



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

LUÍS ANTONIO MARCHIORI

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO SOBRE A  
CONVERSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR MEIO DE  
FOTOCATÁLISE EM FASE GASOSA COM  $\text{TiO}_2$  E LUZ UV

Campinas

2017

LUÍS ANTONIO MARCHIORI

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO SOBRE A  
CONVERSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR MEIO DE  
FOTOCATÁLISE EM FASE GASOSA COM  $\text{TiO}_2$  E LUZ UV

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

*Orientador:* Prof. Dr. EDSON TOMAZ

ESTE EXEMPLAR ORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELO ALUNO LUÍS  
ANTONIO MARCHIORI, E ORIENTADO  
PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

Campinas

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M332e Marchiori, Luís Antonio, 1980-  
Estudo da influência da concentração de ozônio sobre a conversão de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatalise em fase gasosa com TiO<sub>2</sub> e luz UV / Luís Antonio Marchiori. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

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

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

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of ozone concentration influence on the conversion of volatile organic compounds by means of photocatalysis in gas phase with TiO<sub>2</sub> and UV light

**Palavras-chave em inglês:**

Volatile organic compounds  
Heterogeneous photocatalysis  
Advanced oxidative process (AOP)  
Ozone  
Air - Pollution

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Edson Tomaz [Orientador]  
José Ermírio Ferreira de Moraes  
Raphael Soeiro Suppino

**Data de defesa:** 28-08-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 28 de Agosto de 2017 pela  
banca examinadora constituída pelos doutores\*:

---

Prof. Dr. Edson Tomaz

Faculdade de Engenharia Química/Unicamp

---

Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes

Universidade Federal de São Paulo/Unifesp

---

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

Faculdade de Engenharia Química/Unicamp

\*A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família e pais, por terem me inserido no mundo. Em especial minha mãe (Neusa), que sempre foi exemplo de dedicação, honestidade e determinação.

Ao amigo Adriano pela dedicação, incentivo e superação em todos os momentos.

A equipe do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA): Luana, Bianca, Bárbara, Tânia e Lucas pelas contribuições e discussões sobre o trabalho, além do convívio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Tomaz pelo compartilhamento de seu conhecimento técnico, incentivo, apoio e paciência durante o período da realização deste trabalho.

Aos membros da banca pela prontidão e participação.

A Faculdade de Engenharia Química (FEQ), seu corpo docente e funcionários, pela assistência prestada e oportunidade proporcionada no meio acadêmico.

Não existem sonhos impossíveis para aqueles que realmente acreditam que o poder realizador reside no interior de cada ser humano, sempre que alguém descobre esse poder algo antes considerado impossível se torna realidade.

Albert Einstein

## RESUMO

Compostos orgânicos voláteis (COV) são poluentes do ar e geralmente encontrados na atmosfera em locais com grande concentração urbana e industrial. Dependendo da concentração presente na atmosfera, estes compostos podem afetar a saúde humana, aumentar as concentrações de ozônio ao nível do solo e a formação de aerossóis orgânicos secundários, além de ampliar o efeito estufa. A fotocatalise heterogênea tem sido uma técnica bastante utilizada por ser eficaz e economicamente viável, pois o processo de conversão dos COV não requer operação em altas temperaturas e utiliza dióxido de titânio como catalisador. Algumas variáveis do sistema, como tempo espacial, a concentração do COV, o tipo de catalisador, fonte luminosa, entre outros, podem influenciar no processo de fotocatalise. Alguns estudos demonstram o aumento da eficiência na conversão dos COV com a adição de ozônio ao sistema experimental, pois o mesmo aumenta o número de agentes redutores da reação. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar a conversão de COV, através da fotocatalise heterogênea em fase gasosa, com uso de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), irradiação de luz UV e ozônio gasoso em diferentes concentrações. No sistema experimental foi utilizado um reator tubular recoberto internamente com dióxido de titânio, radiação de luz UV através de uma lâmpada germicida caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm e 100 W de potência, e adição de ozônio gasoso. As análises de concentração de entrada e saída do reator foram realizadas por um monitor contínuo de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chamas (THC-FID). Os compostos, e suas respectivas concentrações, ciclohexano (98 %), 2,2,4-trimetilpentano (> 99 %), n-octano (98 %) e tolueno (99,5 %) foram selecionados para a realização dos testes de conversão por apresentarem diferenças em suas cadeias carbônicas. Dentre estes compostos, o ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano apresentaram conversões próximas de 90 % e o n-octano 97,5 %, variando apenas a concentração de ozônio com os tempos espaciais fixos. A influência do ozônio também foi estudada na conversão do ciclohexano com diferentes frações de umidade e no ensaio de desativação catalítica em presença do composto aromático tolueno, que mostrou resultados diferentes aos encontrados na literatura, pois apresentou conversão de aproximadamente 40 %, em condição próxima ao estado estacionário por 4 horas. Devido às altas conversões obtidas por meio dos dados coletados, pode-se comprovar a eficácia da fotocatalise heterogênea em fase gasosa.

**Palavras chave:** Compostos orgânicos voláteis (COV), fotocatalise heterogênea, POA, conversão, ozônio, poluição do ar.

## ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC) are pollutants of the air and usually found in the atmosphere in places with large urban and industrial concentrations. Depending on the concentration present in the atmosphere, these compounds can affect human health, increase ozone concentrations at ground level and also the formation of secondary organic compounds, besides increasing the greenhouse effect. The heterogeneous photocatalysis is widely used for its effectiveness and economic viability, once the process of converting organic compounds does not require high temperatures and uses titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as catalyst. Some system variables, such as spacial time, the concentration of the VOC, the type of catalyst, light source, among others, may influence the photocatalysis process. Some studies increase efficiency in conversion of the VOC adding ozone in the experimental system, because it increases the number of reducing agents in the reaction. In this context, the aim of this work was to carry out the conversion of the VOC, by heterogeneous photocatalysis in gaseous phase, with addition of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), irradiation of UV light and evaluate the effect of different concentrations of ozone gas during the experiments. The experimental system used a tubular reactor internally covered with the titanium dioxide, and UV light radiation through germicidal lamp, characterized by wavelengths of 254 nm and 100 W of power, and addition of ozone gas. The analyses of concentration of reactor inlet and outlet were performed by a continuous monitor of total hydrocarbons with flame ionization detector (THC-FID). The compounds, and its respective concentration, cyclohexane (98 %), 2,2,4-trimethylpentane (> 99 %), n-octane (98 %) and toluene (99,5 %) were selected to carry out the conversion tests because they presented differences in their carbon chains. The compounds cyclohexane and 2,2,4-trimethylpentane showed conversion results close to 90 % and the n-octane of 97,5 % varying only the concentration of ozone and maintaining the fixed spacial time. The influence of ozone was also studied in the conversion of cyclohexane with different moisture fractions and in the catalytic deactivation test in presence of the aromatic toluene compound, which showed results different from those found literature, because it presented conversion of approximately 40 %, in a condition close to the steady state for 4 hours. Due to the high conversions obtained through the collected data, the effectiveness of the heterogeneous photocatalysis in the gas phase can be verified.

**Keywords:** Volatile organic compounds (VOC), heterogeneous photocatalysis, advanced oxidative process (AOP), conversions, ozone, air pollution.

## LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Dados mundiais de energia (2012).....	24
Figura 2: Consumo setorial de derivados do petróleo .....	25
Figura 3: A produção de energia primária brasileira em toneladas equivalentes de petróleo (tep).....	25
Figura 4: Porcentagem do consumo final por fonte .....	26
Figura 5: Porcentagem da composição setorial do consumo de derivados do petróleo .....	26
Figura 6: Técnicas de controle de COV .....	31
Figura 7: Processos Oxidativos Avançados (POA).....	36
Figura 8: Esquema que representa a partícula de um semiconductor em contato com luz.....	39
Figura 9: Formas alotrópicas do dióxido de titânio.....	42
Figura 10: Fotodegradação de tolueno em função da umidade relativa.....	44
Figura 11: Fotodegradação do tricloroetileno em função da umidade relativa.....	44
Figura 12: Conversão do hexano e do ciclohexano através de fotólise.....	47
Figura 13: Conversão do ciclohexano por fotólise em reator polido. ....	47
Figura 14: Espectro eletromagnético e sua classificação por regiões .....	48
Figura 15: Espectro de adsorção do dióxido de titânio comparado com o espectro solar.....	49
Figura 16: Processo contínuo natural de formação e fragmentação do ozônio.....	51
Figura 17: Mecanismo de interação do ozônio com do dióxido de titânio, gerando o ânion radical ozonóide.....	53
Figura 18: Degradação do tolueno em função do tempo em diferentes processos e mesmas condições .....	56
Figura 19: Eficiência na conversão do tolueno com a utilização de ozônio em diferentes processos e mesmas condições.....	56
Figura 20: Conversão de fotodegradação do o-xileno em função do tempo espacial.....	57
Figura 21: Influência da umidade por meio de diferentes frações de água .....	58
Figura 22: Estrutura dos compostos orgânicos selecionados .....	61
Figura 23: Desenho do reator .....	64
Figura 24: Sistema Experimental .....	68
Figura 25: Sistema operacional em funcionamento .....	69

Figura 26: Etapas da impregnação das esferas de vidro com óxido de manganês e alocação do degradador ao sistema experimental .....	70
Figura 27: Etapas da impregnação do catalisador .....	73
Figura 28: Imagem do equipamento utilizado para gerar o ozônio, o processo de borbulhamento e as etapas da titulação para quantificação do ozônio .....	77
Figura 29: Etapas do teste de umidade no sistema .....	79
Figura 30: Produção de ozônio em função da vazão de oxigênio .....	82
Figura 31: Teste de conversão do ciclohexano com $\text{TiO}_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos.....	85
Figura 32: Taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à fração molar de ozônio ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$ da mistura total) em função do tempo espacial (s) para o composto ciclohexano .....	86
Figura 33: Teste de conversão do 2,2,4-trimetilpentano com $\text{TiO}_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos.....	89
Figura 34: Taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à fração molar de ozônio ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$ da mistura total) em função do tempo espacial (s) para o composto 2,2,4-trimetilpentano.....	90
Figura 35: Teste de conversão do n-octano com $\text{TiO}_2$ , UV e diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos .....	93
Figura 36: Taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à fração molar de ozônio ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$ da mistura total) em função do tempo espacial (s) para o composto n-octano.....	94
Figura 37: Comparações das conversões obtidas dos COV testados com $\text{TiO}_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio .....	97
Figura 38: Conversões máximas obtidas entre os COV testados com $\text{TiO}_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio.....	98
Figura 39: Taxas das variações das conversões obtidas (%) em relação à fração molar de ozônio ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$ da mistura total) em função do tempo espacial (s) para todos os compostos estudados .....	99
Figura 40: Comparação entre as conversões do ciclohexano com e sem a presença de ozônio, $\text{TiO}_2$ e luz UV em função do tempo espacial .....	100
Figura 41: Comparação entre as conversões do 2,2,4-trimetilpentano com e sem a presença de ozônio, $\text{TiO}_2$ e luz UV em função do tempo espacial .....	101

Figura 42: Comparação entre as conversões do n-octano com e sem a presença de ozônio, TiO <sub>2</sub> e luz UV em função do tempo espacial .....	101
Figura 43: Desativação catalítica em presença de tolueno com TiO <sub>2</sub> , UV, concentração de ozônio e tempo espacial fixos.....	104
Figura 44: Conversão do ciclohexano através de fotocatalise com TiO <sub>2</sub> , irradiação de luz UV e diferentes concentrações de ozônio(mmol O <sub>3</sub> /mol da mistura total) com tempo espacial(s) e umidades fixos.....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos poluentes por categorias. ....	26
Tabela 2: Classificação dos principais poluentes atmosféricos, formação e problemas relacionados. ....	27
Tabela 3: Classificação das principais substâncias poluentes. ....	28
Tabela 4: Potencial redox de algumas espécies químicas. ....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COV	Composto Orgânico Volátil
UV	Ultravioleta
POA	Processos Oxidativos Avançados
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DRX	Difração de raios X
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
MMA	Ministério de Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
OMS	Organização Mundial de Saúde
FID	Detector de Ionização de chama
US EPA	United States Environmental Protection Agency
BET	Brunauer, Emmett e Teller
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	Nitrato de Peroxiacetila
ppmv	partes por milhão em volume
ppm	parte por milhão

## LISTA DE SÍMBOLOS

### *Símbolos*

X	Conversão da reação (%)
V	Volume do reator (cm <sup>3</sup> )
e <sup>-</sup>	Elétrons livres
h <sup>+</sup>	Lacunas positivas
φ	Umidade relativa
∅	Diâmetro
E	Energia de bandgap
E°	Potencial de Oxidação
·OH	Radical Hidroxila
C <sub>i</sub>	Concentração de entrada
C <sub>out</sub>	Concentração de saída
F <sub>c</sub>	Fator de correção da solução
N	Normalidade
M	Massa
m <sub>as</sub>	Massa de ar seco
R	Constante de gases ideais
P <sub>atm</sub>	Pressão atmosférica
eV	Eletrovolt
D	Dinâmica da tubulação
v	Velocidade de escoamento

hv	Radiação externa (UV)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
TCE	Tricloroetileno
O <sub>3</sub> -PCO	Ozônio-oxidação fotocatalítica
HO <sub>2</sub>	Hidroperoxila
nm	Nanômetro
[ ]	Concentração
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
MP	Material Particulado
NMHC	Hidrocarbonetos não metânicos
PVC	Policloreto de Vinila

*Letras gregas*

$\lambda$	Comprimento de Onda (nm)
$\tau$	Tempo espacial (s)
$\rho$	Massa específica do fluido (kg/m <sup>3</sup> )
$\mu$	Viscosidade do fluido

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Objetivo Geral .....	22
1.1.1 Objetivos Específicos .....	22
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1 Poluição atmosférica .....	23
2.2 Compostos orgânicos voláteis .....	29
2.2.1 Principais fontes de emissão de COV.....	29
2.2.2 Processos para remoção de COV na atmosfera .....	30
2.2.3 Problemas relacionados com os COV .....	30
2.3 Técnicas de tratamento e tecnologias alternativas para a redução da emissão de compostos orgânicos voláteis .....	31
2.3.1 Estratégias para controle na fonte.....	32
2.3.2 Técnicas destrutivas.....	32
2.3.3 Técnicas não destrutivas .....	33
2.4 Degradação fotocatalítica de contaminantes em fase gasosa .....	34
2.5 Processos oxidativos avançados (POA) .....	35
2.6 Fotocatálise heterogênea .....	37
2.6.1 Catalisadores.....	41
2.6.1.1 Dióxido de titânio .....	41
2.6.2 Parâmetros e variáveis do processo .....	42
2.6.2.1 Oxigênio .....	43
2.6.2.2 Umidade .....	43
2.6.2.3 Temperatura.....	45

