no meio devido à presença excessiva de moléculas de água.

Diferentemente dos resultados obtidos, Korologos, Philippopoulos e Pouloupoulos (2011), ao avaliarem em um sistema TiO_2/UV a influência da umidade na degradação de etilbenzeno com 9,5 ppmv de concentração inicial, reportaram que aumentos na umidade relativa do sistema entre 0% e 2% (correspondente a concentrações de umidade de 0 a 20.000 ppmv) também levaram a aumentos na conversão do composto orgânico, no entanto valores maiores que 2% de umidade relativa causaram uma diminuição significativa no percentual de degradação. Nesse trabalho, em aproximadamente 35 s de tempo espacial, ao aumentar a umidade relativa do sistema de 2% para 3% a conversão do etilbenzeno caiu 91% para 70%. Cheng et al. (2013b) estudaram a degradação sob UV/O_3 do mesmo composto aromático com 23 ppmv de concentração inicial e observaram um aumento gradual no percentual de conversão à medida que a umidade relativa aumentou de 2-3% para 45-50%, sendo relatado neste caso apenas uma leve diminuição da degradação do etilbenzeno quando a umidade foi aumentada para 75-80%.

Já para o n-octano, Rochetto (2012) verificou que na faixa de umidade relativa entre 10% e 80%, a degradação do composto não foi comprometida e que a eficiência de degradação do mesmo foi afetada apenas em condições de baixa umidade relativa (<10%) e em atmosferas com umidade relativa superior a 90%. Sendo assim, a

influência da umidade relativa nos processos fotocatalíticos é dependente de fatores como a natureza do poluente tratado e sua concentração, assim como o sistema utilizado (BOYJOO et al., 2017; CHENG et al., 2013a). Todavia, poderá existir uma faixa de umidade relativa ideal para cada caso, na qual as conversões não são afetadas (KOROLOGOS, PHILIPPOPOULOS e POULOPOULOS, 2011; RIBEIRO et al., 2020).

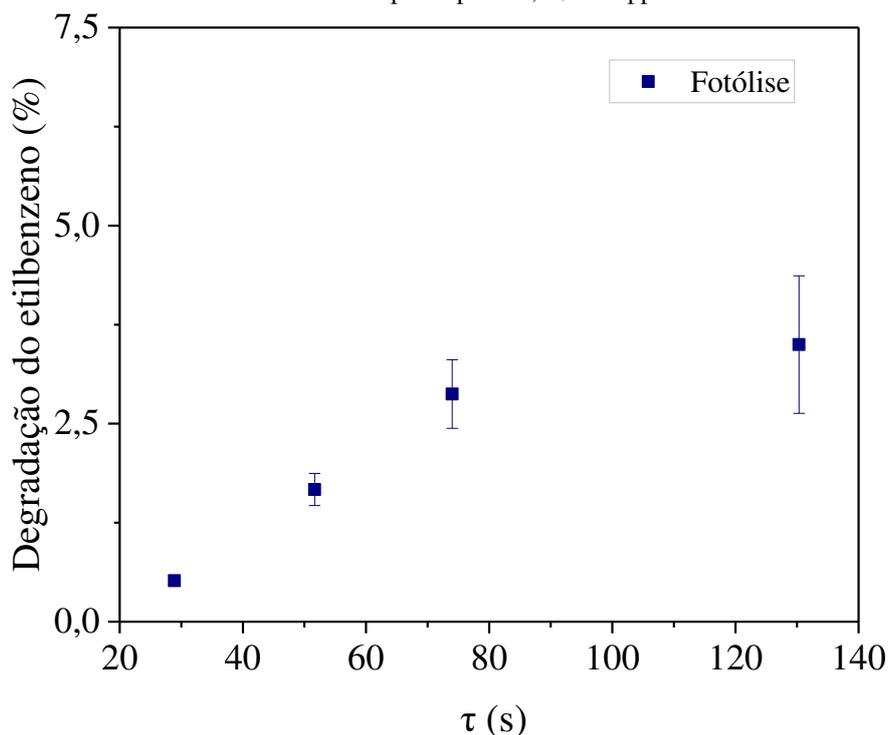
A partir desta discussão e dos resultados obtidos (Figura 15), a vazão do rotâmetro do borbulhamento de água foi fixada em 100 mL/min para os experimentos seguintes, garantindo assim, uma faixa de umidade relativa de 25% a 36% em todos os testes. Faixa esta que não influencia significativamente a degradação de etilbenzeno na concentração e no sistema estudado.

4.2 Fotólise

Alguns compostos orgânicos podem ser oxidados pela incidência de luz ultravioleta. Sendo assim, este teste foi realizado para que a degradação do etilbenzeno por radiação UV, sem a adição de catalisadores ou agentes oxidantes, fosse conhecida.

Os percentuais de degradação foram avaliados nos quatro tempos espaciais trabalhados ao longo do projeto (130 s, 74 s, 52 s e 29 s), a concentração média inicial do etilbenzeno foi 73 ppmv, a umidade relativa média foi 31% e a temperatura média da alimentação foi 27 °C. Estes ensaios foram realizados em triplicata e o desvio padrão médio de todos os pontos foi 0,4%.

Figura 16. Degradação do etilbenzeno por incidência de radiação UV (fotólise) em diferentes tempos espaciais, $\bar{C}_i = 73$ ppmv.



É possível observar a partir da Figura 16 que no maior tempo espacial estudado (130 s), correspondente a uma vazão de alimentação de 565 mL/min, apenas 3,5% do etilbenzeno foi mineralizado. Ao aumentar-se a vazão de alimentação, diminuindo assim o tempo espacial, esse percentual é ainda menor - chegando a atingir 0,5% em 29 s. Sendo assim, a degradação do etilbenzeno apenas por incidência de radiação UV é pouco significativa. Resultados similares também foram reportados por Cheng et al. (2013a); Hinojosa-Reyes, Rodríguez-González e Arriaga (2012) e Kamaei et al. (2018).

4.3 Ozonização fotolítica

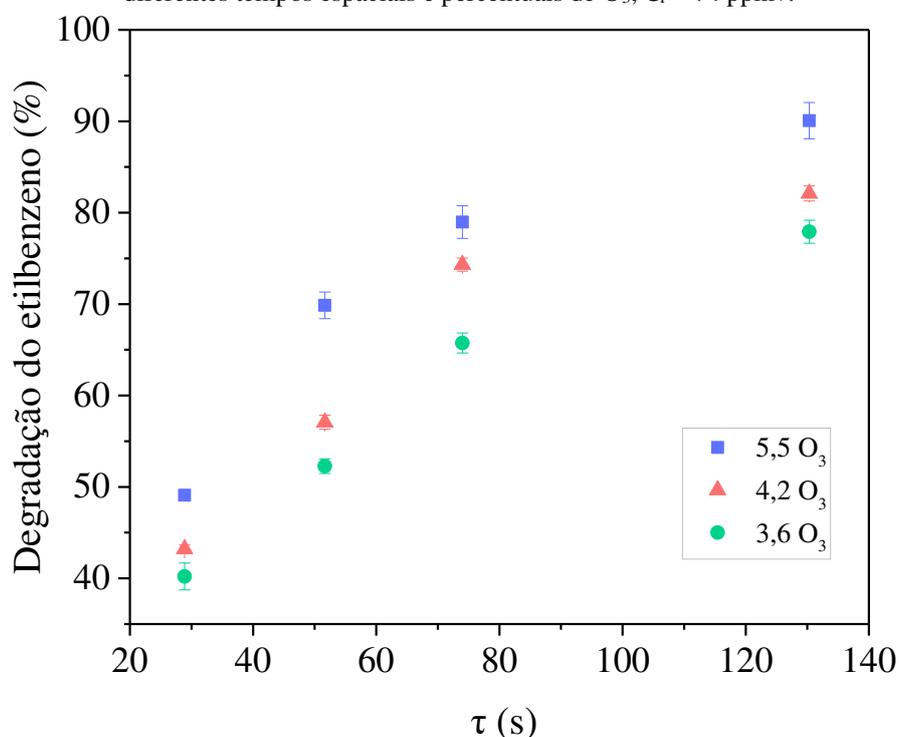
O ensaio de ozonização fotolítica avaliou a capacidade da radiação UV em conjunto com ozônio de degradar o etilbenzeno. Neste caso, o ozônio ativado pela radiação UV, juntamente com a umidade do sistema geram radicais em fase gasosa (equações 2.17 e 2.18) capazes de oxidar o composto orgânico ao longo do reator. Neste experimento, o único agente oxidante utilizado foi o ozônio e as reações de mineralização do poluente acontecem exclusivamente no volume gasoso do reator.

Foram analisados três percentuais de ozônio em fase gasosa (5,5%; 4,2% e 3,6%), variando-se a vazão de alimentação do reator de 565 mL/min ($\tau = 130$ s) até

2.549 mL/min ($\tau = 29$ s). Na corrente de alimentação, a concentração inicial média do etilbenzeno nestes experimentos foi 74 ppmv, a umidade relativa média foi 32% e a temperatura média foi 27 °C.

Os ensaios foram realizados em triplicata e o erro experimental associado a cada ponto está mostrado na Figura 17. O desvio padrão médio foi de 1,4% para os pontos com 5,5% de O₃, sendo 2% e 0,5% o maior e menor desvios padrão obtidos, respectivamente; para 4,3% de O₃, o maior desvio foi 0,8% e o menor 0,5%, obtendo-se como média 0,7%; e para 3,6% de O₃, o desvio padrão médio foi 1,2%, sendo o maior valor 1,5% e o menor 0,8%.

Figura 17. Degradação do etilbenzeno por incidência de radiação UV e ozônio (ozonização fotolítica) em diferentes tempos espaciais e percentuais de O₃, $\bar{C}_i = 74$ ppmv.