2.6.2.4	Concentração inicial dos COV .....	45
2.6.2.5	Atividade fotocatalítica.....	45
2.6.2.6	Subprodutos da reação.....	46
2.7	Fotólise .....	46
2.8	Emissão de luz ultravioleta.....	48
2.9	Incorporação de metais ao semicondutor (dióxido de titânio) .....	49
2.10	Ozônio .....	50
2.10.1	Gás ozônio na camada estratosférica.....	50
2.10.2	Características.....	50
2.10.3	Fontes/preparo do ozônio .....	50
2.10.4	Problemas ocasionados pelo ozônio .....	51
2.10.5	Ozônio em degradação fotocatalítica.....	51
2.10.6	A utilização de ozônio como agente oxidante .....	52
2.10.6.1	Processo O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
2.10.6.2	Processo O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> .....	54
2.10.6.3	Processo O <sub>3</sub> /UV .....	54
2.11	Desativação catalítica em presença de composto aromático .....	57
2.12	Influência da umidade no processo de conversão de COV .....	58
2.13	Considerações da revisão da literatura e estudos realizados pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais no Departamento de Engenharia de Processos (DEPro).....	59
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	60
3.1	Seleção dos COV.....	60
3.2	Catalisador.....	62

3.2.1	Caracterização do catalisador .....	62
3.3	Aparato do sistema experimental .....	63
3.3.1	Reator.....	63
3.3.2	Fonte de irradiação .....	64
3.3.3	Controle de temperatura do reator .....	64
3.4	Montagem do sistema experimental.....	65
3.5	Montagem do degradador de ozônio .....	69
3.6	Cálculo da conversão de COV .....	71
3.7	Tempo Espacial .....	71
3.8	Impregnação do catalisador ao reator.....	72
3.9	Calibração/quantificação do ozonizador .....	74
3.10	Método para quantificar a produção de ozônio .....	75
3.11	Aferição de umidade no sistema experimental.....	78
3.11.1	Cálculo da medição de umidade .....	78
3.12	Experimentos de oxidação dos COV.....	79
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	81
4.1	Resultados da calibração/quantificação do ozonizador.....	81
4.2	Testes de conversão.....	82
4.3	Ciclohexano.....	83
4.4	2,2,4-trimetilpentano (iso-octano).....	87
4.5	n-octano.....	91
4.6	Comparação dos resultados entre os COV estudados .....	95

4.7 Ensaio de desativação catalítica de composto aromático em presença de ozônio (tolueno) .....	102
4.8 Influência da umidade no processo de conversão do ciclohexano com a inserção de diferentes concentrações de ozônio .....	105
5 CONCLUSÃO.....	107
6 SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS.....	110
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111
ANEXOS .....	119
Carta psicométrica para a cidade de Campinas – SP .....	119
Preparo de soluções .....	120
Solução indicadora de amido 1 % .....	120
Solução indicadora de iodeto de potássio 2 % (KI 2 %) .....	121
Solução de ácido sulfúrico 1N (1 mol L <sup>-1</sup> ) .....	122
Solução indicadora de Metilorange .....	125
Solução de Tiosulfato de Sódio 0,1N (0,1 mol L <sup>-1</sup> ).....	126
Solução de ácido clorídrico 1N (1 mol L <sup>-1</sup> ).....	129

## 1. INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial houve a utilização de forma descontrolada dos recursos naturais, causando o aumento crescente da poluição. Segundo HOGAN (2000) o aumento da população, os processos de urbanização e o uso excessivo de automóveis contribuíram para a elevação dos níveis máximos de poluentes admitidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), causando diferentes problemas de saúde.

De acordo com o Ministério de Meio Ambiente (2016) os veículos automotores são os principais responsáveis pela poluição do ar nos grandes centros urbanos, que tiveram aumento considerável da frota e conseqüentemente do consumo de combustíveis como gasolina e óleo diesel. Outras fontes, responsáveis pela má qualidade do ar e sua contaminação são as indústrias, a incineração de resíduos e centrais termelétricas.

Na maioria dos processos industriais, as matérias primas/reagentes não são totalmente convertidas em produtos, pois há formação de resíduos, subprodutos e componentes gasosos, que podem alterar a fauna, a flora e/ou a saúde humana, causando desta forma as mudanças climáticas, como o aumento da temperatura média do planeta e a falta de água.

As regulamentações ambientais surgiram como forma de responsabilizar as fontes geradoras de poluição a assumir a sua geração. Estas leis visam à diminuição da geração dos poluentes e o tratamento adequado de seu resíduo, para posterior descarte. Em 1968, no Brasil, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) foi a primeira agência reguladora do meio ambiente, com atuação no controle da poluição do ar, das águas e das áreas de saneamento. Em 1989, o IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis) passou a atuar em diferentes ministérios de forma segmentada, com a finalidade de obter o máximo de desenvolvimento através da racionalização do uso dos recursos naturais, além de enfatizar a preservação e conservação ambiental.

De acordo com o Ministério de Meio Ambiente (MMA) (2016), a conscientização ambiental no Brasil está se formando, pois a população em geral, com a finalidade de diminuir os efeitos da poluição atmosférica, procura utilizar combustíveis e formas de tecnologias mais limpas.

A poluição atmosférica ou *smog* fotoquímico é uma das fontes de poluição perceptíveis, oriunda de atividades industriais, sendo visíveis principalmente em grandes centros urbanos. Este fenômeno ocorre através da oxidação de hidrocarbonetos, na presença de óxidos de nitrogênio e presença de luz, para a formação fotoquímica de ozônio e outros oxidantes atmosféricos.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma classe de poluentes do ar encontrados na atmosfera no nível do solo em grandes centros urbanos e industriais (SEINFELD e PANDIS, 2006). Os COV estão presentes na atmosfera como fontes antropogênicas e biogênicas. As fontes antropogênicas podem ocorrer por meio da combustão incompleta e perdas evaporativas em veículos de combustão interna, descarga de gases em processos industriais, refino, armazenagem e distribuição do petróleo, utilização de solventes, aterros de resíduos, entre outros. As fontes biogênicas ocorrem pela emissão de árvores, plantas e animais selvagens, processos anaeróbios em pântanos e incêndios naturais. Muitos compostos orgânicos voláteis são relacionados com alguns problemas ambientais, como a contribuição para a ocorrência do efeito estufa, a destruição do ozônio estratosférico, a formação de ozônio na troposfera e a sua acumulação/persistência no ambiente, além de serem substâncias tóxicas ou cancerígenas para a saúde humana (DERWENT, 1995).

A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados (POA) mais promissores na descontaminação ambiental e no tratamento de efluentes, sendo baseado na geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e irradiação de um fotocatalisador (ZIOILLI e JARDIM, 1998; ALBERICI, 1996, PERAL e OLLIS, 1992). A sua eficácia está relacionada ao processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e se recombina para geração do par elétron/lacuna, resultando na liberação de energia sob a forma de calor (NOGUEIRA, 1995).

Neste contexto este trabalho visa testar o processo de conversão de diferentes compostos orgânicos voláteis (COV), com o uso da fotocatalise heterogênea em fase gasosa por meio de um reator tubular, com a utilização de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), ozônio gasoso e irradiação de luz UV, sendo monitorado os resultados por meio de um analisador de hidrocarbonetos contínuo.

## 1.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa acadêmica tem por finalidade a realização do estudo sobre a influência da concentração de ozônio na conversão, por meio de oxidação, de diferentes compostos orgânicos voláteis através de fotocatalise heterogênea em fase gasosa com dióxido de titânio e luz UV.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Aprimorar a montagem do sistema experimental;
- Selecionar compostos orgânicos voláteis com diferenças em suas cadeias carbônicas;
- Desenvolver um degradador de ozônio, de forma que o ozônio em excesso não afete os componentes internos do monitor contínuo de hidrocarbonetos;
- Calibrar e quantificar a produção de ozônio;
- Analisar a eficiência na conversão dos compostos orgânicos voláteis por processo de fotocatalise heterogênea em presença de ozônio gasoso;
- Realizar ensaio de desativação catalítica de composto aromático em presença de ozônio;
- Estudar a influência da umidade no processo de conversão com utilização de ozônio gasoso.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Poluição atmosférica

A poluição está associada às alterações indesejáveis ao ambiente, ocasionadas por atividades e intervenções humanas. Estas intervenções podem degradar as características químicas, físicas e biológicas do ecossistema através da remoção ou adição de substâncias, podendo causar problemas ao ser humano, relacionados à sua saúde e sobrevivência, além de causar problemas a animais e plantas. Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, Resolução nº03 de 28/06/1990), um poluente atmosférico é qualquer substância presente no ar, que através de sua concentração possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniência ao bem-estar público, danos materiais à fauna e à flora, além de ser prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Estas substâncias podem apresentar-se nas formas gasosa, líquida ou sólida.

Segundo a CETESB (2016), a relação entre efeitos danosos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir da morte de milhares de pessoas em Londres em 1948 e 1952. Na região metropolitana de São Paulo, especificamente na região do ABC, a presença de fortes odores foi relacionada com a poluição atmosférica, ocorrida devido ao seu crescimento desordenado e à instalação de indústrias de grande porte, que não tinham a preocupação e o controle das emissões excessivas de poluentes atmosféricos emitidos.

No Estado de São Paulo, em 1972, a CETESB iniciou na região metropolitana de São Paulo, o monitoramento da qualidade do ar, e a partir de 1981 o monitoramento automático para a avaliação de SO<sub>2</sub>, material particulado inalável (MP<sub>10</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não-metânicos (NMHC), além de alguns parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar.

O aumento da urbanização, da atividade industrial e da quantidade de veículos motorizados tem aumentado em grandes proporções a poluição atmosférica, devido ao consumo desenfreado que ocorre de forma global. Este tipo de poluição tem implicações na qualidade da saúde humana, do ecossistema e bens construídos, em grande parte ocasionada

pela exploração dos recursos naturais e tecnológicos. Por este motivo, hoje em dia há muitos estudos sendo realizados no meio científico, com o objetivo de encontrar caminhos para um desenvolvimento sustentável (BRAGA et al., 2002, CETESB, 2016).

A presença de poluentes atmosféricos gera efeitos indesejados como odor, problemas de saúde, alterações nos materiais, prejuízos ecológicos, entre outros. Geralmente, estes compostos estão relacionados à queima do carvão mineral e dos derivados do petróleo na indústria, no transporte e na geração de eletricidade (REIS, 2005).

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (2012), mais da metade da energia mundial é representada por hidrocarbonetos, sendo 31,4 % do consumo energético primário proveniente do petróleo, que é a fonte energética mais utilizada, 29,0% de carvão mineral e 21,3% de gás natural. As Figuras 1 e 2, respectivamente, mostram os dados mundiais de energia no período de 2012, bem como a divisão setorial, referente ao consumo dos derivados do petróleo.

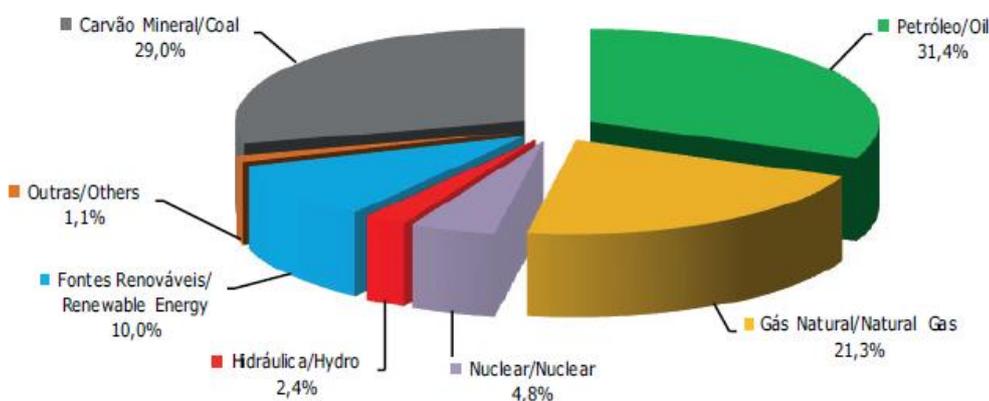


Figura 1: Dados mundiais de energia (2012)  
Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2016.

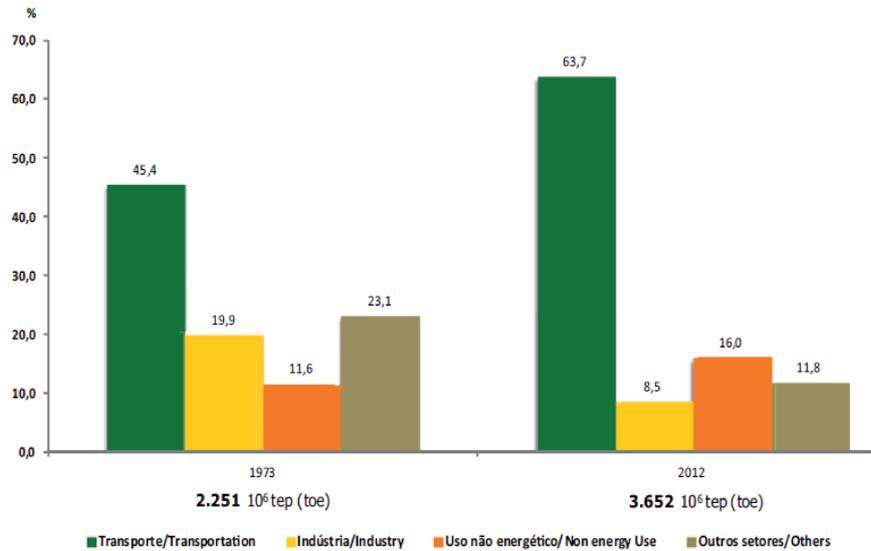


Figura 2: Consumo setorial de derivados do petróleo  
Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2016.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (2016), o Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável (hidráulica), sendo uma das mais limpas do mundo. Entretanto, os dados referentes ao ano de 2014, indicam que houve aumento de 11% na produção nacional de petróleo, aumentando conseqüentemente a quantidade de poluentes atmosféricos pós-consumo. As Figuras 3, 4 e 5, respectivamente apresentam a produção de energia primária brasileira em toneladas, o consumo final por fonte e a composição setorial do consumo de derivados de petróleo durante o período de 1970 a 2014.