No sistema UV/O₃ (Figura 17), a presença de ozônio aumentou significativamente a conversão do etilbenzeno quando comparado ao resultado obtido apenas por fotólise, chegando a atingir o máximo de 90,1 ± 2,0% de mineralização para $\tau = 130$ s (565 mL/min) e 5,5% de O₃; e o mínimo de 40,2 ± 1,5% de mineralização em $\tau = 29$ s (2.549 mL/min) e 3,6% de O₃. Neste caso, é importante notar que as maiores conversões foram obtidas nos maiores percentuais de ozônio combinados aos maiores tempos espaciais, que correspondem as menores vazões. Resultados estes bastante coerentes, uma vez que maiores percentuais de ozônio são capazes oferecer maiores

quantidades de radicais oxidantes ao meio para atuar na degradação dos compostos (CHENG et al., 2014; RIBEIRO et al., 2020) e baixas vazões de alimentação proporcionam maior tempo de contato entre o poluente e os agentes oxidantes, aumentando as chances do composto reagir com os radicais e fazendo com que a degradação seja mais eficiente (AKLY, CHADIK e MAZYCK, 2010; KAMAEI et al., 2018).

4.4 Fotocatálise heterogênea associada com ozônio

Os ensaios de fotocatálise associada com ozônio combinaram radiação UV, dióxido de titânio (catalisador) impregnado na superfície externa do tubo de quartzo e ozônio na fase gasosa. Sendo assim, nestes experimentos, as reações de degradação do etilbenzeno ocorrem tanto no volume gasoso, quanto na superfície do catalisador fotoativado pela radiação UV.

Adicionalmente aos diferentes percentuais de ozônio e tempos espaciais, percentuais distintos de recobrimento catalítico (50%, 70%, 90% e 100%) no tubo de quartzo foram avaliados. O objetivo de recobrir parcialmente o quartzo foi permitir a passagem efetiva de radiação UV para o fluxo gasoso com o intuito de possibilitar a formação de mais radicais oxidantes a partir do ozônio em fase gasosa (equações 2.17 e 2.18). Estes experimentos, portanto, permitiram verificar a influência dessas três variáveis combinadas na oxidação do composto orgânico.

Neste caso, as curvas de percentual de degradação versus tempo espacial (Figura 18) apresentaram perfil semelhante ao da ozonização fotolítica, para as quais quanto maior o percentual de ozônio e o tempo espacial, maior foi a degradação obtida. Entretanto, comparando-se o sistema $TiO_2/UV/O_3$ ao UV/O_3 , conversões ainda maiores foram atingidas com a presença do catalisador (TiO_2), chegando ao máximo de $98,0 \pm 0,8\%$ de mineralização do etilbenzeno no reator com 70% de recobrimento catalítico, no tempo espacial de 130 s e 5,5% de O_3 . Neste experimento, a concentração inicial média do etilbenzeno, a umidade relativa média e a temperatura média foram 73 ppmv, 33% e 27 °C, respectivamente.

Nos experimentos com $TiO_2/UV/O_3$, a menor conversão observada foi no reator com 50% de recobrimento catalítico, no qual no tempo espacial de 29 s, concentração inicial média de 74 ppmv e 3,6 % de ozônio a degradação do etilbenzeno foi $43,2 \pm 1,1\%$, valor este levemente maior que a mínima conversão observada na

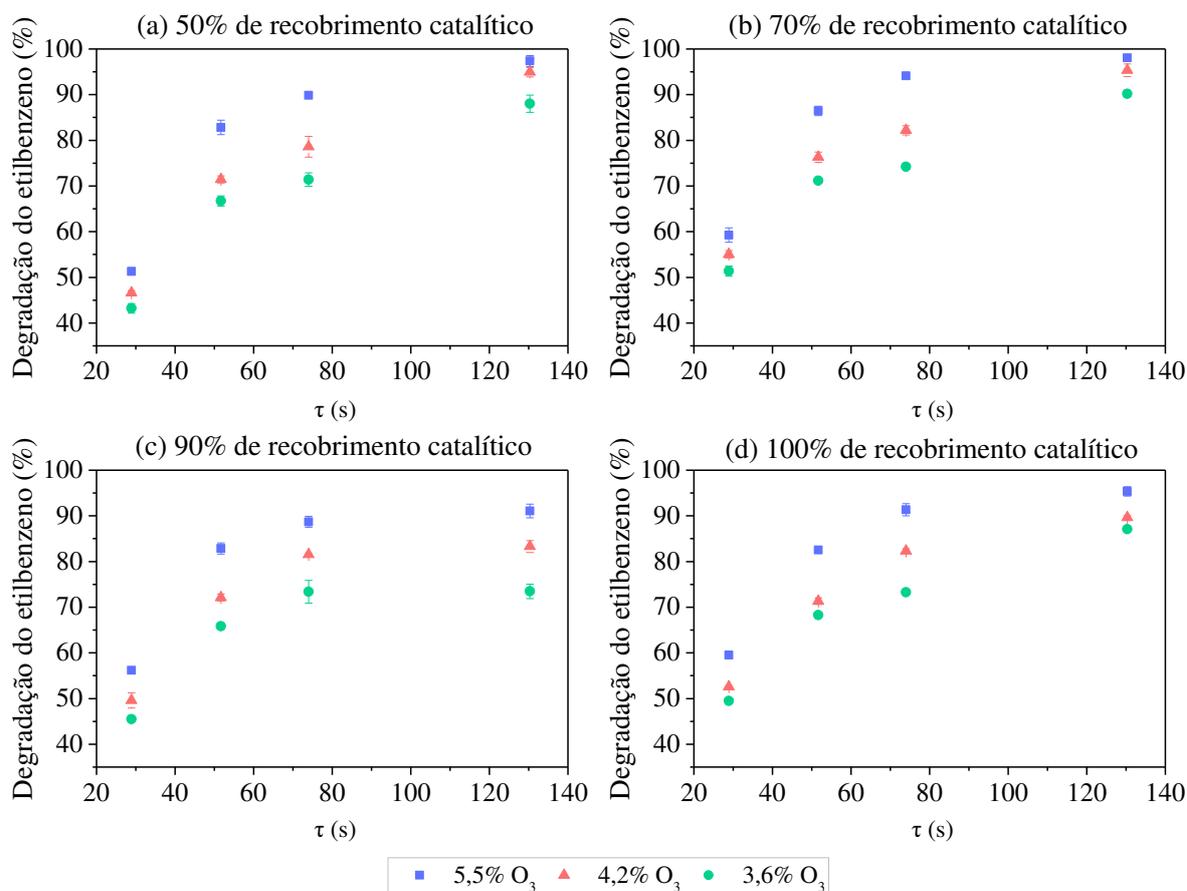
ozonização fotolítica (40,20% em 29 s). Portanto, comparando-se os resultados do sistema UV/O₃ com o TiO₂/UV/O₃, pode-se inferir que a presença do TiO₂ ocasionou significativas melhorias na mineralização do COV estudado.

Korologos et al. (2012) avaliaram a degradação de etilbenzeno em fase gasosa em um sistema TiO₂/UV com $11,5 \pm 0,5$ s de tempo espacial (correspondente a uma vazão de aproximadamente 204 mL/min) e sob cinco formas de TiO₂ (TiO₂, TiO₂/Pt, TiO₂/Fe, TiO₂/Ce e isopropóxido). Com 8 ppmv de concentração inicial, os autores atingiram conversões máximas abaixo de 35% para todos os catalisadores estudados. Além disso, sendo seus melhores resultados obtidos para a forma TiO₂/Ce, ao aumentar a concentração de entrada do composto orgânico sob a atuação desse catalisador, a conversão caiu para valores ainda menores, atingindo 10% em 12 ppmv de concentração inicial.

Já Cheng et al. (2013a) estudaram a degradação do mesmo composto orgânico aromático com 11,5 ppmv de concentração inicial e 18 s de tempo espacial (correspondente a uma vazão de aproximadamente 402 mL/min) utilizando nanopartículas e nanotubos de dióxido de titânio dopados com diferentes concentrações de lantânio (TiO₂/La). Os autores reportaram que a dopagem com lantânio melhorou os percentuais de remoção do etilbenzeno, entretanto após 2 h de irradiação contínua as conversões decaíram significativamente. O menor decaimento observado foi para o nanotubo dopado com 1,2% de lantânio, que após as 2 h de irradiação com luz UV apresentou decréscimo na conversão do etilbenzeno de 85% para 56%.

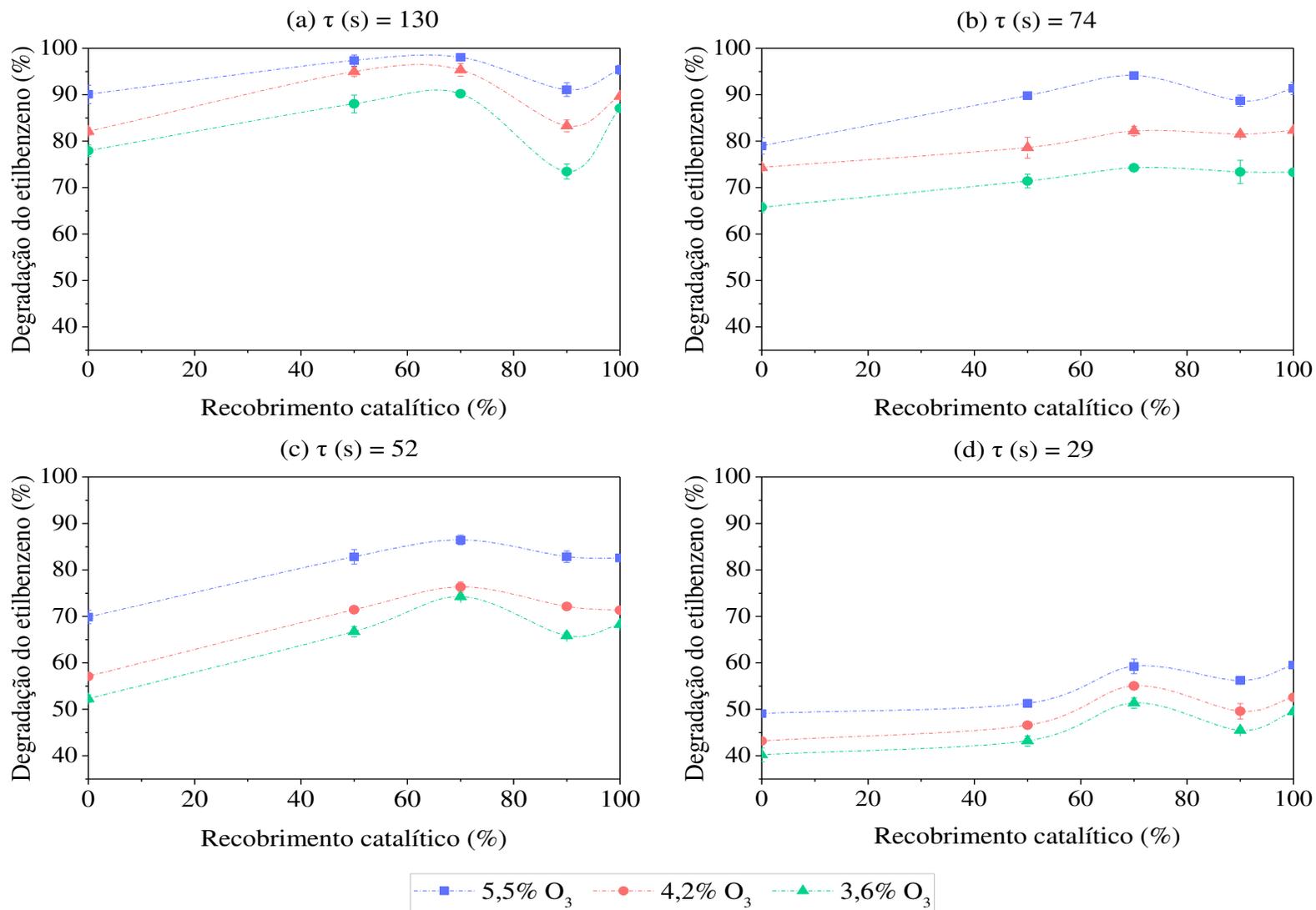
Portanto, em comparação a esses dois estudos mencionados e outros diversos encontrados na literatura, é possível observar que os resultados apresentados na Figura 18 representam vazões e concentrações de etilbenzeno consideravelmente maiores do que as usualmente encontradas em trabalhos científicos.

Figura 18. Degradação do etilbenzeno por $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ em diferentes tempos espaciais, percentuais de O_3 e recobrimentos catalíticos.



Como o perfil de todas as curvas τ versus percentual de degradação foram bastante similares, para que fosse possível uma análise mais acurada da influência dos diferentes percentuais de recobrimento avaliados frente aos percentuais de ozônio combinados aos diferentes tempos espaciais, foram plotados gráficos em função dos percentuais de recobrimento estudados, como mostra a Figura 19. Os dados experimentais utilizados nos gráficos também estão disponíveis no Apêndice B deste trabalho.

Figura 19. Degradação do etilbenzeno por $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ em função dos recobrimentos catalíticos para cada um dos tempos espaciais e percentuais de ozônio estudados.



A Figura 19 evidencia que, exceto para o tempo espacial de 130 s e 90% de TiO_2 , independentemente da porcentagem de recobrimento catalítico utilizada, as degradações no sistema $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ atingiram valores maiores quando comparadas apenas ao UV/O_3 (0% de recobrimento catalítico), embora os ganhos em percentual de conversão tenham sido diferentes para cada tempo espacial avaliado.

Além disso, esses resultados indicam que nesse sistema ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$) a reação na superfície catalítica, assim como em fase gasosa, é relevante e ambas contribuem significativamente no percentual de mineralização do composto orgânico. Pois, além das conversões terem sido maiores na presença de catalisador, o reator com 100% de recobrimento não apresentou extrema redução de conversão (condição onde provavelmente uma menor quantidade de luz penetra na fase gasosa para ativar o ozônio e gerar radicais oxidantes nessa fase). Sendo assim, embora as faixas sem cobertura catalítica provavelmente permitam que o ozônio gere mais radicais oxidantes em fase gasosa para degradar os compostos nessa região, existe um percentual de área ótimo que pode ser deixado sem o catalisador, gerando um efeito sinérgico amplificado entre as reações em ambas as fases. Caso contrário, os percentuais de conversão decaem. Neste contexto, o reator com 70% de recobrimento catalítico atingiu os maiores níveis de conversão em todos os tempos espaciais e percentuais de ozônio. Logo, este foi o percentual de recobrimento catalítico ótimo obtido.

Apesar da maior mineralização de etilbenzeno (98%) ter sido obtida em 130 s, os maiores ganhos em termos de percentual de conversão foram atingidos no tempo espacial de 52 s. Neste tempo espacial, com 3,6% de ozônio, o reator 70% recoberto quando comparado ao sem recobrimento (UV/O_3), chegou a mineralizar 22% a mais de etilbenzeno. O catalisador, portanto, apresentou maiores influências para os menores tempos espaciais, uma vez que neles reduções mais significativas na conversão foram observadas quando a área catalítica foi modificada de 70% para 50%, assim como de 70% para 90%. Este fato pode ser facilmente visualizado pelos picos mais evidentes em 70% de recobrimento catalítico dos gráficos (c) e (d) da Figura 19. Uma vez que é nos menores tempos espaciais onde tem-se um menor tempo de contato entre o poluente e as espécies oxidantes, é esperado que neles a atuação do catalisador seja visualizada de forma mais significativa, promovendo uma maior conversão em um menor tempo.

Na maioria dos tempos espaciais e percentuais de ozônio avaliados, as conversões para 90% e 100% de recobrimento catalítico foram similares, indicando assim

que deixar apenas 10% da área do tubo de quartzo livre para a passagem da radiação UV pode não ser suficiente para ativar efetivamente o ozônio em fase gasosa. Este resultado, entretanto, é diferente do obtido por Ribeiro et al. (2020) ao avaliarem a degradação do tolueno, um outro composto orgânico aromático e também constituinte do grupo BTEX.

Na degradação do tolueno, os autores obtiveram 90% como área de recobrimento catalítico ótima e observaram um decréscimo expressivo na conversão do COV ao aumentá-la de 90% para 100%. Sendo assim, eles mencionam que ao aplicar o catalisador no tubo de quartzo é necessário deixar frações não recobertas para que seja possível a passagem de luz para o fluxo gasoso e mais radicais oxidantes sejam gerados a partir do ozônio (RIBEIRO et al., 2020).

De acordo com Fernandes et al. (2019), a adsorção dos compostos na superfície do catalisador desempenha um papel de fundamental importância na eficácia dos processos quando a reação na superfície catalítica é relevante. Já Boulamanti, Korologos e Philippopoulos (2008) mencionam que a estrutura molecular dos compostos é importante em processos de adsorção. Desse modo, a diferença de comportamento observada entre a degradação do etilbenzeno e a do tolueno pode ser devido a diferença de afinidade entre cada uma dessas moléculas e os sítios ativos do catalisador, uma vez que elas apresentam estruturas moleculares distintas e esse fator é relevante em processos adsorptivos.

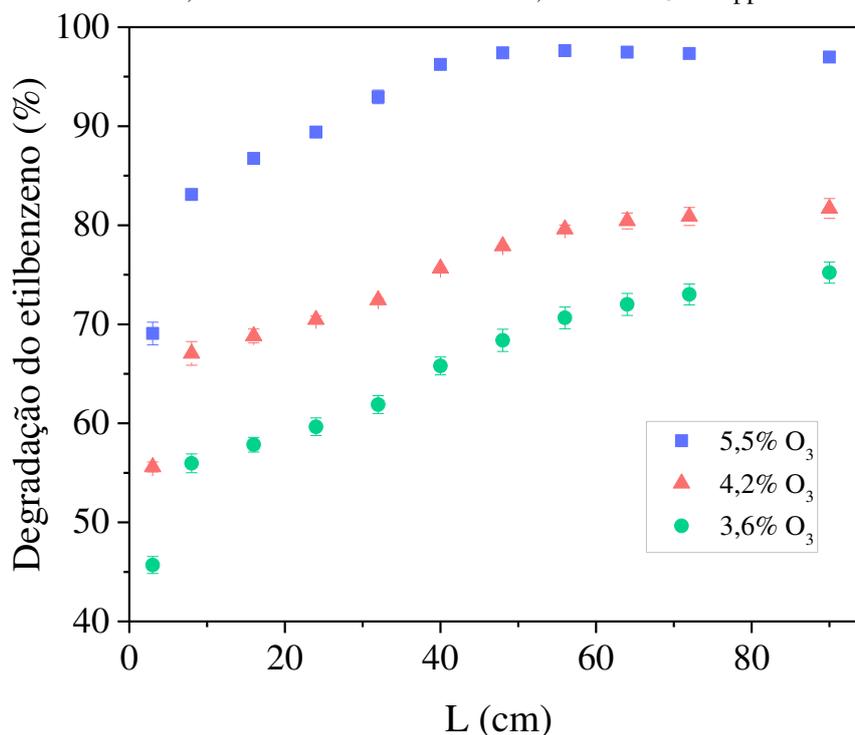
4.4.1 Perfil de degradação ao longo do reator

Com o intuito de conhecer o comportamento das reações ponto a ponto no reator levando em consideração os três percentuais de ozônio estudados, foram realizados experimentos de perfil de degradação. Nestes ensaios, foram lidas concentrações de amostras coletadas em diferentes pontos ao longo do comprimento do reator para que o percentual de degradação em cada ponto fosse conhecido.