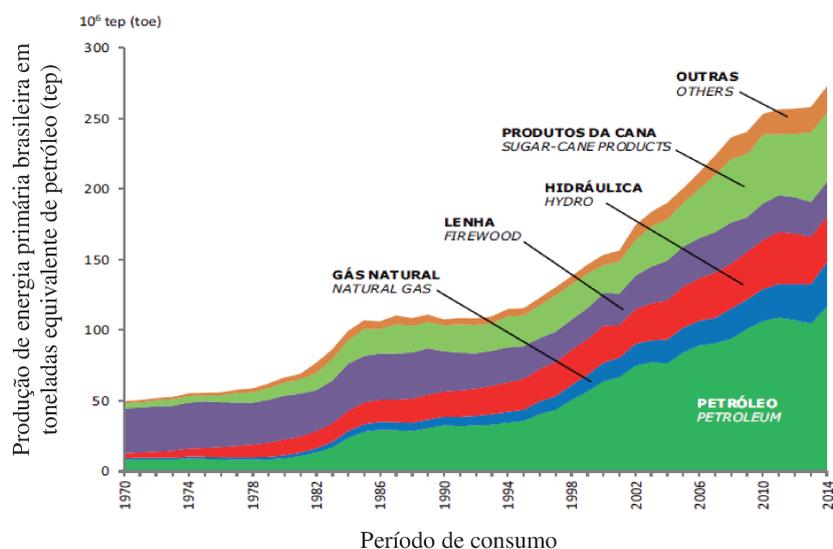


Figura 3: A produção de energia primária brasileira em toneladas equivalentes de petróleo (tep)  
Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2016 (adaptado).

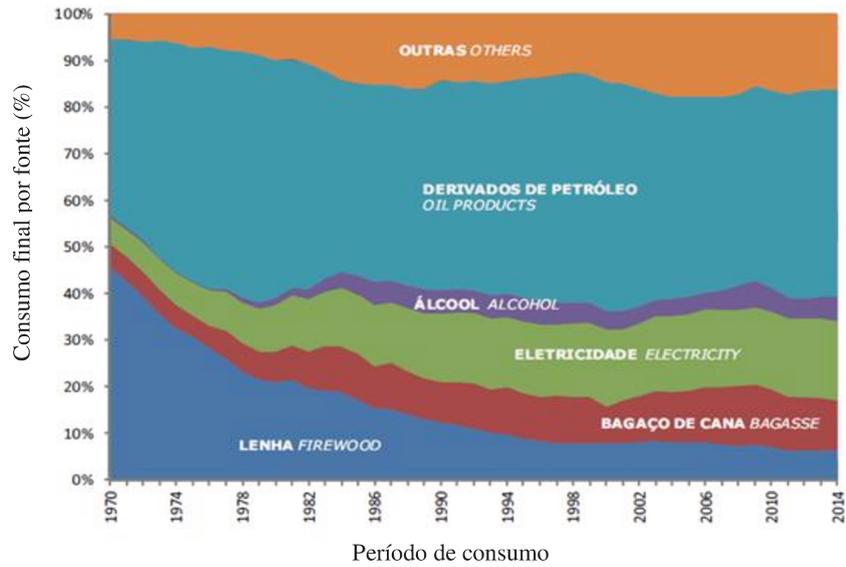


Figura 4: Porcentagem do consumo final por fonte

Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2016 (adaptado).

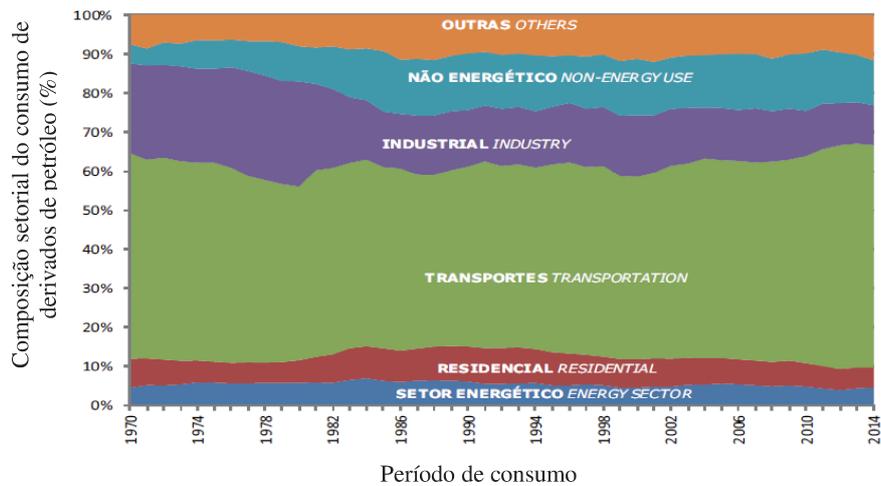


Figura 5: Porcentagem da composição setorial do consumo de derivados do petróleo

Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2016 (adaptado).

A quantidade de substâncias químicas poluentes e presentes no ar indica o nível da poluição atmosférica, que são classificadas em duas categorias, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos poluentes por categorias.

Poluentes Primários	Poluentes Secundários
Aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão.	Aqueles formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.

Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016) – adaptado.

Alguns poluentes atmosféricos de maior destaque, tais como: material particulado, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), compostos orgânicos voláteis (COV) e ozônio são classificados e indicados por sua formação e problemas relacionados, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos principais poluentes atmosféricos, formação e problemas relacionados.

<b>Principais Poluentes</b>	<b>Formação</b>	<b>Problemas relacionados</b>
Hidrocarbonetos (COV)	Derivados do petróleo, veículos motorizados, evaporação e respingos de combustíveis durante reabastecimento ou nos tanques.	Cefaleia, tonturas, fraqueza, espasmos musculares, vômitos, dermatites, fibrilação ventricular, convulsões, coma e até a morte, quando submissão à exposição prolongada.
Monóxido de carbono (CO)	Proveniente da combustão incompleta de materiais fósseis (petróleo e carvão), emissões biogênicas, oceanos, oxidação de compostos metânicos e não metânicos e ainda, da queima de biomassa.	Agravar doenças já existentes de pulmão e coração. Em altas concentrações reduzem a absorção de oxigênio pelo sangue, podendo até causar a morte.
Material particulado	Processo de combustão ou presentes no combustível.	Problemas com sistema respiratório de seres humanos e animais. Dependendo do tamanho da partícula, pode atingir os alvéolos pulmonares. Ação sobre a visibilidade atmosférica.
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Processos de combustão de combustíveis fósseis e de outros materiais combustíveis que contenham carbono.	Principal causador do efeito estufa e contribui para a formação da chuva ácida. Em excesso causa dificuldade respiratória.
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	Oriundos da queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e vulcões.	Responsável por problemas respiratórios em populações. Dependendo de sua concentração na atmosfera possibilita o surgimento de chuva ácida.
Óxidos de nitrogênio (NO <sub>x</sub> )	São provenientes de motores de combustão, do emprego excessivo de certos fertilizantes, de instalações industriais e iluminação ou de processos de descargas elétricas na atmosfera.	Provoca agravamento de enfermidades pulmonares, cardiovasculares e renais, além de redução do crescimento de plantas e queda prematura de folhas. É capaz de penetrar profundamente no sistema respiratório, podendo dar origem às nitroaminas, sendo algumas carcinogênicas. Participa ativamente na cadeia fotoquímica para a formação do <i>smog</i> .
Ozônio	É um oxidante secundário formado no <i>smog</i> fotoquímico.	Provoca irritação nas vias respiratórias e olhos, dor de cabeça, tontura, cansaço e tosse. Pode agravar problemas respiratórios existentes, como a asma, e aumentar a suscetibilidade à infecção pulmonar. Após exposição pode causar tosse e dor no peito. Deterioram as tintas à base de óleo, produtos de borracha, pintura de automóveis, além de inibir a fotossíntese, entre outros.

Fontes: STERN, 1994; SEINFELD & PANDIS, 2006; BRAGA, 2002; Reis, 2005; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 2016.

Os compostos orgânicos voláteis juntamente com óxido de nitrogênio, ambos provenientes de processos de combustão e da queima incompleta de combustíveis, formam o *smog* fotoquímico através de diferentes reações, gerando como produtos finais ozônio, compostos orgânicos e ácido nítrico parcialmente oxidados, sendo às vezes nitrados (UEDA, 2010; FUJIMOTO, 2014).

O termo *smog* fotoquímico é atualmente empregado para evidenciar uma atmosfera fotoquimicamente oxidante, sendo formado na atmosfera pela reação através de compostos orgânicos voláteis (hidrocarbonetos), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e presença de luz (TOMAZ, 2008). O *smog* afeta a visibilidade e causa danos à saúde, ocorridos especificamente pela exposição ao ozônio, como o ressecamento das membranas mucosas da boca, nariz e garganta, dor de cabeça, alterações na visão, ardor nos olhos, mudanças funcionais no pulmão e edema, podendo agravar problemas respiratórios existentes, como a asma, e aumentar a suscetibilidade à infecção pulmonar. Em algumas pessoas, os sintomas após a exposição ao ozônio são náusea, tosse e dor no peito. Seus efeitos podem ser agudos (imediatos) ou crônicos (em longo prazo). Dentre os poluentes convencionais, o ozônio causa maiores danos às plantas, além de deteriorar as tintas à base de óleo, produtos de borracha, pintura de automóveis, entre outros (SEINFELD E PANDIS, 2006).

Segundo a CETESB (2016), as substâncias poluentes podem ser classificadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Classificação das principais substâncias poluentes.

Compostos de Enxofre	Compostos de Nitrogênio	Compostos Orgânicos	Óxidos de Carbono	Compostos Halogenados	Metais Pesados	Material Particulado	Oxidantes Fotoquímicos
SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , Compostos de Enxofre Reduzido (H <sub>2</sub> S, Mercaptanas, Dissulfeto de carbono, etc), Sulfatos	NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> e Nitratos	Hidrocarbonetos, Álcoois, Aldeídos, Cetonas, Ácidos Orgânicos	CO e CO <sub>2</sub>	HCl, HF, Cloretos, Fluoretos	Pb, Cd, As, Ni, etc.	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido	O <sub>3</sub> , Formaldeído, Acroleína, PAN (nitrato de peroxiacetila), etc.

Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 2016 (adaptado).

## **2.2 Compostos orgânicos voláteis**

Os compostos orgânicos voláteis são poluentes do ar, geralmente encontrados na atmosfera em locais com grande concentração urbana e industrial. São definidos como compostos orgânicos gasosos que apresentam pressão de vapor menor que 760 mmHg, podendo estar nos estados sólidos e líquidos, dependendo das condições ambientais de pressão e temperatura (DERWENT,1995). Segundo KEITH (1996), o ponto de ebulição é uma propriedade física que pode ser utilizada para classificar os COV na atmosfera. Estes poluentes de diferentes classes químicas são de grande preocupação devido a sua toxicidade e periculosidade, além de causar problemas ambientais (VORONTSOV, 2016).

Outras características que podem ser citadas estão relacionadas à sua formação, pois são compostos que apresentam 15 ou menos átomos de carbonos e que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, podendo participar e contribuir para a formação do ozônio, a partir de reações químicas que envolvem compostos orgânicos voláteis, óxidos de nitrogênio e presença de luz solar. Dependendo da concentração, são prejudiciais para a saúde humana, de acordo com a variação e concentração de cada poluente (US EPA, 2016).

### **2.2.1 Principais fontes de emissão de COV**

Estes compostos são encontrados na atmosfera provenientes de atividades humanas e fontes naturais. As atividades humanas (antropogênicas) podem ser relacionadas com a combustão incompleta e evaporação de combustíveis de veículos, a utilização de solventes, veículos automotores, emissões fugitivas e descarga de gases em processos industriais, processo de refino do petróleo, armazenagem e distribuição do petróleo e do gás natural, aterros sanitários, fontes industriais, comercialização de combustíveis, eliminação de resíduos, entre outros. Com relação às atividades naturais (processos biogênicos) destacam-se as emissões a partir de plantas, árvores, animais selvagens, incêndios naturais em florestas e processos sem a presença de oxigênio em pântanos (processos anaeróbios) (DERWENT, 1995; CETESB, 2016, US EPA, 2016, JENNINGS et al., 1985).

As emissões de COV também ocorrem por meio de solventes orgânicos, de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos, compostos clorados, compostos oxigenados, tais como

cetona, álcoois e ésteres (PASSANT, 1995). A utilização destes solventes emite para a atmosfera os COV, que estão presentes na formulação de materiais para revestimento (tintas, adesivos, vernizes, forros, pisos), materiais de limpeza, substâncias adesivas, impermeabilizantes, cobertura de pisos, mobília, sistemas de aquecimento residencial, materiais isolantes, tintas, papéis de parede, entre outros (CRUMP, 1995).

Em plantas químicas e refinarias podem ocorrer emissões de compostos orgânicos voláteis durante a realização de alguns procedimentos, como o processo de armazenagem, emissões fugitivas em válvulas, bombas e conexões, além de emissões que ocorrem durante o reabastecimento de caminhões tanques e de veículos (PASSANT, 1995).

### **2.2.2 Processos para remoção de COV na atmosfera**

Alguns processos podem ser utilizados para a remoção destes compostos, como a remoção através de perdas físicas (deposição seca ou úmida) e processos de transformação química, como os processos que envolvem fotólise e reações com radicais  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\cdot$  e com  $\text{O}_3$  (DERWENT, 1995).

### **2.2.3 Problemas relacionados com os COV**

Segundo a CETESB (2016), muitos COV, principalmente os aromáticos monocíclicos, em particular o benzeno, o tolueno, etilbenzeno e xilenos, participam de forma ativa das reações de formação do ozônio nas atmosferas urbanas. Estes tipos de hidrocarbonetos aromáticos são precursores do ozônio, e alguns destes podem causar à saúde efeitos adversos, como dores de cabeça, problemas respiratórios e danificar a folhagem de plantas, além de contribuir para a formação do *smog* fotoquímico.

Os COV podem causar em larga escala o aparecimento de odores e efeitos à saúde, sendo os mais comuns: a irritação de mucosas, problemas renais, neurológicos, hematológicos e hepáticos, além de potencial para induzir câncer (CRUMP, 1995).

## 2.3 Técnicas de tratamento e tecnologias alternativas para a redução da emissão de compostos orgânicos voláteis

Existem diversas estratégias para controlar a emissão de COV, dentre elas pode-se destacar dois grupos: o controle na fonte e a tecnologia adicional de controle. O controle das emissões pela fonte pode ser atingido com a modificação do equipamento de processo, matéria-prima e/ou mudança do processo. No grupo da tecnologia adicional de controle pode ser adotado um método para controlar a emissão de COV.