Como nos experimentos anteriores o reator com 70% de recobrimento catalítico foi o que apresentou resultados mais satisfatórios, este foi o percentual selecionado para a realização do ensaio. O tempo espacial de 74 s foi escolhido pois apresentou conversões intermediárias entre as maiores e as menores observadas nos demais tempos espaciais. A Figura 20 mostra os resultados obtidos.

Neste experimento, a concentração inicial média do etilbenzeno foi 72 ppmv, a umidade relativa média foi 33% e a temperatura média da alimentação foi 26 °C.

Figura 20. Degradação do etilbenzeno ao longo do comprimento do reator nos três percentuais de ozônio estudados, 70% de recobrimento catalítico, $\tau = 74$ s e $\bar{C}_i = 72$ ppmv.

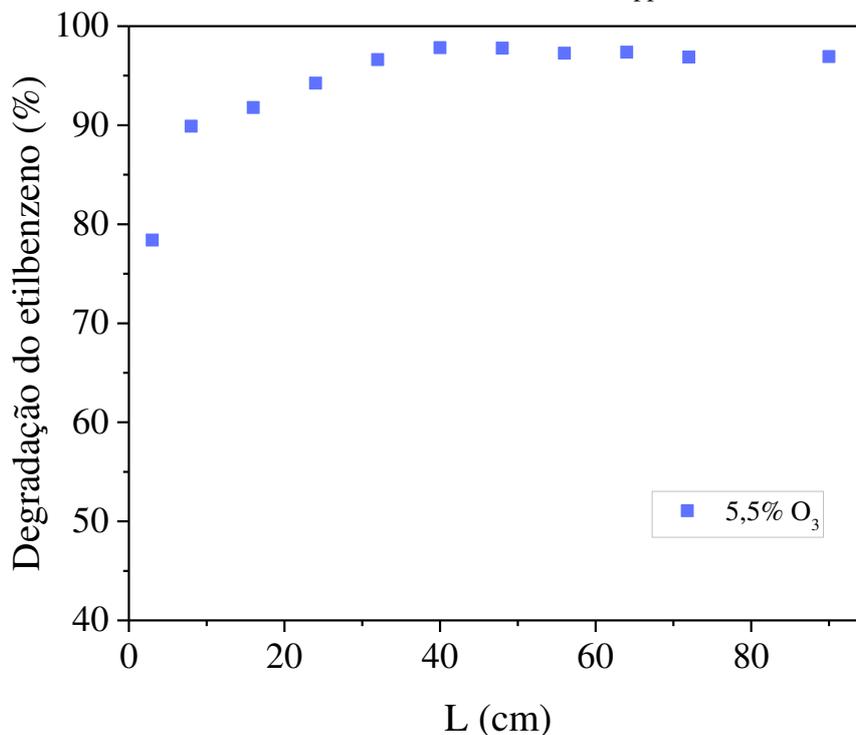


O perfil de degradação do tempo espacial de 74 s revelou que, para os três percentuais de ozônio estudados, as maiores taxas de degradação ocorrem nos 8 cm iniciais do reator. Estas maiores taxas observadas podem ser devido às maiores concentrações de ozônio nesses centímetros iniciais, uma vez que esta espécie oxidante é consumida a medida que as reações fotocatalíticas vão se processando ao longo do reator, fazendo com que nos centímetros posteriores quantidades menores de espécies oxidantes estejam disponíveis para degradar os compostos.

Em 8 cm de comprimento do reator, cerca de 86% da conversão final já é atingida quando se tem 5,5% de O₃. Esse valor é 82% quando se tem 4,2% de O₃ e 74% quando a quantidade de O₃ é 3,6%. Além disso, nos menores percentuais de ozônio (3,6% e 4,2%), as reações fotocatalíticas se processaram de modo que o volume total do reator foi utilizado. Entretanto, ao analisar o perfil correspondente a 5,5% de O₃ é possível perceber que após os 48 cm de comprimento, nenhum ganho em percentual de conversão é obtido. Neste caso, apenas 53% do volume do reator é utilizado e isto indica que para a obtenção de conversões ainda maiores não adiantaria aumentá-lo.

Para fins de verificação desse perfil com 5,5% de O_3 em outro tempo espacial, esse experimento também foi realizado para 130 s, que corresponde a uma vazão de alimentação aproximadamente igual a metade da analisada anteriormente.

Figura 21. Degradação do etilbenzeno ao longo do comprimento do reator com 5,5% de O_3 , 70% de recobrimento catalítico, $\tau = 130$ s e $\bar{C}_i = 70$ ppmv.



Nesse caso (Figura 21), foi observado um comportamento similar ao do tempo espacial de 74 s (Figura 20). Contudo, o volume de reator utilizado foi ainda menor, cerca de 44% do volume total. Após 40 cm de comprimento, não foram obtidos ganhos consideráveis no percentual de conversão e nos 8 cm iniciais de reator, 92% da conversão total já tinha sido atingida. Para 74 s de tempo espacial, em 8 cm de reator, 86% da conversão total também já tinha sido atingida. Logo, infere-se que as limitações reacionais encontradas que resultam na mineralização incompleta do etilbenzeno para este caso não são devidas a falta de área ou volume de reator, estas provavelmente são de origem cinética. Portanto, para que conversões ainda maiores fossem atingidas outros estudos deveriam ser feitos como, por exemplo, um estudo cinético.

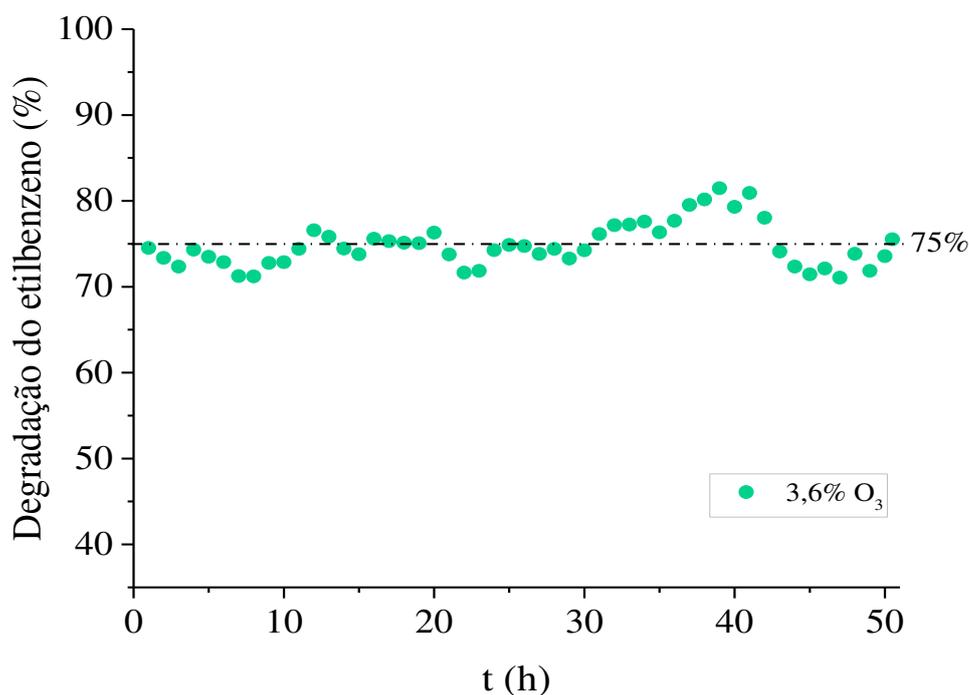
4.4.2 Avaliação da estabilidade do catalisador

A literatura reporta, em muitos casos, a desativação catalítica durante corridas experimentais principalmente quando compostos aromáticos são degradados (HUANG e LI, 2011; PENGYI et al., 2003; ROCHETTO e TOMAZ, 2014; ZHONG et al., 2009). Nesse cenário, além de favorecer as reações de degradação dos compostos, a adição de ozônio ao meio reacional favorece a destruição de depósitos de carbono e intermediários reacionais adsorvidos na superfície do catalisador (JEONG et al., 2005; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017; PENGYI et al., 2003).

No decorrer dos experimentos desenvolvidos não foram observadas reduções no percentual de conversão do etilbenzeno em virtude de desativação catalítica em nenhuma das configurações avaliadas. Entretanto, para testar a estabilidade do catalisador e verificar a ocorrência ou não de processos de desativação catalítica, foi realizado um teste de corrida longa, denominado *time-on-stream*, onde o percentual de degradação do composto orgânico foi monitorado ao longo de 50 horas contínuas de operação do reator.

Para este teste, foi escolhido o reator com 70% de recobrimento, 74 segundos de tempo espacial e o menor percentual de ozônio estudado (3,6%). Esta configuração foi escolhida em virtude do perfil de degradação ao longo do reator nesse tempo espacial com os mais baixos percentuais de ozônio ter evidenciado a utilização do volume completo do reator (Figura 20). Além disso, esta é uma vazão superior à qual foram obtidos os maiores percentuais de conversão. Sendo assim, seu resultado também pode ser estendido às vazões mais baixas. Neste teste, a concentração inicial média de etilbenzeno na alimentação manteve-se em 78 ppmv, a umidade relativa média em 33% e a temperatura média em 26 °C.

Figura 22. *Time-on-stream* com 70% de recobrimento catalítico, $\tau = 74$ s, 3,6% de O_3 e $\bar{C}_i = 78$ ppmv.



Como demonstrado pela Figura 22, o sistema $TiO_2/UV/O_3$ foi capaz de manter a conversão do etilbenzeno estável durante as 50 h experimentais em uma média de 75% de degradação, apresentando um pico entre 38 h e 41 h de experimento, onde o percentual atingiu 81%. O menor valor de conversão (71%) foi observado em 7 h e 47 h de experimento.

Diferentemente desse resultado, ao avaliar a degradação do mesmo composto orgânico aromático com 11,5 ppmv de concentração inicial, apenas sob TiO_2 e radiação UV, Cheng et al. (2013a) reportaram um decréscimo considerável na conversão durante 2 h experimentais, de 46% para 11%.

Einaga, Futamura e Ibusuki (2002) estudaram a degradação de outros compostos orgânicos aromáticos, como benzeno e tolueno, em concentrações iniciais de 250 ppmv sob TiO_2/UV e também reportaram uma redução significativa na eficiência fotocatalítica do sistema após 2h de reação, onde a conversão do benzeno caiu de 38% para 9% e a do tolueno de 63% para 9%.

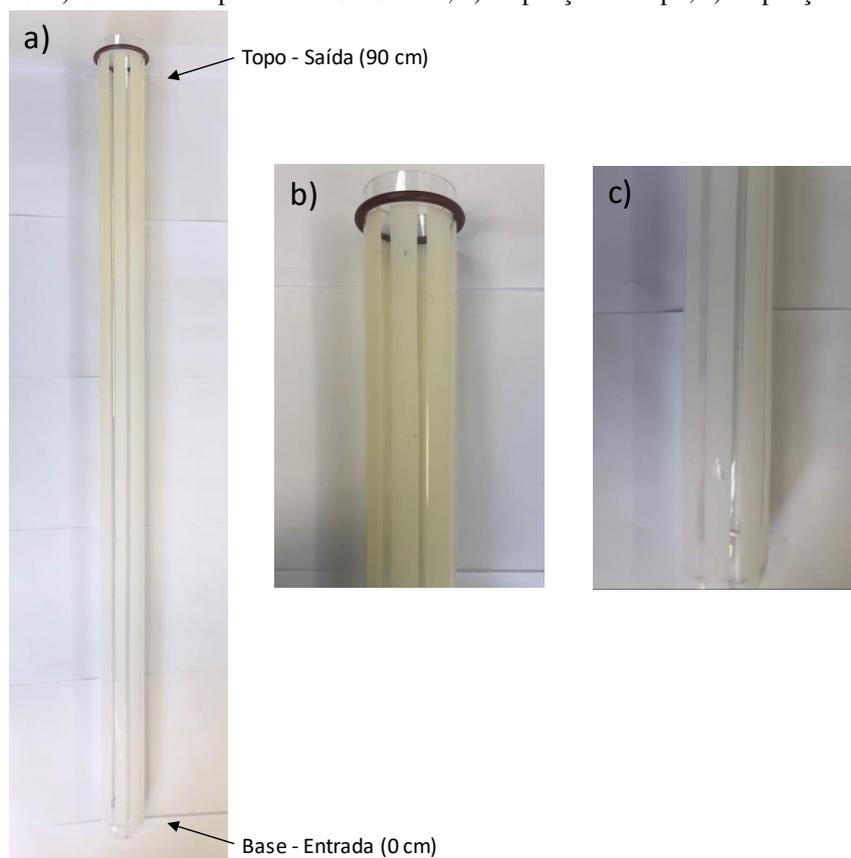
Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso de ozônio associado ao sistema TiO_2/UV favoreceu a estabilidade do processo e foi capaz de manter a conversão do etilbenzeno estável, com média de 75%, por um considerável período de tempo (50 h). Esta técnica, portanto, representa uma alternativa promissora

para degradar compostos orgânicos aromáticos. Esse fato também foi confirmado por Marchiori et al. (2019) ao analisarem a degradação do tolueno em um experimento de 4 horas dividido em duas etapas: inicialmente, considerando o sistema TiO_2/UV com ozônio, os autores observaram uma conversão estável, mantida em valores próximos a 40%. Após 3h40min de experimento, a corrente de ozônio foi desligada e em 20 minutos a conversão do tolueno caiu para valores próximos a 10% em virtude da desativação catalítica.

Após o *time-on-stream*, o reator foi aberto e foi possível identificar visualmente uma mudança de coloração do catalisador de branco para amarelo claro apenas nos centímetros finais do tubo de quartzo, como demonstra a Figura 23.b. Esta mudança de coloração também já foi reportada por diversos autores (FU, ZELTNER e ANDERSON, 1995; HUANG e LI, 2011; JEONG et al., 2005; PENGYI et al., 2003; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; WEON et al., 2017) e está associada à adsorção de compostos na superfície catalítica que, em muitos casos, leva a desativação total do catalisador.

Para esse mesmo experimento, não foram visualmente observadas mudanças na coloração da base do reator (Figura 23.c). Este resultado indica, portanto, que a presença do ozônio na degradação do aromático etilbenzeno favoreceu a estabilidade do percentual de conversão mesmo sob longas horas experimentais, sendo capaz de retardar a desativação do catalisador, mas não a evitando completamente, uma vez que após as 50 horas operacionais uma leve mudança de coloração do TiO_2 nos centímetros finais do tubo de quartzo foi observada, o que sugere ser depósitos de compostos de carbono nessa região.

Figura 23. a) Catalisador após o *time-on-stream*; b) ampliação do topo; c) ampliação da base.



Resultado similar foi reportado por Ribeiro et al. (2020) ao monitorarem a degradação do aromático tolueno (100 ppmv) durante 77 h. Os autores atribuíram essas diferenças de coloração entre a base (entrada) e o topo (saída) do reator ao provável maior consumo de ozônio nos centímetros iniciais dele e a conseguinte ausência desse oxidante nos centímetros finais para reagir com os COVs e intermediários formados, favorecendo assim, a desativação catalítica parcial nesta região.

Para possibilitar a identificação dos possíveis compostos adsorvidos na superfície catalítica, amostras do catalisador localizado na base (entrada) e no topo (saída) do reator (Figura 24) foram coletadas e analisadas por termogravimetria (TGA/DTGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), assim como uma amostra do catalisador antes de sua utilização para que os picos intrínsecos ao TiO_2 fossem conhecidos.

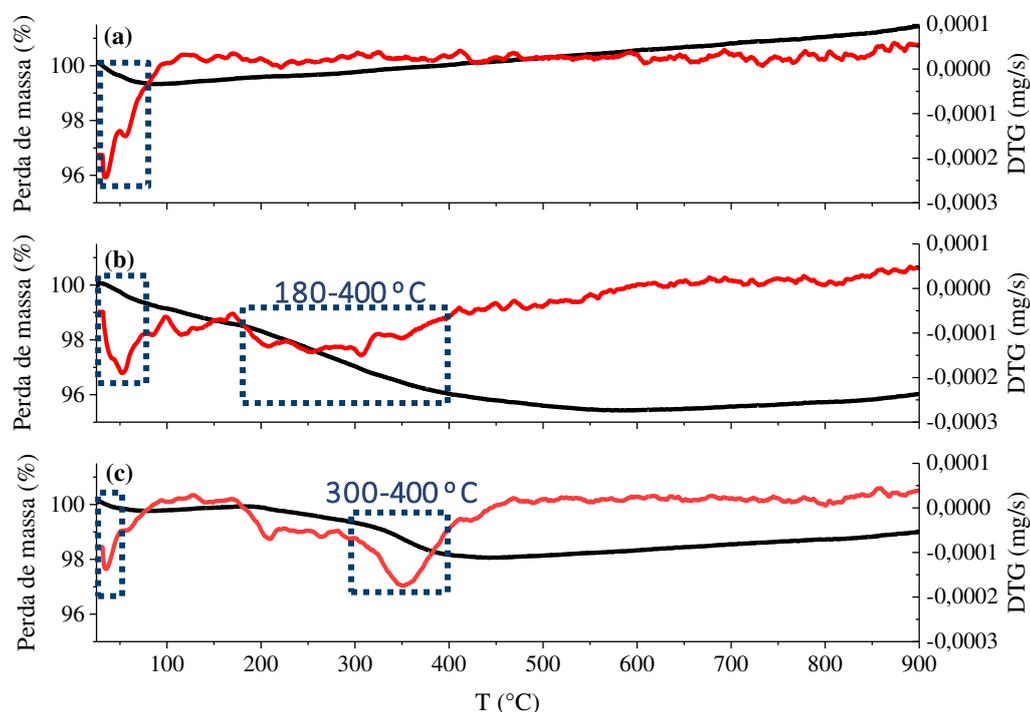
Figura 24. Amostras de catalisador coletadas após o *time-on-stream*.



4.5 Análises de caracterização do catalisador

As curvas termogravimétricas das amostras de catalisador utilizado, assim como do catalisador antes de sua utilização no reator estão mostrados na Figura 25.

Figura 25 Curvas de TGA/DTGA: a) TiO_2 antes da utilização no reator; b) TiO_2 da base do reator (após as reações fotocatalíticas); c) TiO_2 do topo do reator (após as reações fotocatalíticas).



A curva de TGA/DTGA da amostra de TiO_2 puro (antes da utilização no reator), representada na Figura 25.a, demonstrou apenas um decréscimo de 0,97% de massa entre 25 °C e 75 °C que pode estar relacionado a perda de umidade.