O controle de emissão na fonte é mais efetivo e eficiente, porém sua aplicabilidade é limitada, pois em alguns casos não é possível modificar o equipamento e/ou o processo. O grupo que insere a tecnologia adicional de controle é classificado em dois subgrupos: destrutivas e não destrutivas de COV.

A Figura 6 ilustra as técnicas de controle de COV e seus respectivos subgrupos.



Figura 6: Técnicas de controle de COV  
Fonte: KHAN; GHOSHAL, 2000 (adaptado).

### 2.3.1 Estratégias para controle na fonte

Segundo PASSANT (1995), o controle da fonte pode ser atingido através de quatro abordagens distintas, individualmente ou em combinação, sendo elas:

- Gestão de recursos – Visa à melhoria da gestão e controle de processos para minimizar emissões e desperdício.
- Reformulação do produto – Visa à redução ou a eliminação de solventes orgânicos de produtos, tais como revestimentos usados no processo.
- Modificação do processo – Visa à redução de emissões por um processo de melhoria ou qualquer outra forma de modificações nos equipamentos usados. Segundo JENNINGS (1985), podem-se mudar as condições dos processos (temperatura, pressão, etc.), a configuração (métodos de aplicação, modos de operação, etc.), substituição de materiais e realização de limpeza/manutenção.
- Tecnologias (*end-of-pipes*) – O tratamento das emissões de processos pode ser realizado por meio de tecnologias especializadas, visando degradar ou capturar as emissões.

### 2.3.2 Técnicas destrutivas

- **Biofiltração** - O método de biofiltração, ou biológico, consiste na utilização de microrganismos para degradar os COV, transformando-os em gás carbônico (CO<sub>2</sub>), água e biomassa, após passagem por um leito fixo biologicamente ativo. Segundo KHAN e GHOSHAL (2000) o tratamento é eficaz na eliminação de odores ou gases com pequena concentração de COV.
- **Oxidação Térmica** - A oxidação térmica é uma das técnicas mais comuns e utilizadas, pois elimina os COV e hidrocarbonetos clorados transformando-os em dióxido de carbono, água e outros produtos de combustão (PASSANT, 1995). Segundo JENNINGS et al. (1985), a destruição dos COV em um incinerador térmico será satisfatória se for levado em conta três requisitos importantes, como:
  - O gás dissipado deve ser aquecido à alta temperatura (acima de 900°C).

- Permanecer em contato por tempo suficiente para que ocorra a oxidação completa (0,3 a 1 segundo).
- Ter turbulência suficiente dentro do incinerador para garantir uma boa mistura.

Segundo FUJIMOTO (2014), a utilização de incineradores é aplicável quando há elevadas concentrações de poluentes (>1000 ppm), onde são atingidas eficiências de controle entre de 95 % a 99 %, porém em concentrações menores, a eficiência diminui e torna-se inviável.

- **Oxidação Catalítica** - A oxidação catalítica é semelhante à oxidação térmica, sendo a diferença entre ambos a utilização de catalisador. O uso de catalisador faz com que o sistema consiga trabalhar com temperaturas menores (300°C a 500°C) e faixa de concentração entre 100 a 200 ppm de COV nas correntes (KHAN; GHOSHAL, 2000).

### 2.3.3 Técnicas não destrutivas

- **Adsorção de carbonos** - É uma das tecnologias mais utilizadas nos processos de recuperação de COV líquidos ou gasosos, sendo realizada em temperatura baixa, pois o processo é exotérmico. Segundo FUJIMOTO (2014), a adsorção é geralmente realizada com carvão ativado, mas há outros tipos de adsorventes, como zeólitas, sílica gel, alumina ou peneiras moleculares.
- **Absorção** - Adsorção de gases é uma operação na qual um ou mais componentes de uma mistura de vapor são separados por contato com o líquido adsorvente, que pode ocorrer de maneira física, dissolvendo as substâncias no líquido adsorvente, ou química, havendo reações entre a substância adsorvida e o líquido adsorvente (KHAN e GHOSHAL, 2000).
- **Separação por membrana** - Segundo HUNTER (2000), este método é eficiente na recuperação de COV difíceis de serem separados. Os processos mais comuns são as de osmose reversa e de permeação gasosa.

- **Condensação** - A condensação é uma técnica eficaz para COV com elevadas concentrações e ponto de ebulição acima de 38°C (KHAN e GHOSHAL, 2000).

## 2.4 Degradação fotocatalítica de contaminantes em fase gasosa

Os compostos Orgânicos Voláteis (COV) podem atuar como contaminantes químicos por si só ou quando combinados com outros compostos presentes na atmosfera, como os óxidos de nitrogênio. Estas combinações podem gerar ozônio e outros contaminantes secundários na baixa atmosfera.

A fotocatalise em fase gasosa, por meio de oxidação, é uma das tecnologias avançadas utilizadas para tratamento de compostos orgânicos voláteis presentes no ar (contaminação) de diversas origens. A substância a ser oxidada é exposta a um catalisador (semicondutor) que é ativado por luz com determinado comprimento de onda, podendo ocorrer de forma natural, como fonte de luz solar ou artificial, provindos de lâmpadas (SÁNCHEZ et al., 2004).

Vários fatores influenciam na degradação fotocatalítica de contaminantes em fase gasosa, dentre elas, destacam-se: a natureza do catalisador, a configuração do fotoreator, a fonte de luz utilizada, os processos de adsorção dos contaminantes sobre o catalisador e a temperatura utilizada no processo. A quantidade de ar tratado, provindo de corrente gasosa, para uma configuração do fotoreator-catalisador determina o tempo espacial e o regime do fluxo (SÁNCHEZ et al., 2004).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um óxido semicondutor capaz de realizar fotocatalise, podendo ter diferentes formas e preparos. A sua utilização é economicamente viável e capaz de produzir pares de elétrons por absorção de luz em comprimentos de ondas menores que 387 nm, favorecendo desta forma as reações de óxido-redução de compostos orgânicos adsorvidos em sua superfície. SÁNCHEZ et al., (2004), relatam a construção de vários reatores em escala laboratorial para a realização de ensaios e desenvolvimento da tecnologia UV/ $\text{TiO}_2$  em presença de luz artificial. As lâmpadas utilizadas no sistema podem diferenciar-se pela geometria, potência, tipos e tempo de vida. Já os reatores podem ter diferentes configurações, incluindo os anulares, que são impregnados com uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  em sua superfície interna.

## 2.5 Processos oxidativos avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido empregados com eficiência na remediação de espécies químicas, pois envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical possui potencial de redução de 2,8V e pode ser gerado por meios fotoquímicos, através da luz solar ou por outras formas de energia (DOMÈNECH et al., 2004). Este processo (POA) também é caracterizado por transformar compostos orgânicos em outros menos nocivos, como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, além de ter atividade bactericida (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ROCHETTO (2012).

De acordo com BARONI (2010), alguns radicais como hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) e superóxido, assim como o flúor ( $\text{F}_2$ ), o ozônio ( $\text{O}_3$ ), o cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) possuem elevados potenciais de oxidação, entretanto dentre estes o mais utilizado é o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ).

Segundo FUJIMOTO (2014) e ALBERICI (1996) em seus respectivos estudos, classificam os POA em fotoquímicos e não fotoquímicos, sendo ambos baseados na utilização de energia luminosa para iniciar a reação do tratamento de correntes gasosas. Dentro destas classificações (fotoquímicos e não fotoquímicos) há outras duas, os homogêneos ou heterogêneos. Os homogêneos fazem uso de ozônio ou peróxido de hidrogênio em fase gasosa e podem estar em presença ou não de irradiação ultravioleta. Os POA heterogêneos fazem uso de catalisadores, sendo estes, na maioria das vezes, sólidos e em fase diferente do composto a ser degradado.

A Figura 7 esquematiza os processos oxidativos avançados, conforme as classificações citadas.

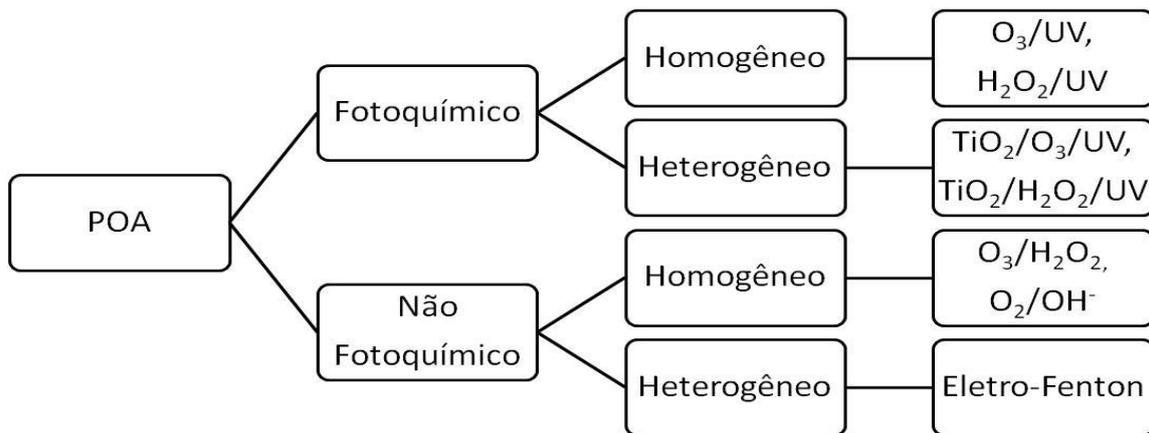


Figura 7: Processos Oxidativos Avançados (POA)

Fonte: FUJIMOTO, 2014.

A adição de iluminação ultravioleta e de agentes catalisadores possibilita um aumento na ordem de  $10^6$  vezes maiores na velocidade das reações de oxidação dos compostos orgânicos, comparados com processos de oxidação química simples (ALBERICI e JARDIM, 1997).

Algumas reações que envolvem oxidantes fortes geram radicais hidroxila. As reações mais utilizadas neste processo envolvem a presença de alguns semicondutores, sendo o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) o mais utilizado, emissão de luz ultravioleta e/ou outros compostos como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (MANSILA et al., 1997). Segundo DOMÈNECH et al. (2004) os radicais hidroxila são bastante utilizados por apresentarem elevado potencial de redução, ficando atrás do flúor que apresenta maior potencial. Os valores dos potenciais de oxidação de algumas espécies podem ser visualizados por meio da Tabela 4.

Tabela 4: Potencial redox de algumas espécies químicas.

<b>ESPÉCIE</b>	<b>POTENCIAL REDOX (V)</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH et al., 2004.

## 2.6 Fotocatálise heterogênea

A partir da década de 80 a fotocatálise heterogênea passou a ser muito estudada devido ao seu potencial de aplicação para o tratamento de poluentes ambientais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ALBERICI e JARDIM, 1997). Segundo ALBERICI (1996) este interesse crescente se dá pelo fato do processo destruir o poluente ou de obter espécies menos nocivas como gás carbônico, água e sais inorgânicos provenientes do heteroátomo como produto final da oxidação.

A fotocatálise heterogênea é um processo baseado na absorção de energia radiante (luz visível ou UV) por um sólido, que é um fotocatalisador heterogêneo semicondutor de banda larga. Na região interfacial entre o sólido e a solução ocorrem as reações de destruição e remoção dos contaminantes sem que o catalisador sofra alterações químicas, as quais podem ocorrer por excitação direta do semicondutor que absorvem os fótons utilizados no processo ou por excitação inicial das moléculas absorvidas na superfície do catalisador (DOMÈNECH et al., 2004). O processo fotocatalítico pode ser utilizado para degradação de compostos presentes tanto em fase aquosa quanto na fase gasosa (BARONI 2010).

ASSALIN (2001) define Processo Oxidativo Avançado (POA) como um processo de oxidação em que há formação de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que possui elevado poder

oxidante, geralmente produzidos com a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e o reagente de Fenton (sais de ferro). O ozônio é considerado um oxidante bastante energético e pode formar o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) através da decomposição de sua molécula em contato com a radiação ultravioleta.

Há diversos materiais com propriedades para atuar como catalisadores e fornecer reações fotosensibilizadas. Estes materiais são economicamente acessíveis, podendo ser excitados com luz de baixa energia, absorvendo parte da radiação do espectro solar que incide sobre a superfície terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ) (DOMÈNECH et al., 2004). Na utilização de energia solar, segundo NOGUEIRA e JARDIM (1998) apenas três por cento do espectro solar pode ser aproveitado por este semicondutor.

BARONI (2010) relata que diversos compostos orgânicos não biodegradáveis podem ser degradados por meio de radiação solar, como compostos orgânicos voláteis, produtos farmacêuticos, íons metálicos, cianetos, pesticidas, inativação de bactérias e vírus, dentre outros.

Os fotocatalisadores mais estudados são os óxidos metálicos semicondutores de banda larga, em particular o  $\text{TiO}_2$ , pois este composto apresenta elevada estabilidade química e permite trabalhar com ampla faixa de pH, apesar de seu desempenho quântico (número de eventos produzidos por fótons absorvidos) ser baixo em termos de conversão química. Em muitos estudos é relatado que seu desempenho em termos de conversão em função do tempo, é elevado em processos que envolvem luz solar ou a iluminação com lâmpadas (DOMÈNECH et al, 2004).

Segundo NOGUEIRA e JARDIM (1998), o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor que passa a ter atividade catalítica por meio de ativação de luz solar ou artificial. Este semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo esta região chamada de “*bandgap*”. O rendimento do processo é limitado pela absorção de comprimentos de onda menores que 385 nm (faixa de radiação UV) devido ao “*bandgap*” de 3,2 eV, que corresponde a aproximadamente 3 % do espectro solar. Para aplicação em larga escala será necessária à utilização de uma fonte artificial de radiação para obtenção de melhores rendimentos.

A Figura 8 abaixo representa esquematicamente a partícula do semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) quando recebe luz em comprimentos de ondas próximos ao seu “bandgap”.

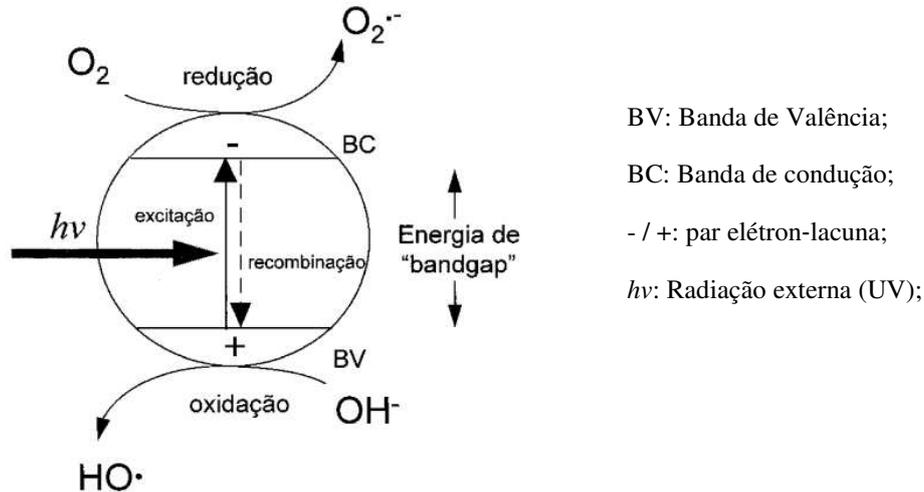


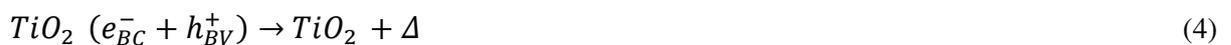
Figura 8: Esquema que representa a partícula de um semiconductor em contato com luz

Fonte: NOGUEIRA e JARDIM, 1998.

Quando o semiconductor absorve luz (fótons) com energia superior ao “bandgap”, ocorre a liberação de um elétron com geração de uma lacuna ( $h^+$ ), que apresentam potenciais de oxidação na faixa de +2,0V a +3,5V capazes de gerar radicais livres, como hidroxila adsorvida na superfície, que podem oxidar um contaminante orgânico (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Estas reações são descritas através das equações 1, 2 e 3:

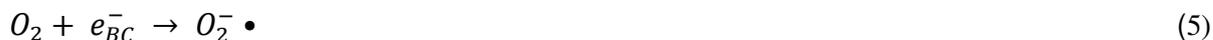


A eficiência da fotocatalise depende da competição pela retirada do elétron da superfície do semiconductor e a recombinação do elétron/lacuna, que gera calor, conforme a equação 4:



Na sequência, espécies reativas são formadas como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que se decompõe gerando radicais hidroxila através de reações de oxirredução

(ALBERICI, 1996, ROCHETTO, 2012). Estas reações são demonstradas através das equações 5 a 10.



A fotocatalise heterogênea, através das reações descritas acima é considerada a principal fonte de radicais hidroxila, provinda de umidade relativa. Os radicais hidroxila são oxidantes primários e são consumidos na reação, desta forma, há a necessidade de hidratar o sistema de maneira contínua para a sua formação e manter a atividade catalítica do  $TiO_2$  (PONCZEK, 2014).

Segundo NOGUEIRA e JARDIM (1998), alguns parâmetros têm sido estudados separadamente com a finalidade de aumentar a eficiência do processo catalítico, como a intensidade de radiação ultravioleta, o tempo de radiação, a dopagem de  $TiO_2$  com diferentes íons metálicos de transição, natureza e espessura do filme de  $TiO_2$  e influência do pH. Desta forma, muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa conversão de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes, entre outros em presença de  $TiO_2$  iluminado com luz solar.

## 2.6.1 Catalisadores

Vários semicondutores como o sulfeto de cádmio (CdS), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), trióxido de bismuto ( $\text{BiO}_3$ ), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) têm sido usados em processos de oxidação em reações com adição de luz (NOGUEIRA E JARDIM, 1998, ALBERICI, 1996, TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Dentre os semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  é o mais utilizado em fotocatalise.

### 2.6.1.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio apresenta coloração branca e é comercializado sob a forma de partículas sólidas muito finas. Destaca-se por apresentar baixo custo e por não ser tóxico, além de poder ser aplicado em diversas áreas diferentes, como na coloração de produtos cosméticos, pintura, protetor solar e fabricação de papéis. É o semicondutor mais utilizado para a fotocatalise devido a sua fotoatividade e estabilidade química. Com relação à fotoatividade, os mecanismos da reação do  $\text{TiO}_2$  são influenciados pela sua estrutura, defeitos, impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Segundo ALBERICI (1996), o  $\text{TiO}_2$  é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite, sendo as mais comuns a anatase e rutilo que apresentam estruturas tetragonais. A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade, enquanto a forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998, ALBERICI, 1996, ZIOLLI e JARDIM, 1998, HEWER, 2006). A Figura 9 ilustra as formas alotrópicas do dióxido de titânio.

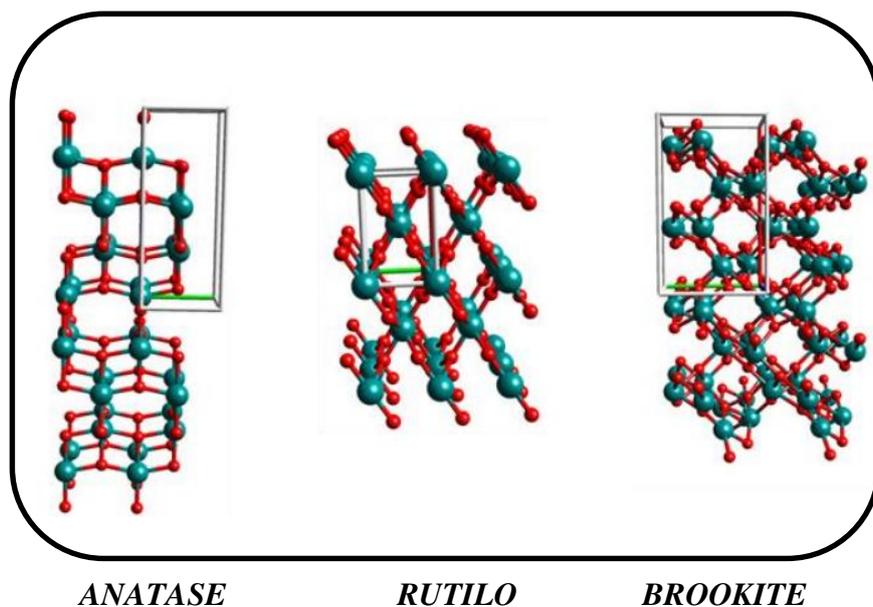


Figura 9: Formas alotrópicas do dióxido de titânio  
 Fonte: Burnett, M. N.; Johnson, C. K., 1996 (adaptado).

Com relação ao  $\text{TiO}_2$  comercializado na forma anatase, a energia de “*bandgap*”, ou seja, a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para a de condução do semicondutor é próxima de 3,2 eV (384 nm), correspondendo à radiação UVA (< 390 nm). Na fase rutilo o “*bandgap*” para que possa ocorrer a excitação eletrônica do semicondutor é de 3,0 eV (415 nm) (HEWER, 2006, THAMAPHAT et al., 2008).

O  $\text{TiO}_2$  possui excelente estabilidade química e é comercializado por diversos fabricantes, sendo os mais conhecidos o P25 da Degussa/Evonik e o da Sigma Aldrich, ambos preparados com 80 % da forma anatase sob a forma de microestrutura cristalina (FUJIMOTO, 2014, NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

### 2.6.2 Parâmetros e variáveis do processo

Segundo ROCHETTO (2012), algumas variáveis do processo como: concentração de oxigênio, umidade, temperatura, concentração inicial dos COV, atividade fotocatalítica e subprodutos da reação podem afetar o processo de fotocatalise, alterando a sua ocorrência e eficiência das reações.

### 2.6.2.1 Oxigênio

Segundo ROCHETTO (2012), a presença de oxigênio em processos de oxidação de compostos orgânicos voláteis é imprescindível, pois o oxigênio molecular gera diversas formas de íons oxigênio que se decompõe formando radicais hidroxilas. No trabalho realizado por ZIOLLI e JARDIM (1998), o oxigênio apresentou a função de sequestrar elétrons, impedindo a recombinação do par elétron/lacuna e a transferência interfacial de cargas, podendo desta forma, inibir ou não, a atividade fotocatalítica do semicondutor.

No estudo realizado por ALBERICI (1996) para a degradação em meio aquoso, a presença de  $O_2$  foi essencial para a fotomineralização do tricloroetileno (TCE). O oxigênio molecular é eficiente no sequestro de elétrons na banda de condução e evita o processo de recombinação elétron/lacuna, sendo desta forma, imprescindíveis na formação de íons radicais que degradarão o composto orgânico.

### 2.6.2.2 Umidade

Segundo ROCHETTO (2012), na fotocatalise heterogênea em fase gasosa, a umidade é a principal fonte de radicais hidroxila, sendo estes presentes na corrente de entrada, por meio do borbulhamento de água, que são formadas a partir das reações do íon superóxido. Por este motivo há a necessidade de reidratar o sistema de maneira contínua, mantendo desta forma a atividade catalítica do  $TiO_2$ . Os radicais formados são considerados oxidantes primários das reações e são consumidos durante as mesmas.

Nos estudos realizados por ALBERICI (1996) no processo de degradação do tolueno, a umidade do sistema não é influenciada quando esta permanecer entre 40 % a 75 %. Quando a umidade está abaixo de 40 % ocorre decréscimo da atividade catalítica, fato explicado pela redução de radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) na superfície do catalisador. Em níveis de umidade acima de 75 % o decréscimo pode ser explicado pela disputa entre as moléculas de água e o composto pelos sítios ativos da superfície. Segundo ROCHETTO (2012), o decréscimo na degradação em umidade acima de 75 % pode estar relacionado ao aumento na velocidade da recombinação do par elétron/lacuna, causado pela redução da penetração de luz devido a maior quantidade de moléculas de água presente.

De acordo com CASAGRANDE (2012) as moléculas de água dificultam que ocorra reações com o  $\text{TiO}_2$ , pois as mesmas são absorvidas pela superfície do catalisador, impossibilitando que as moléculas do composto orgânico sejam adsorvidas em superfície, predominando o efeito hidrófilo em relação ao efeito oxidativo.

A Figura 10 ilustra graficamente os resultados obtidos por ALBERICI (1996), indicando a porcentagem da fotodegradação do tolueno em função da porcentagem da umidade relativa.

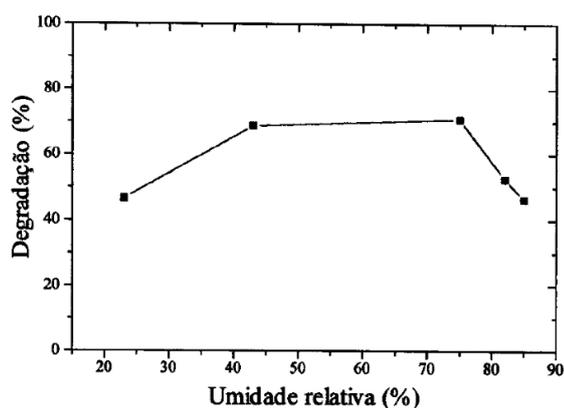


Figura 10: Fotodegradação de tolueno em função da umidade relativa

Fonte: Alberici, 1996

No estudo de ALBERICI (1996), não foi observada variações significativas na degradação fotocatalítica do tricloroetileno (TCE) com faixa de umidade relativa entre 23 % a 80 % e temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), pois não houve competição entre o composto orgânico testado e o vapor de água por sítios ativos do  $\text{TiO}_2$ , fato que explicada sua alta porcentagem de degradação. A Figura 11 ilustra graficamente os resultados obtidos por ALBERICI (1996), indicando a porcentagem da fotodegradação do tricloroetileno em função da porcentagem da umidade relativa.

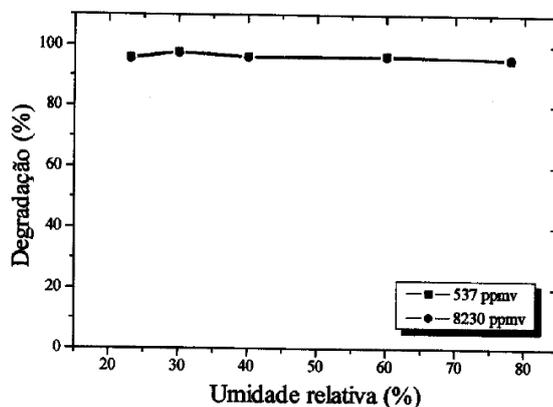


Figura 11: Fotodegradação do tricloroetileno em função da umidade relativa

Fonte: Alberici, 1996.

### **2.6.2.3 Temperatura**

A fotocatalise heterogênea é ativada por fótons, portanto, não necessita de energia adicional para aquecimento e pode operar em temperatura ambiente (ROCHETTO, 2012).

Segundo FUJIMOTO (2014), a literatura tem proposto que a temperatura tem pouca influência sobre as velocidades de degradação. Outros pesquisadores sugerem que a temperatura não influencia as etapas fotoquímicas, desde que em baixas concentrações iniciais do composto orgânico (PERAL e OLLIS, 1992; ALBERICI, 1996).

### **2.6.2.4 Concentração inicial dos COV**

Em processos de fotocatalise heterogênea não são indicadas concentrações elevadas, pois neste caso, há diminuição na porcentagem de conversão devido à concentração interferir no comportamento de saturação das moléculas na superfície das partículas catalíticas. Quando a degradação dos COV é completa, há produção de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e água.

No estudo realizado por ALBERICI (1996), na fotodegradação do tricloroetileno (TCE) a concentração variou entre 130 a 33.500 ppmv, não sendo observadas alterações com relação à degradação em concentração até 15.000 que foi em torno de 99 %. Entretanto, em concentrações mais elevadas a porcentagem de degradação decaiu, chegando a 60 %.

Com relação aos estudos de DIBBLE E RAUPP (1990), o estudo de ordem cinética a ser aplicado pode variar em função da concentração, pois a cinética de primeira ordem pode ser aplicada para compostos com concentrações iniciais elevadas e a cinética de ordem zero para baixas concentrações iniciais do COV.

### **2.6.2.5 Atividade fotocatalítica**

Em fotocatalise heterogênea, a perda da atividade fotocatalítica do semicondutor inorgânico pode ocorrer devido à formação de compostos intermediários que, ao serem adsorvidos pelo catalisador, interferem de forma negativa no alcance dos sítios ativos pelos

compostos de interesse. Este fenômeno, também denominado de envenenamento do catalisador, é mais frequente em trabalhos em fase gasosa e em estudos de compostos aromáticos ou nitrogenados (FUJIMOTO, 2014). Segundo ROCHETTO (2012), a dopagem do catalisador aumenta a eficiência da reação a partir da adição de certos metais à superfície do material semiconductor.