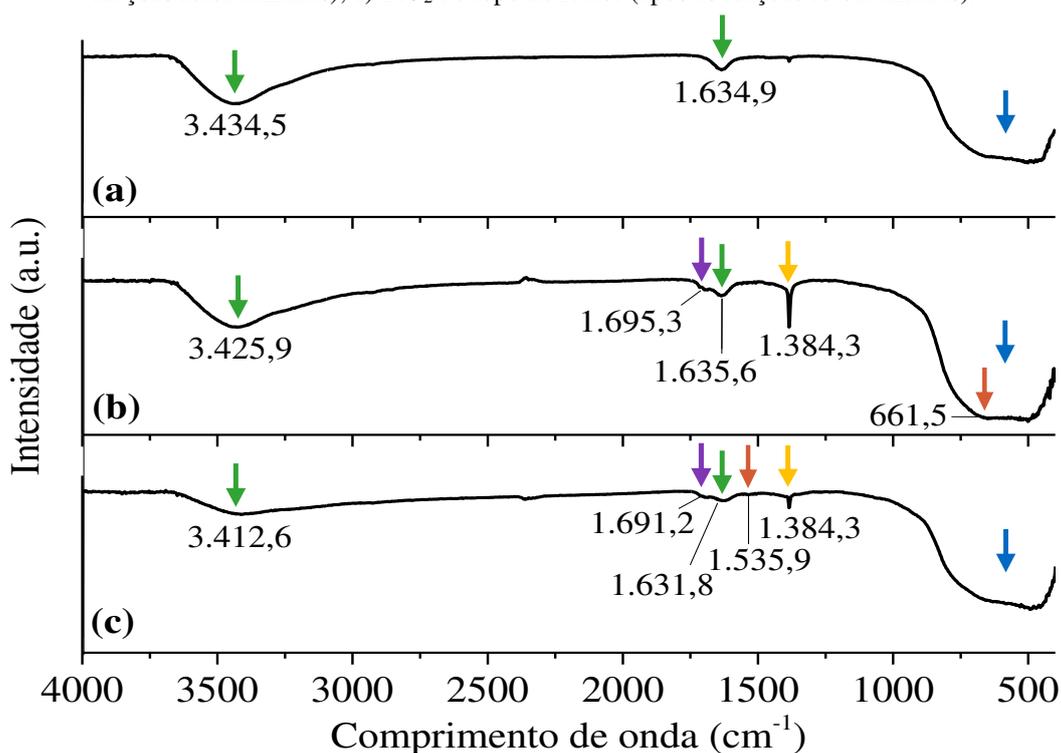
A amostra da entrada do reator (Figura 25.b) apresentou 3,9% de perda de massa dividida em duas faixas de temperatura: 25-75 °C e 180-400 °C, sendo a primeira faixa também atribuída a perda de umidade e a segunda a possível decomposição ou dessorção de produtos que estavam adsorvidos na superfície do catalisador.

Já a amostra do topo (Figura 25.c), apresentou uma menor perda de massa (1,9%) quando comparada a amostra da base, apesar de esta também aparecer dividida em duas faixas distintas de temperatura. Sendo a primeira faixa similar às outras duas amostras (25-50 °C), esta corresponde a perda de umidade. Já a segunda, foi observada em uma temperatura maior (300-400 °C) do que a do TiO₂ da base e também pode estar associada a decomposição ou dessorção de moléculas da superfície catalítica.

Dessa forma, ao demonstrar eventos térmicos em temperaturas superiores à 100 °C, que por sua vez não são devidas a perda de água, tanto para a amostra da base (entrada) quanto do topo (saída), as análises de TGA/DTGA sugerem que produtos foram adsorvidos na superfície catalítica após as reações fotocatalíticas.

Após a análise termogravimétrica também foi realizada a análise de absorção no infravermelho. O espectro do FTIR das amostras de catalisador utilizado, assim como do catalisador antes de sua utilização no reator estão mostrados na Figura 26.

Figura 26. Espectro do FTIR: a) TiO₂ antes da utilização no reator; b) TiO₂ da base do reator (após as reações fotocatalíticas); c) TiO₂ do topo do reator (após as reações fotocatalíticas).



Na amostra do TiO₂ puro (antes da utilização no reator), representada pela Figura 26.a, foram observadas bandas características das vibrações de estiramento e dobramento do grupo O-H (3.434,5 e 1.634,9, respectivamente) que podem estar relacionadas a umidade (MARTINS et al., 2016), assim como uma banda de absorção na região entre 400-800 cm⁻¹ que está associada ao estiramento da ligação Ti-O, da estrutura das ligações TiO₂ (Ti-O-Ti) (DODOO-ARHIN et al., 2018; MARQUES NETO et al., 2017). Essas bandas de absorção estão destacadas pelas setas verdes e azuis na Figura 26 e também foram observadas para as amostras da entrada (Figura 26.b) e do saída (Figura 26.c) do reator. Para as amostras de entrada e saída, além das bandas de absorção entre 3.200-3.600 cm⁻¹ poderem estar associadas ao estiramento do grupo O-H proveniente de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador, podem também ser atribuídas a vibração de estiramento do grupo hidroxila de álcoois.

As regiões indicadas pelas setas verdes e azuis foram comuns a todas as amostras. Contudo, é possível observar, após as reações fotocatalíticas, a presença de novas bandas de absorção.

Para ambas as amostras de entrada e saída do reator, três novos picos em regiões de absorção diferentes foram observados: em 1.695,3 cm⁻¹, 1.384,3 cm⁻¹ e 661,5 cm⁻¹ para a base (entrada do reator) e em 1.691,2 cm⁻¹, 1.535,9 cm⁻¹ e 1.384,3 cm⁻¹ para o topo (saída do reator).

As bandas de absorção em 1.695,3 cm⁻¹ e 1.691,2 cm⁻¹ da base e do topo do reator podem estar relacionadas aos modos de vibração de aldeídos, ácidos e compostos aromáticos (RIBEIRO et al., 2020; VOGEL, 1989). Já o pico em 1.535,9 cm⁻¹ da amostra do topo e em 661,5 cm⁻¹ da amostra da base, podem ser devido aos modos vibracionais de compostos aromáticos (VOGEL, 1989). A banda em 1.384,3 cm⁻¹ pode estar relacionada ao dobramento da ligação C-H de alcanos, aldeídos e grupo metil (CHEN, HU e FU, 2015) e também a vibração de dobramento da ligação O-H de álcoois e fenóis (VOGEL, 1989).

Sendo assim, os espectros apresentados na Figura 26 confirmam a hipótese de que a coloração amarela observada nas seções finais do reator após o *time-on-stream* é devido a compostos de carbono adsorvidos na superfície catalítica. Apesar do espectro do FTIR também ter demonstrado compostos na amostra da entrada do reator (base), nenhuma identificação visual de mudança de coloração foi observada nesta região (Figura 23). Isto pode ter ocorrido por possivelmente mais produtos intermediários

ou compostos mais complexos terem adsorvido na superfície catalítica dos centímetros finais do reator do que na entrada dele. Fator este que pode estar diretamente relacionado a hipótese de que nos centímetros iniciais do reator maiores quantidades de radicais oxidantes, gerados a partir do ozônio, estavam disponíveis para desencadear as reações de degradação do composto orgânico, enquanto que já nos centímetros finais a ausência deles favoreceu a desativação catalítica parcial nesta região, embora não tenha sido suficiente para causar reduções significativas no percentual de conversão do etilbenzeno.

Dessa forma, ao demonstrar a presença de novas bandas de absorção tanto para a amostra da entrada quanto da saída do reator, os resultados do FTIR evidenciam que intermediários formados ao longo do processo foram adsorvidos na superfície catalítica e corroboram com as análises de TGA/DTGA, que apresentaram eventos térmicos também para ambas as amostras em temperaturas superiores à 100 °C e, por sua vez, não são devido à perda de água.

É importante mencionar que apesar das análises de caracterização terem demonstrado compostos adsorvidos nas duas seções do reator e uma mudança de coloração visual ter sido observada nos centímetros finais dele após a realização do *time-on-stream*, em todos os ensaios experimentais a conversão do etilbenzeno não apresentou variações significativas que dessem indícios de desativação catalítica. Logo, sugere-se que o catalisador foi apenas parcialmente desativado, de modo que interferências nos resultados de degradação do etilbenzeno em decorrência disso não foram observadas.

5. Conclusões

Neste trabalho, a degradação do etilbenzeno em fase gasosa sob fotólise (radiação UV), ozonização fotolítica (UV/O₃) e fotocatalise heterogênea associada com ozônio (TiO₂/UV/O₃) foi avaliada em um reator fotocatalítico de escoamento anular. A influência de variáveis como a umidade relativa da corrente de alimentação, a concentração de ozônio, o percentual de recobrimento catalítico do reator e o tempo espacial no desempenho desses processos foram estudadas.

A degradação de etilbenzeno apenas por exposição à radiação UV foi pouco significativa, uma vez que um valor máximo de 3,5% de mineralização foi observado. Por outro lado, os resultados mostraram que, dentre os sistemas analisados, o TiO₂/UV/O₃ é o mais eficiente para degradar o etilbenzeno, chegando a mineralizar até 98% desse composto aromático. Embora o sistema UV/O₃ também tenha apresentado ganhos significativos na conversão quando comparado a fotólise.

Quanto a influência da umidade relativa da alimentação, foi obtida uma faixa entre 26% e 50% onde não foram observadas reduções relevantes no percentual de degradação do etilbenzeno. Além disso, foi possível concluir que maiores tempos espaciais associados a maiores concentrações de ozônio levam também a uma maior quantidade de composto orgânico mineralizado.

Ao associar a fotocatalise com o ozônio (TiO₂/UV/O₃), as reações de degradação do composto orgânico ocorrem tanto na superfície catalítica (fase sólida) quanto no volume gasoso e ambas são relevantes para a mineralização do etilbenzeno. Portanto, ao avaliar diferentes percentuais de recobrimento catalítico, um percentual ótimo de 70% foi obtido. Este percentual gerou um efeito sinérgico ampliado entre as reações em ambas as fases e assim atingiu os maiores níveis de conversão em todos os tempos espaciais estudados. Contudo, essa área de recobrimento ótima pode variar a depender do composto orgânico a ser tratado. Além disso, foi observado que quanto menor o tempo espacial, maior é a influência do recobrimento catalítico na degradação.

Ademais, a presença de ozônio no sistema foi capaz de evitar a desativação precoce do catalisador e manter uma conversão estável de etilbenzeno em todas as corridas experimentais, assim como no teste de corrida longa, onde a conversão do composto foi monitorada durante 50 h. Sendo assim, esta representa uma alternativa

promissora para a degradação de compostos aromáticos e este trabalho pode dar suporte à aplicação desse processo em maiores escalas.