Para a recuperação da atividade fotocatalítica do catalisador alguns estudos propõem alternativas. ALBERICI (1996) para regenerar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , durante o período de uma hora, umedeceu o mesmo com peróxido de hidrogênio e utilizou irradiação de luz. Em outros estudos, a regeneração da atividade catalítica foi obtida por irradiação de luz ultravioleta em presença de ar puro (PERAL e OLLIS, 1992).

#### **2.6.2.6 Subprodutos da reação**

A razão para a formação de subprodutos está ligada não só às variáveis das condições operacionais como umidade, concentração inicial do COV, fonte de luz e oxigênio, mas também à configuração de cada tipo de reator, ao mecanismo das reações de oxidação envolvidas e, possivelmente, às diferenças entre as diversas técnicas analíticas existentes (ROCHETTO, 2012 e FUJIMOTO, 2014).

### **2.7 Fotólise**

A incidência de luz ultravioleta (UV) é capaz de oxidar alguns compostos orgânicos causando a sua destruição total ou parcial. A luz é caracterizada pela energia do fóton, que é inversamente proporcional ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) (ASSALIN, 2001). Segundo TEIXEIRA e JARDIM (2004), a fotólise direta com luz ultravioleta (UV) é uma fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Quando comparada com processos que envolvem radicais hidroxila, é obtido menor eficiência, sendo este o motivo pelo qual é utilizado sob forma conjunta ao processo conversão o uso de emissão luz ultravioleta combinado outro mecanismo/fonte de oxidação que podem potencializar a conversão dos COV. Os processos mais estudados envolvem  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ .

As Figuras 12 e 13 mostram os resultados obtidos por PONCZEK (2014) e FUJIMOTO (2014) na conversão do ciclohexano e do hexano através de fotólise, sendo obtida conversão máxima de 20 % em alguns dos compostos testados, mesmo em tempos de residência mais elevados. Desta forma, é comprovado que a oxidação dos hidrocarbonetos não ocorre.

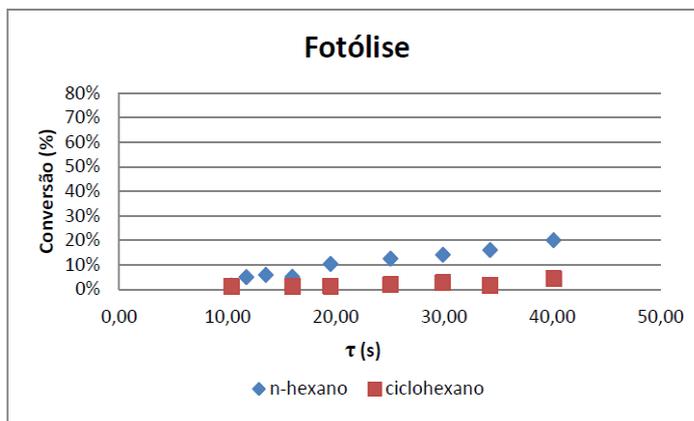


Figura 12: Conversão do hexano e do ciclohexano através de fotólise  
Fonte: PONCZEK (2014).

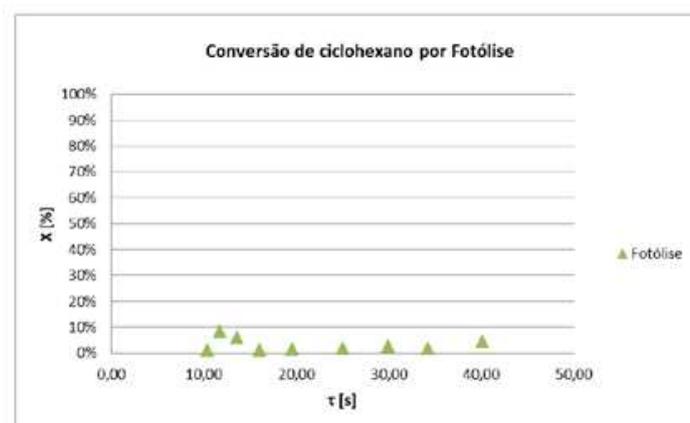


Figura 13: Conversão do ciclohexano por fotólise em reator polido  
Fonte: FUJIMOTO (2014).

Segundo ASSALIN (2001), se a absorção de um fóton por uma molécula causa sua fotólise a energia liberada deve ser superior à energia da ligação que foi quebrada. Dificilmente este tipo de reação ocorre na região da luz visível, pois serão necessários fótons mais energéticos provenientes da região do ultravioleta do espectro eletromagnético situados na faixa entre 40 a 400 nm de comprimento de onda, ou seja, entre os raios X e a luz visível.

## 2.8 Emissão de luz ultravioleta

A luz é descrita pela literatura como sendo radiação eletromagnética, ou seja, uma radiação caracterizada em termos de um campo eletromagnético. O campo eletromagnético é caracterizado pela sua frequência, que mede o número de vezes por segundo em que seu deslocamento em um ponto fixo retorna ao seu valor original. O comprimento de onda é calculado pela distância entre os picos vizinhos da onda (ATKINS, 2008).

As radiações ultravioletas estão situadas além do violeta, com comprimentos de onda menores que  $4 \times 10^{-7}$  m, podendo atingir  $10^{-8}$  ou  $10^{-9}$  m (AMALDI, 2006), conforme pode ser observado na Figura 14.

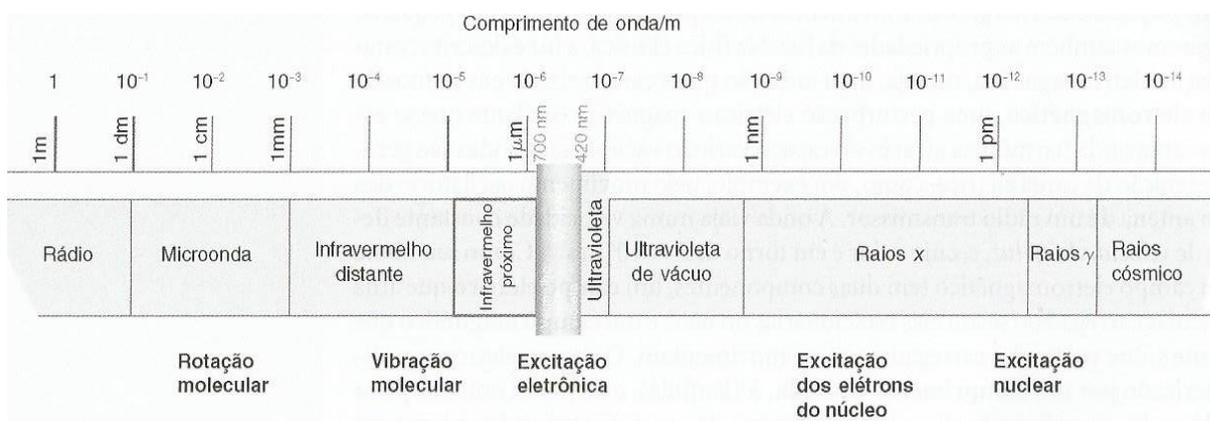


Figura 14: Espectro eletromagnético e sua classificação por regiões  
Fonte: ATKINS, 2008.

A radiação ultravioleta é utilizada em processos de fotólise para a conversão de compostos orgânicos, e pode ser dividida em três diferentes tipos, em função da região do espectro de ondas em que se situam:

- Radiação UV-A: estende-se desde 320 a 400 nanômetros (nm);
- Radiação UV-B: ocupa a faixa de 280-320 nanômetros (nm);
- Radiação UV-C: parte da faixa de 280 a comprimentos de onda menores.

Em alguns estudos, o processo de conversão fotocatalítica utiliza luz solar, porém para uso em escala industrial, são necessários mais estudos para torná-lo competitivo (PARENT et al., 1996, ZIOLLI e JARDIM, 1998). No caso do dióxido de titânio, a energia de

*band-gap* está em torno de 3,2 eV, que demanda radiações com comprimento de onda menores do que 384 nm (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A Figura 15 ilustra o espectro de absorção de luz do dióxido de titânio em comparação com o espectro solar.

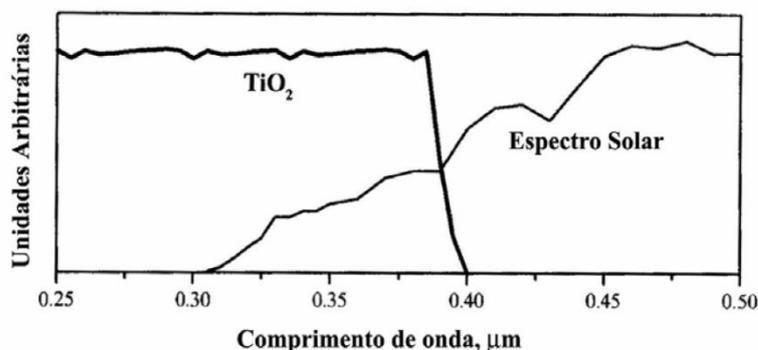


Figura 15: Espectro de adsorção do dióxido de titânio comparado com o espectro solar  
Fonte: CIEMAT-PSA (2016).

A otimização do processo com aproveitamento da radiação solar tem sido alvo de alguns estudos, que enfatizam a fotocatalise heterogênea com ampliação do espectro de absorção de luz na região do visível pelo catalisador. A incorporação de metais aos semicondutores tem sido utilizada de forma a atingir este objetivo (NOGUEIRA, 1995).

## 2.9 Incorporação de metais ao semicondutor (dióxido de titânio)

A incorporação de metais na estrutura do semicondutor tem melhorado a atividade de fotocatalizadores. Segundo ROCHETTO (2012), as reações formadas através da recombinação dos pares elétrons/lacunas competem com as reações de oxirredução, que são espécies doadoras e receptoras de elétrons presentes no semicondutor. Desta maneira, para obtenção de melhores resultados com relação à atividade fotocatalítica é possível retardar a velocidade das reações de recombinação através da adição de metais. Os metais nobres apresentam maior potencial de redução e atuam na separação de cargas, diminuindo a recombinação de elétrons/lacunas (FUJIMOTO, 2014).

Segundo PONKZEC (2014), a incorporação dos metais pode ser efetuada por diferentes técnicas, sendo a eficiência do novo catalisador dependente do modo de preparo e de suas propriedades físico-químicas. As técnicas mais usuais para a incorporação dos metais podem ser realizadas através de calcinação, fotodeposição ou redução com um agente redutor forte.

## 2.10 Ozônio

### 2.10.1 Gás ozônio na camada estratosférica

A camada de ozônio situa-se na estratosfera entre 15 e 35 km de altitude. É uma fina camada que filtra os raios ultravioletas (UV) nocivos proveniente do sol, antes que os mesmos atinjam a superfície do planeta e cause danos à vida terrestre. As alterações mais drásticas do ozônio na estratosfera podem causar danos irreparáveis aos seres que habitam o planeta. O ozônio tem sido alterado por meio da redução de sua concentração, permitindo que maior quantidade de radiação eletromagnética do tipo UV, com comprimentos de onda variando entre 50 e 400 nanômetros (nm) entre em contato com a superfície do planeta. Na faixa de 220-320 nm, a luz UV solar é filtrada principalmente pelas moléculas de ozônio (O<sub>3</sub>), as quais estão espalhadas pela estratosfera média e inferior (BAIRD, 2002).

### 2.10.2 Características

O ozônio é um alótropo do oxigênio, termodinamicamente instável, decompondo-se em oxigênio por meio de uma reação exotérmica. Possui odor forte e característico, sendo considerado um gás tóxico se submetidos à exposição contínua, devendo ser evitado até mesmo em concentrações baixas como 0,1 ppm (LEE, 2004). Segundo STERN (1994), o ozônio (O<sub>3</sub>) é considerado um oxidante secundário formado no *smog* fotoquímico, sendo o maior poluente fitotóxico atmosférico existente, pois impede que haja a ocorrência da fotossíntese, provocando redução na colheita e no crescimento de árvores.

### 2.10.3 Fontes/preparo do ozônio

O processo de formação do ozônio pode ser feito em um aparelho denominado ozonizador, onde o oxigênio sofre a ação de uma descarga elétrica silenciosa entre dois tubos concêntricos metalizados, formando uma mistura com até 10 % de ozônio, que pode se concentrar ou tornar-se puro por meio de liquefação fracionada (LEE, J.D., 2004). Seu preparo pode ocorrer pela passagem de oxigênio molecular através de descargas elétricas, seguido de condensação do ozônio a 77 K e purificado por destilação fracionada (MAHAN, B. M. e MYERS R. J., 2003). O ozônio em forma líquida oferece muito risco e em certos

intervalos de concentração, torna-se violentamente explosivo (MAHAN, B. M. e MYERS R. J., 2003). Misturas com baixas concentrações podem ser obtidas irradiando-se oxigênio com luz UV, como ocorre na atmosfera quando há formação do *smog* fotoquímico (LEE, 2004). Através de emissões naturais e antropogênicas o ozônio é produzido a partir de reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos não metânicos (STERN, 1994).

Na atmosfera, a presença da radiação ultravioleta desencadeia um processo natural que leva à contínua formação e fragmentação do ozônio, como mostra a Figura 16.

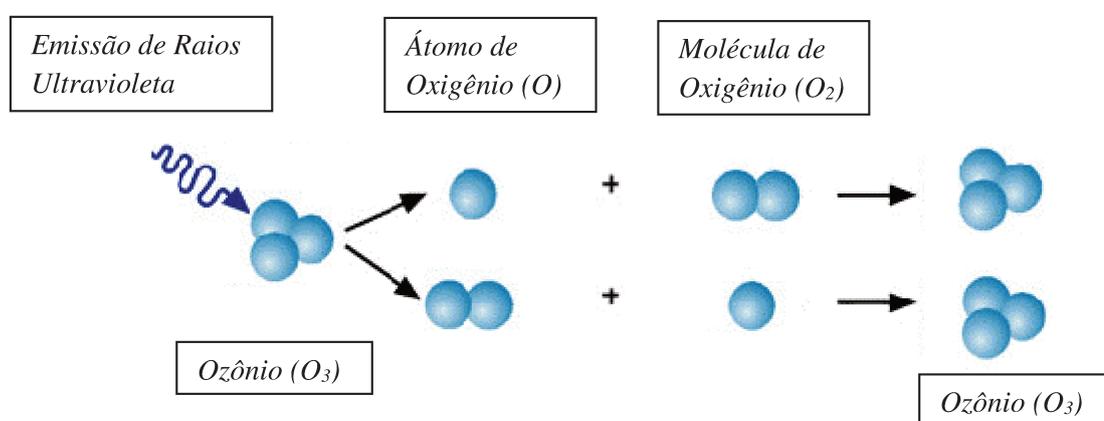


Figura 16: Processo contínuo natural de formação e fragmentação do ozônio

#### 2.10.4 Problemas ocasionados pelo ozônio

Na baixa atmosfera, o ozônio provoca irritação nos olhos (TOMAZ, 2008) e nas vias respiratórias, além de causar dor de cabeça, tontura, cansaço e tosse. Seus efeitos podem ser agudos (imediatos) ou crônicos (em longo prazo). O ozônio dentre os poluentes convencionais, causa maiores danos às plantas, além de deteriorar as tintas à base de óleo, produtos de borracha, pintura de automóveis, entre outros (SEINFELD & PANDIS, 2006).

#### 2.10.5 Ozônio em degradação fotocatalítica

O ozônio reage com a maioria dos compostos orgânicos e os subprodutos formados em reações de oxidação. Na maioria das vezes, possuem baixa massa molecular, são polares, hidrofílicos e mais biodegradáveis (TONG et al., 2002).

Devido ao elevado valor do potencial de redução ( $E^0 = 2,08 \text{ V}$ ), o ozônio reage com uma grande classe de compostos orgânicos, sendo superior a compostos oxidantes, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o cloro (KUNZ et al., 1999).

Inúmeros processos oxidativos avançados tais como  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{metais}$  (ozonização catalítica) têm sido desenvolvidos numa tentativa de aumentar a eficiência do processo de ozonização. Esses processos são caracterizados pela formação do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que reage com a maioria das moléculas orgânicas. Dentro desse contexto, a ozonização catalítica (homogênea ou heterogênea) tem sido apontada na literatura especializada como sendo uma tecnologia de oxidação promissora e aplicada a remoção de compostos orgânicos (ASSALIN e SILVA, 2006).

O ozônio tem sido relacionado aos processos oxidativos avançados por potencializar o sistema de conversão de compostos orgânicos voláteis, pois juntamente com a umidade em fase gasosa gera radicais hidroxila. Os tratamentos mais eficazes, com o uso de ozônio, no processo de descontaminação ambiental envolvem  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (TEIXEIRA e JARDIM, 2003; SHEN et al., 2002; HUANG et al., 2011).

#### **2.10.6 A utilização de ozônio como agente oxidante**

Alguns estudos na literatura utilizam juntamente com a fotocatalise heterogênea, componentes auxiliares, como a inserção de metais e diferentes comprimentos de onda, com a finalidade de melhorar a taxa de conversão de compostos orgânicos voláteis e evitar a desativação do catalisador.

Segundo MAHAMOUD et al. (2007), a combinação do ozônio em processos fotocatalíticos aumenta a porcentagem de degradação dos compostos orgânicos voláteis e sua atividade baseia-se na decomposição catalítica do ozônio, visando o aumento da geração de radicais hidroxila. Os óxidos derivados de alumina, titânio e sílica são os mais utilizados como superfície ativa no processo de ozonização catalítica por possuírem diferenças em suas características físicas, como: densidade, tamanho de poro, resistência mecânica, entre outros, além de características químicas, como a estabilidade na presença de sítios ativos.

A combinação do ozônio como acceptor de elétrons fotogerados na superfície do  $\text{TiO}_2$  durante o processo fotoquímico, aumenta a eficiência do processo, pois gera o ânion

radical ozonóide, que é um intermediário para a geração do radical hidroxila. Alguns processos estão sendo muito estudados em processos de degradação de compostos orgânicos voláteis, com a utilização de ozônio combinados com outras fontes, tais como: irradiação de luz ultravioleta, peróxido ou radicais hidroxila.

As equações 11 a 14 descrevem as reações envolvidas no processo de obtenção do radical hidroxila e a Figura 17 mostra o mecanismo de interação do ozônio com o dióxido de titânio, gerando o ânion radical ozonóide.

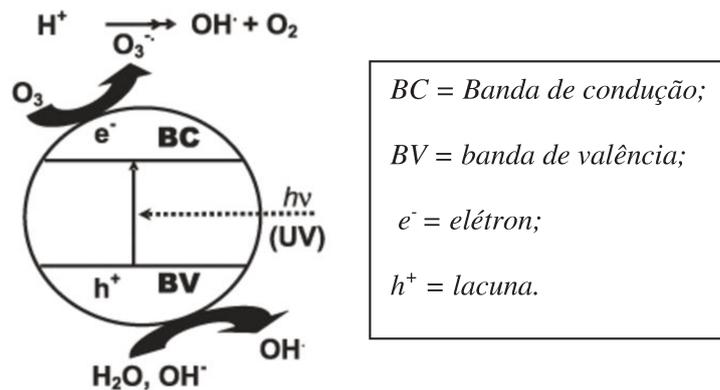


Figura 17: Mecanismo de interação do ozônio com do dióxido de titânio, gerando o ânion radical ozonóide

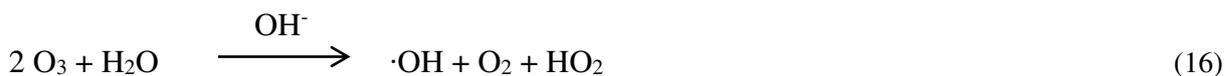
### 2.10.6.1 Processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O ozônio pode ser combinado com peróxido de hidrogênio, sendo a reação iniciada através da transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio com formação do íon hidroperóxido. Na segunda etapa do processo, o íon hidroperóxido reage com ozônio para produção de O<sub>3</sub><sup>-</sup> e radical hidroperóxido, gerando posteriormente radicais hidroxila através de mecanismo autocatalítico (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A equação 15 expressa de forma simplificada o processo ocorrido.



### 2.10.6.2 Processo O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>

Segundo TEIXEIRA e JARDIM (2004), vários sistemas com uso de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/OH<sup>-</sup> têm sido estudados na literatura para remoção de cor de metais, degradação de herbicidas, efluentes contaminados e degradação da matéria orgânica em água natural, entre outros. A equação 16 expressa a decomposição de forma simplificada em pH neutro a alcalino.



### 2.10.6.3 Processo O<sub>3</sub>/UV

A utilização de ozônio (O<sub>3</sub>) e luz ultravioleta (UV) tem sido amplamente estudada em processos de conversão de compostos orgânicos voláteis, como a fotólise direta, a oxidação por radicais hidroxila e ozonização direta. Segundo TEIXEIRA e JARDIM (2004) a conversão se inicia com a fotólise do ozônio que produz peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). O íon hidroperóxido formado na reação pode reagir com o ozônio para a produção de O<sub>3</sub><sup>-</sup> e radicais hidroxila (·OH). O objetivo da reação por meio da ozonização a geração de gás carbônico e água como produtos finais. A reação de forma simplificada envolvida no processo é expressa na equação 17.



Segundo MAHAMOUD et al. (2007), a utilização de ozônio melhora a eficiência do processo fotocatalítico, pois a sua presença diminui a recombinação de elétrons com as lacunas, produzindo desta forma a maior geração de radicais hidroxila. A melhoria na cinética do processo ocorre devido ao ozônio (O<sub>3</sub>) ser melhor receptor de elétrons quando comparado com o oxigênio (O<sub>2</sub>).

O ozônio tem por finalidade quebrar as insaturações das ligações entre carbonos através do mecanismo de ozonólise. Quando os compostos aromáticos reagem com grupos halogênios, a ozonólise ocorre de forma mais lenta, comparados com substituintes ativantes (grupo hidroxila). Desta forma, a ionização ou dissociação de compostos orgânicos reagem com velocidade cinética de reação muito maior, quando reagem com o ozônio e comparadas

com formas neutras (não dissociadas). As reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até a formação de gás carbônico e água, sendo outras funções orgânicas, como aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos, os principais produtos deste tipo de reação (MAHAMOUD et al., 2007).

SHEN et al. (2002) realizou o estudo da fotodegradação do tricloroetileno em fase gasosa utilizando os processos UV/TiO<sub>2</sub> e UV/O<sub>3</sub> com utilização de dosagens de ozônio, variações do comprimento de onda e da intensidade da luz ultravioleta. O sistema experimental utilizado no estudo foi composto por um fotoreator anular feito de vidro, sendo a degradação do composto orgânico verificado por meio da comparação das concentrações iniciais e finais. No processo UV/TiO<sub>2</sub> foram utilizadas lâmpadas com comprimentos de onda de 254 e 365 nm, com o objetivo de evidenciar a eficiência quântica das mesmas. Em seus resultados é possível verificar maior rendimento na fotodegradação do experimento realizado com a lâmpada que apresenta maior comprimento de onda. No processo UV/O<sub>3</sub>, foram utilizadas dosagens de ozônio até 1400 ppmv e as lâmpadas com os diferentes comprimentos de ondas (254 e 365nm) como no teste anterior. Neste experimento, foi possível verificar maior degradação do tricloroetileno com presença de ozônio e foi reproduzido o efeito do comprimento de onda das lâmpadas, ou seja, a maior degradação ocorreu quando foi utilizada a lâmpada com maior comprimento de onda. Com relação aos testes de intensidade da luz ultravioleta, foram testadas lâmpadas com diferentes intensidades (22 W/m<sup>3</sup>, 32 W/m<sup>3</sup> e 39 W/m<sup>3</sup>) e o melhor resultado foi obtido no teste em que foi utilizada a lâmpada de maior intensidade.

No estudo realizado por HUANG et al. (2011) há descrição de vários processos que envolvem fotocatalise realizados com a inserção de ozônio, luz ultravioleta e TiO<sub>2</sub>. As variáveis utilizadas foram estudadas separadamente e combinadas entre si com a finalidade de degradar o composto aromático tolueno. Os processos realizados envolveram os processos: UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (O<sub>3</sub>-PCO), UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV e O<sub>3</sub>. Houve menor rendimento de conversão do composto orgânico aromático nos processos que envolvem somente a utilização de ozônio ou irradiação de luz ultravioleta e também no processo envolvendo a combinação de dióxido de titânio com irradiação de luz ultravioleta. Pode-se verificar o aumento do rendimento de fotodegradação, de forma expressiva, nos processos em que há combinação das variáveis com ozônio. O processo O<sub>3</sub>-PCO (ozônio-oxidação fotocatalítica) ou UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> apresentou o maior rendimento de conversão, chegando a 97,3 %. No entanto, em seu estudo

não foram investigadas as razões pelas quais o tolueno foi degradado e o aumento da durabilidade do fotocatalisador, porém concluem que os tipos e quantidades de subprodutos foram reduzidos devido ao aumento de oxidantes formados ( $\bullet\text{OH}$  e  $\text{O}\bullet$ ) durante o processo de oxidação.

Os resultados dos experimentos realizados por HUANG et al. (2011) podem ser observados através da Figura 18, onde são mostrados os resultados na conversão do tolueno em função do tempo nos diferentes processos estudados e a Figura 19 evidencia a comparação dos melhores resultados de conversão obtida por diferentes processos.

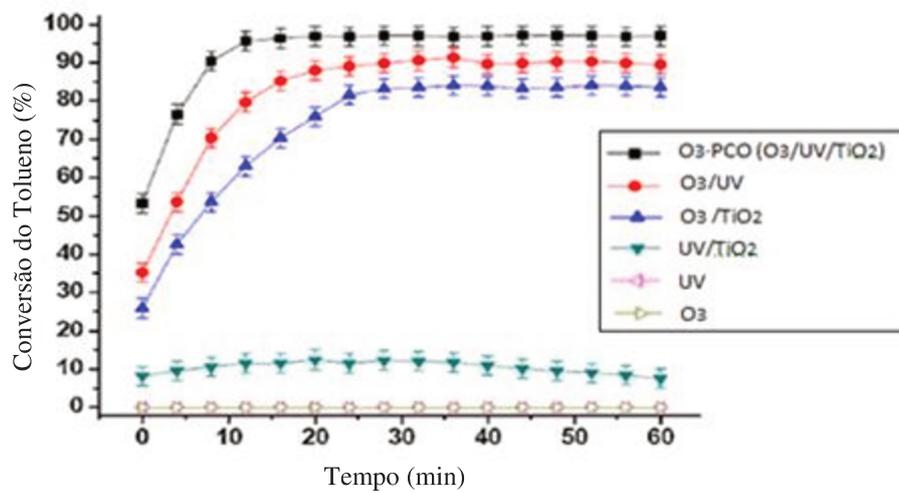


Figura 18: Degradação do tolueno em função do tempo em diferentes processos e mesmas condições  
Fonte: HUANG et al., 2011 (adaptado).

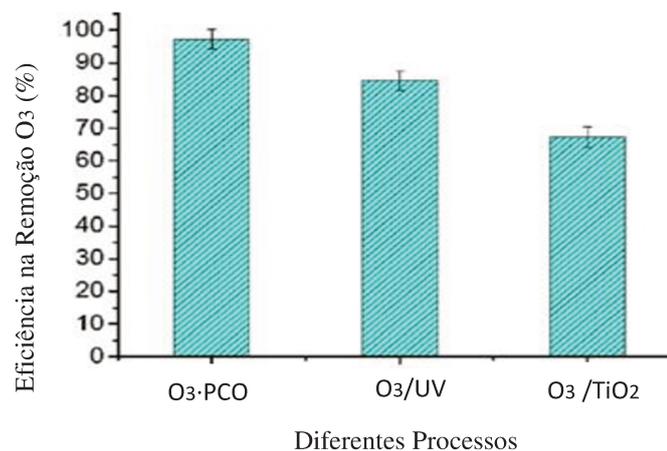


Figura 19: Eficiência na conversão do tolueno com a utilização de ozônio em diferentes processos e mesmas condições  
Fonte: HUANG et al., 2011 (adaptado).

## 2.11 Desativação catalítica em presença de composto aromático

A literatura relata o fenômeno de desativação catalítica em alguns estudos de degradação de COV, principalmente quando são utilizados compostos aromáticos, tais como, xileno, benzeno ou tolueno (ROCHETTO, 2012; PENGYI, 2003). Alguns autores têm testado a adição de metais nobres ou gás ozônio na tentativa de evitar a desativação do catalisador (PENGYI, 2003).

No estudo realizado por ROCHETTO (2012), em um reator anular, a conversão do composto aromático o-xileno foi menor no início da coleta dos dados, quando comparado com a conversão obtida por outros COV não aromáticos, chegando à metade das porcentagens de conversão. Com o aumento do tempo espacial, após o início da coleta de dados, a conversão continuou a reduzir até atingir conversões muito baixas. Quando não há variação dos valores de conversão por um determinado tempo, determina-se que o sistema entrou em estado próximo ao estacionário, pois os valores das concentrações de entrada e saída praticamente não sofreram alteração, fato que impede a continuação da conversão do composto testado devido a desativação catalítica do  $\text{TiO}_2$ . Ao final de seu experimento foi observada a presença cristais com coloração marrom amarelado impregnado na superfície do catalisador.