Referências bibliográficas

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. v. 6, n. 2005, p. 264–273, 2006.

AKLY, C.; CHADIK, P. A.; MAZYCK, D. W. Photocatalysis of gas-phase toluene using silica-titania composites: Performance of a novel catalyst immobilization technique suitable for large-scale applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 329–335, 2010.

ALBERICI, R. M. **Destrução de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocátalise heterogênea**. [s.l.] Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. Ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 20th, 1998.

ATHANASEKOU, C. P.; LIKODIMOS, V.; FALARAS, P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7386–7394, 2018.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO(x). **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12–14, p. 2063–2101, 2000.

AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; SORIA, J. **Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis**. [s.l.] Elsevier B.V., 2019.

AZIZ, A.; KIM, K. S. Synergistic effect of UV pretreated Fe-ZSM-5 catalysts for heterogeneous catalytic complete oxidation of VOC: A technology development for sustainable use. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, n. July, p. 351–359, 2017.

BARONI, P. **Degradação de Fenol por Processo Eletroquímico Foto- Assistido em Escala Piloto**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BELTRÁN, F. J.; REY, A. Solar or UVA-Visible Photocatalytic Ozonation of Water Contaminants. **Molecules**, v. 22, n. 7, p. 28, 2017.

BHAVE, R. C.; LEE, B. I. Experimental variables in the synthesis of brookite phase TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering A**, v. 467, n. 1–2, p. 146–149, 2007.

BOULAMANTI, A. K.; KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C. J. The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 34, p. 7844–7850, 2008.

BOYJOO, Y.; SUN, H.; LIU, J.; PAREEK, V. K.; WANG, S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 537–559, 2017.

BRASIL. Lei Nº 6938, de 31 de agosto de 1981. **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=313>>. Acessado em: março/2019.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 491, de 19 de novembro de 2018. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. Acessado em: março/2019.

CETESB(a). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ar.** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/>>. Acesso em: março/2019.

CETESB(b). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ar – Poluentes.** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>. Acesso em: março/2019.

CETESB(c). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2018.** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2018.pdf>>. Acesso em: fevereiro/2020.

CETESB(d). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Padrões de Qualidade do Ar.** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>>. Acesso em: Fevereiro/2020.

CHEN, C. C.; HU, S. H.; FU, Y. P. Effects of surface hydroxyl group density on the photocatalytic activity of Fe³⁺-doped TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 326–334, 2015.

CHENG, Z.; SUN, P.; LU, L.; CHEN, J.; JIANG, L.; YU, J. The interaction mechanism and characteristic evaluation of ethylbenzene/chlorobenzene binary mixtures treated by ozone-assisted UV 254nm photodegradation. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 62–69, 2014.

CHENG, Z. W.; FENG, L.; CHEN, J. M.; YU, J. M.; JIANG, Y. F. Photocatalytic conversion of gaseous ethylbenzene on lanthanum-doped titanium dioxide nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254–255, n. 1, p. 354–363, 2013a.

CHENG, Z. W.; PENG-FEI, S.; JIANG, Y. F.; YU, J. M.; CHEN, J. M. Ozone-assisted UV254nm photodegradation of gaseous ethylbenzene and chlorobenzene: Effects of process parameters, degradation pathways, and kinetic analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1003–1010, 2013b.

DA COSTA FILHO, B. M.; VILAR, V. J. P. Strategies for the intensification of photocatalytic oxidation processes towards air streams decontamination: A review. **Chemical Engineering Journal**, n. October, p. 123531, 2019.

DERWENT, R. G. Sources, Distributions, and Fates VOCs in the Atmosphere. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. (Eds.). . **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. 4. ed. Cambridge/Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 1995. p. 15.

DODOO-ARHIN, D.; BUABENG, F. P.; MWABORA, J. M.; AMANIAMPONG, P. N.; AGBE, H.; NYANKSON, E.; OBADA, D. O.; ASIEDU, N. Y. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. **Heliyon**, v. 4, n. 7, 2018.

DOUBEK, Ú. L. R. **Influência de parâmetros de projeto em reatores fotocatalíticos para tratamento de compostos orgânicos voláteis**. [s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

EBRAHIMI, H.; SHAHNA, F. G.; BAHRAMI, A.; JALEH, B.; ABEDI, K. A. D. Photocatalytic degradation of volatile chlorinated organic compounds with ozone addition. **Archives of Environmental Protection**, v. 43, n. 1, p. 65–72, 2017.

EINAGA, H.; FUTAMURA, S.; IBUSUKI, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: Comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 38, n. 3, p. 215–225, 2002.

FERNANDES, A.; GAÇOL, M.; MAKÓŚ, P.; KHAN, J. A.; BOCZKAJ, G. Integrated photocatalytic advanced oxidation system (TiO₂/UV/O₃/H₂O₂) for degradation of volatile organic compounds. **Separation and Purification Technology**, v. 224, n. February, p. 1–14, 2019.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. [s.l.] Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FU, X.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 6, n. 3, p. 209–224, 1995.

FUJIMOTO, N. I. A. M. **Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014.

FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications**. Tokyo: BKC Inc, 2001.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.

HINOJOSA-REYES, M.; ARRIAGA, S.; DIAZ-TORRES, L. A.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Gas-phase photocatalytic decomposition of ethylbenzene over perlite granules coated with indium doped TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 1, p. 106–113, 2013.

HINOJOSA-REYES, M.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; ARRIAGA, S. Enhancing ethylbenzene vapors degradation in a hybrid system based on photocatalytic oxidation UV/TiO₂-In and a biofiltration process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 365–371, 2012.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

HUANG, H. Removal of air pollutants by photocatalysis with ozone in a continuous-flow reactor. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 8, p. 651–656, 2010.

HUANG, H.; LI, W. Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3–4, p. 449–453, 2011.

HUANG, M.; ZHANG, W.; HAO, L.; WANG, Z.; FANG, L.; KONG, R.; SHAN, X.; LIU, F.; SHENG, L. Experimental study of photooxidation products of ethylbenzene. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 10, p. 1570–1575, 2010.

JEONG, J.; SEKIGUCHI, K.; LEE, W.; SAKAMOTO, K. Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169, n. 3, p. 279–287, 2005.

KAMAEI, M.; RASHEDI, H.; DASTGHEIB, S. M. M.; TASHARROFI, S. Comparing photocatalytic degradation of gaseous ethylbenzene using N-doped and pure TiO₂ nanocatalysts coated on glass beads under both UV and visible light irradiation. **Catalysts**, v. 8, n. 10, 2018.

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, 2016.

KHAKI, M. R. D.; SHAFEEYAN, M. S.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78–94, 2017.

KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, n. 3, p. 527–545, 2000.

KIM, S. J.; KIM, S. C.; SEO, S. G.; LEE, D. J.; LEE, H.; PARK, S. H.; JUNG, S. C. Photocatalyzed destruction of organic dyes using microwave/UV/O₃/H₂O₂/TiO₂ oxidation system. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 384–390, 2011.

KOROLOGOS, C. A.; NIKOLAKI, M. D.; ZERVA, C. N.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 244, p. 24–31, 2012.

KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 39, p. 7089–7095, 2011.

KRISHNAMURTHY, A.; ADEBAYO, B.; GELLES, T.; ROWNAGHI, A.; REZAEI, F. Abatement of gaseous volatile organic compounds: A process perspective. **Catalysis Today**, n. May, p. 0–1, 2019.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3rd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1999.

LIN, L.; CHAI, Y.; ZHAO, B.; WEI, W.; HE, D.; HE, B.; TANG, Q. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 03, n. 01, p. 14–25, 2013.

MAHDJOUR, N.; ALLEN, N.; KELLY, P.; VISHNYAKOV, V. Thermally induced phase and photocatalytic activity evolution of polymorphous titania. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 210, n. 2–3, p. 125–129, 2010.

MALAKAR, S.; SAHA, P. DAS; BASKARAN, D.; RAJAMANICKAM, R. Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—A review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, p. 441–461, 2017.

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

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

MARCHIORI, L. A.; DOUBEK, Ú. L. R.; RIBEIRO, B. M. B.; FUJIMOTO, T. M.; TOMAZ, E. Photodegradation of cyclohexane and toluene using TiO₂/UV/O₃ in gas phase. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4234–4241, 2019.

MARQUES NETO, J. O.; BELLATO, C. R.; DE SOUZA, C. H. F.; DA SILVA, R. C.; ROCHA, P. A. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO₂ nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2301–2312, 2017.

MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; GATTI, L. V. Volatile organic compounds in a residential and commercial urban area with a diesel, compressed natural gas and oxygenated gasoline vehicular fleet. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 84, n. 2, p. 175–179, 2010.

MARTINS, N. C. T.; ÂNGELO, J.; GIRÃO, A. V.; TRINDADE, T.; ANDRADE, L.; MENDES, A. N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 67–74, 2016.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209–219, 2015.

MOULIS, F.; KRÝSA, J. Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO₂ layer in a closed-loop reactor. **Catalysis Today**, v. 209, p. 153–158, 2013.

NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; RAVISHANKAR, N.; SUBBANNA, G. N.; MADRAS, G. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2900–2907, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PENGYI, Z.; FUYAN, L.; GANG, Y.; QING, C.; WANPENG, Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1–3, p. 189–194, 2003.

PEREZ, D. D. S.; CASTELLAN, A.; GRELIER, S.; TERRONES, M. G. H.; MACHADO, A. E. H.; RUGGIERO, R.; VILARINHO, A. L. Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 73–80, 1998.

PI, Y.; LI, X.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Y.; XIAO, J.; LI, Z. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, v. 337, n. November 2017, p. 351–371, 2018.

PICHAT, P.; CERMENATI, L.; ALBINI, A.; MAS, D.; DELPRAT, H.; GUILLARD, C. Degradation processes of organic compounds over UV-irradiated TiO₂. Effect of ozone. **Research on Chemical Intermediates**, v. 26, p. 161–170, 2000.

PONCZEK, M. **Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa através da Fotocatálise com Luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt.** [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. **Catalysis Today**, v. 39, n. 3, p. 219–231, 1997.

PRETTO, A. **O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo.** [s.l.] Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

QI, H.; SUN, D. ZHI; CHI, G. QING. Formaldehyde degradation by UV/TiO₂/O₃ process using continuous flow mode. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 9, p. 1136–1140, 2007.

RIBEIRO, B. M. B.; FUJIMOTO, T. M.; GVOZDENOVIC MEDINA BRICIO, B.; ROCHETTO DOUBEK, U. L.; TOMAZ, E. Gas-phase aromatic compounds degradation by a partially TiO₂ coated photoreactor assisted with ozone. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 265–272, 2020.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV.** [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

ROCHETTO, U. L.; TOMAZ, E. Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with TiO₂/UV. **Journal of the Air & Waste Management Association**, 2014.

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

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported. **Cerâmica**, v. 56, p. 162–167, 2010.

SCANLON, D. O.; DUNNILL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S. A.; LOGSDAIL, A. J.; WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A.; POWELL, M. J.; PALGRAVE, R. G.; PARKIN, I. P.; WATSON, G. W.; KEAL, T. W.; SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013.

SCHIAVELLO, M. **Heterogeneous photocatalysis**. Primeira e ed. Chichester/UK: Wiley, 1997.

Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo. **São Paulo avança no controle da poluição do ar**. Disponível em: <<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/2017/12/sao-paulo-avanca-no-controle-da-poluicao-do-ar/>>. Acesso em: março/2019.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics- From Air Pollution to Climate Change**. 2^a ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc, 2006.

SHAYEGAN, Z.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 533–546, 2019.

SHAYEGAN, Z.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S.; BAHLOUL, A.; HUARD, M. Effect of surface fluorination of P25-TiO₂ on adsorption of indoor environment volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, n. February, p. 578–589, 2018.

SILVEIRA, A. E. C. DA. **Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO₂ para degradação de compostos orgânicos voláteis**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

ŠTENGL, V.; KRÁLOVÁ, D. Photoactivity of brookite-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 794–801, 2011.

SULTANA, S.; VANDENBROUCKE, A.; LEYS, C.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Abatement of VOCs with Alternate Adsorption and Plasma-Assisted Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, n. 2, p. 718–746, 2015.

SUN, J.; YAN, X.; LV, K.; SUN, S.; DENG, K.; DU, D. Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO₂/UV/O₃ system: Hydroxyl radical versus hole. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 367, p. 31–37, 2013.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665–673, 1993.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

TANG, W. Z.; HUREN AN. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4171–4183, 1995.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, n. 1, p. 178–192, 1990.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Technical Overview of Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#3>>. Acesso em: maio/2019.

VOGEL, A. I. **Vogel's Textbook of practical organic chemistry**. 5th. ed. London: Longman Group UK Limited, 1989. v. 5

WANG, J.; CHEN, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135249, 2020.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 694–705, 2007.

WANG, S.; ZHANG, L.; LONG, C.; LI, A. Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 185–190, 2014.

WEON, S.; CHOI, J.; PARK, T.; CHOI, W. Freestanding doubly open-ended TiO₂nanotubes for efficient photocatalytic degradation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 386–392, 2017.

WEON, S.; HE, F.; CHOI, W. Status and Challenges in Photocatalytic Nanotechnology for Cleaning Air Polluted with Volatile Organic Compounds : Visible Light Utilization and Environmental Science Nano. n. October, 2019.

WHO. World Health Organization. **Poluição do ar ambiente: impactos na saúde**. Disponível em: <<https://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en/>>. Acesso em: Fevereiro/2020.

WHO. World Health Organization. Regional Office for Europe. (2000). **Air quality guidelines for Europe**, 2nd ed. Copenhagen : WHO Regional Office for Europe. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>. Acesso em: Fevereiro/2020

XU, J.; SZYSZKOWICZ, M.; JOVIC, B.; CAKMAK, S.; AUSTIN, C. C.; ZHU, J. Estimation of indoor and outdoor ratios of selected volatile organic compounds in Canada. **Atmospheric Environment**, v. 141, p. 523–531, 2016.

YANG, C.; MIAO, G.; PI, Y.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Z.; XIAO, J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/ catalytic oxidation: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, n. December 2018, p. 1128–1153, 2019.

YE, M.; CHEN, Z.; LIU, X.; BEN, Y.; SHEN, J. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene. v. 167, p. 1021–1027, 2009.

YU, K. P.; LEE, G. W. M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1–2, p. 29–38, 2007.

YUAN, J.; HUANG, X.; CHEN, M.; SHI, J.; SHANGGUAN, W. Ozone-assisted photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂/M-ZSM-5 (M = Zn, Cu, Mn). **Catalysis Today**, v. 201, n. 1, p. 182–188, 2013.

ZHANG, P.; LIU, J. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: Kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 167, n. 2–3, p. 87–94, 2004.

ZHANG, X.; GAO, B.; CREAMER, A. E.; CAO, C.; LI, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102–123, 2017.

ZHANG, Y.; ZANG, T.; YAN, B.; WEI, C. Distribution Characteristics of Volatile Organic Compounds and Contribution to Ozone Formation in a Coking Wastewater Treatment Plant. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, p. 13, 2020.

ZHANG, Z.; JIANG, Z.; SHANGGUAN, W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. **Catalysis Today**, v. 264, p. 270–278, 2016.

ZHONG, J. B.; LU, Y.; JIANG, W. D.; MENG, Q. M.; HE, X. Y.; LI, J. Z.; CHEN, Y. Q. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1632–1635, 2009.

APÊNDICE A

O volume de tiosulfato de sódio utilizado em cada titulação do método iodométrico para determinação da produção de ozônio e os cálculos realizados a partir das equações 3.8 a 3.11 estão dispostos a seguir.

Tempo de borbulhamento de $O_3 = 5$ min

Normalidade da solução de tiosulfato de sódio = 0,0243

Vazão de ar (mL/min)	Volume de $Na_2S_2O_3$ titulado (mL)	Produção de O_3 (mol/min)	Vazão molar de O_2 (mol/min)	Vazão molar de O_3 (mol/min) 100% rend	Eficiência (%)
0	0	0	0	0	0
100	0,8	3,89E-06	9,38E-04	6,25E-04	99,38
200	3,05	1,48E-05	1,88E-03	1,25E-03	98,81
300	4,5	2,19E-05	2,81E-03	1,88E-03	98,83
400	5,7	2,77E-05	3,75E-03	2,50E-03	98,89
500	7,1	3,45E-05	4,69E-03	3,13E-03	98,90
600	7	3,40E-05	5,63E-03	3,75E-03	99,09
700	7,25	3,52E-05	6,56E-03	4,38E-03	99,19

A partir do método iodométrico foi possível verificar que a eficiência na geração de ozônio foi superior a 98% para todas as vazões analisadas. Evidenciando assim, satisfatória eficiência para o fornecimento de ozônio nos testes experimentais.

APÊNDICE B

Dados experimentais utilizados na Figura 19:

τ (s) = 130				τ (s) = 74			
%O ₃	Recobrimento catalítico (%)	Degradação do etilbenzeno (%)	Desvio padrão (%)	%O ₃	Recobrimento catalítico (%)	Degradação do etilbenzeno (%)	Desvio padrão (%)
3,6	0	77,9	1,3	3,6	0	65,7	1,1
3,6	50	88,0	1,9	3,6	50	71,4	1,5
3,6	70	90,2	0,5	3,6	70	74,2	0,6
3,6	90	73,5	1,6	3,6	90	73,4	2,5
3,6	100	87,1	0,5	3,6	100	73,3	0,2
4,2	0	82,1	0,8	4,2	0	74,3	0,7
4,2	50	94,9	1,0	4,2	50	78,6	2,3
4,2	70	95,3	1,4	4,2	70	82,2	1,0
4,2	90	83,3	1,3	4,2	90	81,5	0,2
4,2	100	89,6	0,4	4,2	100	82,3	0,5
5,5	0	90,1	2,0	5,5	0	79,0	1,8
5,5	50	97,4	1,2	5,5	50	89,8	0,6
5,5	70	98,0	0,8	5,5	70	94,1	0,6
5,5	90	91,1	1,5	5,5	90	88,7	1,2
5,5	100	95,4	1,0	5,5	100	91,3	1,3

τ (s) = 52				τ (s) = 29			
%O ₃	Recobrimento catalítico (%)	Degradação do etilbenzeno (%)	Desvio padrão (%)	%O ₃	Recobrimento catalítico (%)	Degradação do etilbenzeno (%)	Desvio padrão (%)
3,6	0	52,3	0,8	3,6	0	40,2	1,5
3,6	50	66,7	1,1	3,6	50	43,2	1,1
3,6	70	74,2	0,6	3,6	70	51,4	1,1
3,6	90	65,9	0,7	3,6	90	45,5	0,6
3,6	100	68,3	0,1	3,6	100	49,5	0,5
4,2	0	57,1	0,8	4,2	0	43,2	0,5
4,2	50	71,4	0,8	4,2	50	46,6	0,5
4,2	70	76,3	1,1	4,2	70	55,0	0,8
4,2	90	72,1	0,7	4,2	90	49,6	1,7
4,2	100	71,3	0,7	4,2	100	52,6	0,1
5,5	0	69,9	1,5	5,5	0	49,1	0,5
5,5	50	82,8	1,6	5,5	50	51,3	0,8
5,5	70	86,5	1,0	5,5	70	59,3	1,6
5,5	90	82,9	1,2	5,5	90	56,2	0,7
5,5	100	82,5	0,3	5,5	100	59,5	0,0