A Figura 20 mostra os resultados de conversão da fotodegradação do o-xileno em função do tempo espacial no estudo realizado por ROCHETTO (2012).

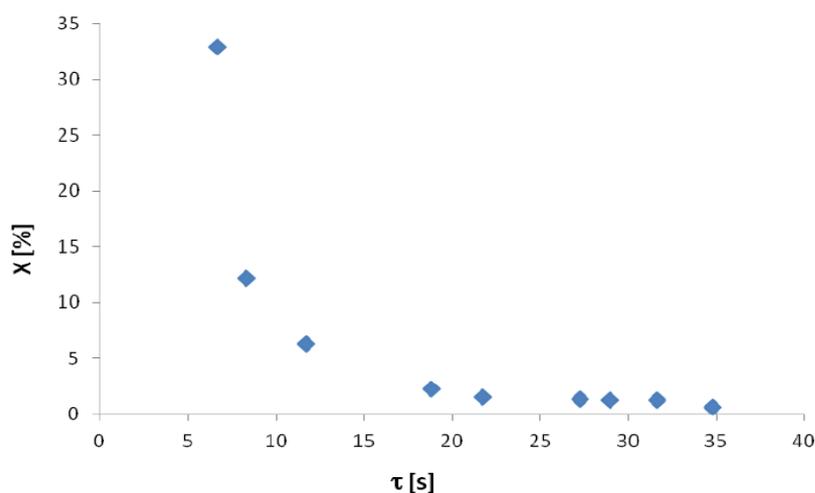


Figura 20: Conversão de fotodegradação do o-xileno em função do tempo espacial  
Fonte: ROCHETTO, 2012.

Na literatura a presença destes cristais é relacionada a possíveis espécies intermediárias formadas e adsorvidas pela superfície do catalisador, que competem com os radicais hidroxila e bloqueiam os sítios ativos, interrompendo desta forma o processo de conversão. Este fenômeno é também conhecido como envenenamento do catalisador (ALBERICI, 1996; ZHONGA et al., 2009).

## 2.12 Influência da umidade no processo de conversão de COV

Um dos testes realizados por PONCZEK (2014) foi o estudo da influência da umidade no processo de conversão do ciclohexano com diferentes frações de água no sistema, por meio de um fluxo de borbulhamento (vapor d'água). Os testes foram realizados com as concentrações de entrada de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e  $250 \text{ mL min}^{-1}$  de água, com repetição de seus respectivos pontos de vazão (tempo espacial). Com o aumento das frações de água, os resultados de conversão demonstram que praticamente não houve influência na conversão do COV testado em função de sua umidade.

A Figura 21 mostra os resultados obtidos por PONCZEK (2014), expressando a conversão do ciclohexano em função do tempo espacial (s) com diferentes frações de água.

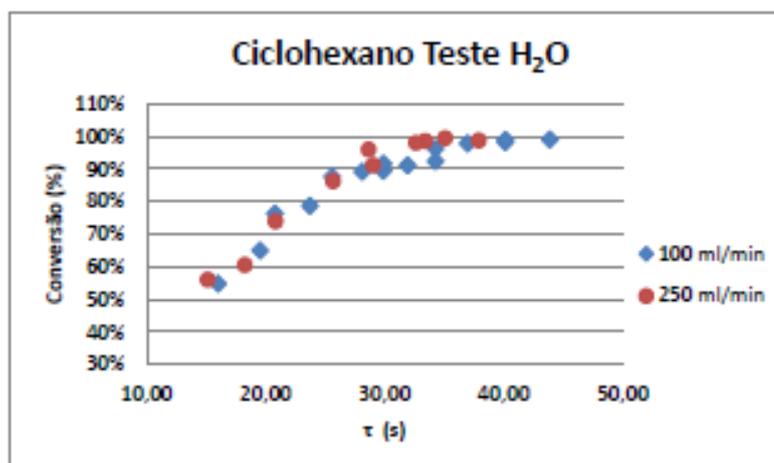


Figura 21: Influência da umidade por meio de diferentes frações de água  
Fonte: PONCZEK (2014).

### **2.13 Considerações da revisão da literatura e estudos realizados pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais no Departamento de Engenharia de Processos (DEPro)**

De forma geral, cada trabalho ou artigo variam de acordo com as técnicas utilizadas no processo de conversão dos COV, alterando os seus tipos, a configuração do sistema experimental, fonte de irradiação e os tipos de catalisadores. Entretanto, é possível verificar que a presença de ozônio em alguns estudos promove o aumento de conversão dos compostos orgânicos utilizados devido à geração de radicais oxidantes. Desta forma, optou-se por estudar a influência da concentração do ozônio, no processo de conversão dos COV por meio de fotocatalise heterogênea em fase gasosa, tendo como catalisador o dióxido de titânio e irradiação de luz ultravioleta.

O ozônio utilizado foi obtido por meio de um equipamento específico (Panazon P+25 Modelo 053371/2015) que utiliza descarga elétrica, sendo o fluxo de vazão controlado por um rotâmetro de alta precisão.

O Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais no Departamento de Engenharia de Processos (DEPro) tem realizado vários estudos que envolvem fotocatalise em fase gasosa para converter diferentes COV, dentre os quais, em ordem cronológica:

- 2012 – **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>/UV**, ROCHETTO, U. L., Dissertação (Mestrado);
- 2014 – **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa através da fotocatalise com luz UV, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Pt**, PONKZEC, M., Dissertação (Mestrado);
- 2014 – **Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Pd**, FUJIMOTO, T. M., Dissertação (Mestrado);
- 2017 – **Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO<sub>2</sub> para degradação de compostos orgânicos voláteis**, SILVEIRA, A. E. C., Dissertação (Mestrado).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A conversão dos compostos orgânicos voláteis ocorreu com o uso da fotocatalise heterogênea em fase gasosa no mesmo sistema operacional estudado por ROCHETTO (2012), FUJIMOTO (2014) e PONZEK (2014), porém com alguns ajustes no mesmo. Foi adicionado dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalisador ao reator, utilizada irradiação de luz UV e gás ozônio ( $\text{O}_3$ ). Para a realização deste trabalho foi planejado algumas etapas, sendo estas:

- a) Selecionar os compostos orgânicos voláteis (COV) a serem utilizados no processo de conversão;
- b) Aprimorar o sistema experimental existente para eliminação de possíveis vazamentos, escolha do reator e fonte de irradiação luminosa.
- c) Escolher o equipamento gerador de gás ozônio a ser utilizado no sistema experimental;
- d) Recobrir o reator com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ );
- e) Calibrar o monitor contínuo de hidrocarbonetos;
- f) Quantificar, por meio do método iodométrico, a produção de ozônio;
- g) Montar e verificar a eficácia do degradador de ozônio;
- h) Coletar os dados das concentrações de entrada e saída do reator e calcular a conversão obtida dos testes realizados com diferentes compostos orgânicos voláteis em função do uso de diferentes concentrações de ozônio em tempos espaciais fixos.
- i) Estudar a influência da umidade no processo de conversão dos compostos orgânicos voláteis em presença de ozônio;
- j) Realizar ensaio de conversão de um composto aromático em presença de ozônio.
- k) Analisar os dados obtidos e discuti-los.

#### 3.1 Seleção dos COV

Foram selecionados quatro tipos de compostos orgânicos para serem utilizados no processo de conversão por meio de fotocatalise heterogênea em fase gasosa, sendo estes o n-octano, 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano e tolueno. A escolha destes compostos ocorreu em função da diferença em suas estruturas, de modo a verificar a influência de cada um no

processo de conversão com  $\text{TiO}_2$ , presença de ozônio em diferentes concentrações e irradiação de luz ultravioleta. As diferenças das cadeias carbônicas dos compostos selecionados são:

- n-octano – apresenta cadeia linear (aberta);
- 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano) – apresenta cadeia ramificada;
- ciclohexano – apresenta cadeia cíclica (fechada);
- tolueno – composto orgânico aromático.

A Figura 22 mostra as fórmulas estruturais dos compostos orgânicos selecionados.

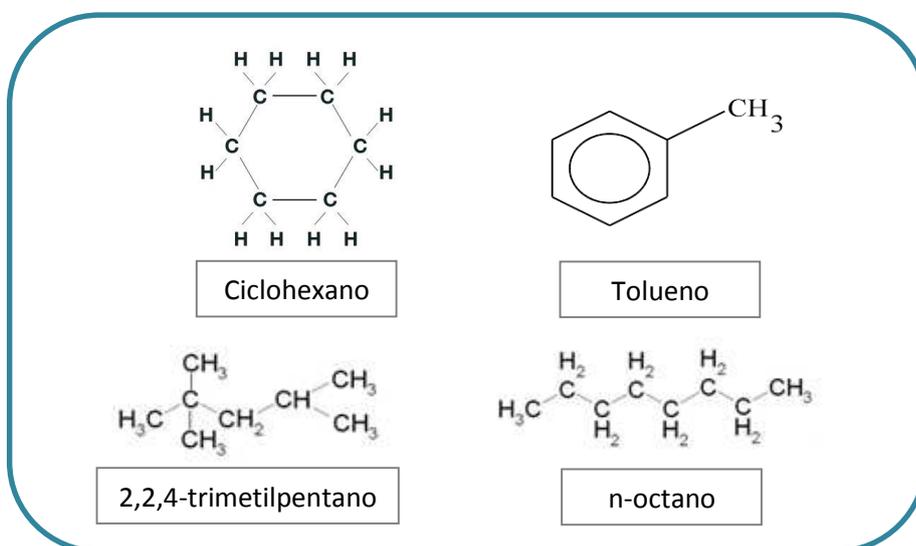


Figura 22: Estrutura dos compostos orgânicos selecionados

As especificações referentes aos fornecedores e os lotes dos reagentes selecionados são:

- N-octano [ $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ], Sigma Aldrich, 98 % de pureza, Lote: #STBD9966V;
- 2,2,2-trimetilpentano [ $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ], Sigma Aldrich, < 99 % de pureza, Lote: #BCBJ0805V;
- Ciclohexano [ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ], Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda., 98 % de pureza.
- Tolueno [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ], Êxodo Científica, 99,5 % de pureza, Lote: T21810RA.

O procedimento de conversão dos compostos orgânicos voláteis foi o mesmo realizado por ROCHETTO (2012), FUJIMOTO (2014) e PONZEK (2014) que realizaram a

técnica de borbulhamento do composto orgânico na fase líquida através da adição de uma corrente gasosa percorrida por um fluxo contínuo. A corrente gasosa foi obtida do ar ambiente por meio de um compressor de ar e tratada para remoção de poluentes e umidade, por meio de dois leitos de carvão ativado e um de sílica-gel.

## 3.2 Catalisador

O catalisador utilizado no sistema experimental é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) do fornecedor Evonik, *Aeroxide P25*, lote: 613121098. O mesmo foi utilizado para impregnar as paredes internas do reator tubular, da mesma maneira realizada no estudo realizado de ROCHETTO (2012).

### 3.2.1 Caracterização do catalisador

O catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) utilizado no estudo foi o mesmo caracterizado por FUJIMOTO (2014) e descritos em seu estudo. Foram utilizadas as principais técnicas de caracterização de catalisadores em fotocatalise, sendo estas: Difração de Raios X (DRX), Absorção de luz UV-Vis com Refletância Difusa, Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

- **Difração de Raios X (DRX)**

De acordo com os resultados de FUJIMOTO (2014), todos os picos estão em boa concordância com o espectro padrão (JCPDS) referente à forma alotrópica anatase, não sendo encontrados picos característicos na forma rutilo.

- **Absorção de luz UV e visível com Refletância Difusa**

Esta técnica identifica os espectros de absorção de luz UV e visível dos materiais (absorbância versus comprimento de onda). FUJIMOTO (2014) observou que na faixa de 200 a 400 nm, a partir do espectro de absorção de luz, o material absorve/reflete a luz em mais de 80 % e em faixa acima de 400 nm absorve menos luz. O valor de *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  puro é de 3,1 eV ( $\lambda = 400$  nm).

- **Brunauer, Emmett e Teller (BET)**

A técnica BET determina a área superficial do material. FUJIMOTO (2014) identificou que o  $\text{TiO}_2$  utilizado no estudo fotocatalítico, apresentou área superficial de  $57,5676 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que ilustra a superfície do material. FUJIMOTO (2014) determinou que um grão de  $\text{TiO}_2$  possui diâmetro de aproximadamente 250 nm, numa resolução de  $1 \mu\text{m}$ .

### 3.3 Aparato do sistema experimental

#### 3.3.1 Reator

O reator tubular utilizado durante a realização dos experimentos foi composto de dois tubos cilíndricos. O tubo cilíndrico externo composto de titânio apresenta medidas de 6,9 cm de diâmetro interno e 85 cm de comprimento e o tubo interno foi fixado e feito de quartzo, com medidas de 5,5 cm de diâmetro e 85 cm de comprimento. O volume útil interno do reator anular é de 1.160 mL.

No interior do tubo de quartzo foi instalada uma lâmpada UV do tipo germicida, com comprimento de onda de 254 nm, 100 W de potência e emissão típica na banda UV-C, evitando desta forma o contato direto da lâmpada com fluxo gasoso. O quartzo, material do tubo cilíndrico interno, não absorve radiação UV e faz com que os fótons originados da lâmpada alcancem a superfície interna do tubo cilíndrico externo onde se encontra a camada do catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) a ser irradiada através da reação fotocatalítica.

O fluxo da corrente gasosa dos gases contendo COV escoam na região anular entre o tubo cilíndrico de titânio e o tubo de quartzo, sendo a entrada feita pela parte de baixo do reator e a saída pelo topo, como pode ser observado no esquema da Figura 23.

As análises de concentração de hidrocarbonetos totais presentes na amostra de entrada e saída do reator são realizadas pelo monitor contínuo de hidrocarbonetos totais (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com detector de ionização de chama (THC-FID). As coletas dos dados foram realizadas conforme descrição no estudo de ROCHETTO (2012).

### 3.3.2 Fonte de irradiação

Foi utilizada como fonte de irradiação uma lâmpada do tipo UV do tipo germicida com potência de 100 W, emissão típica na banda UV-C, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (*Trojan Technologies Company*, nº 602654-004, modelo 602807), sendo esta lâmpada capaz de excitar os elétrons do dióxido de titânio. Segundo FUJIMOTO (2014) e ROCHETTO (2012), o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na forma anatase demanda radiações com comprimento de ondas menores do que 384 nm.

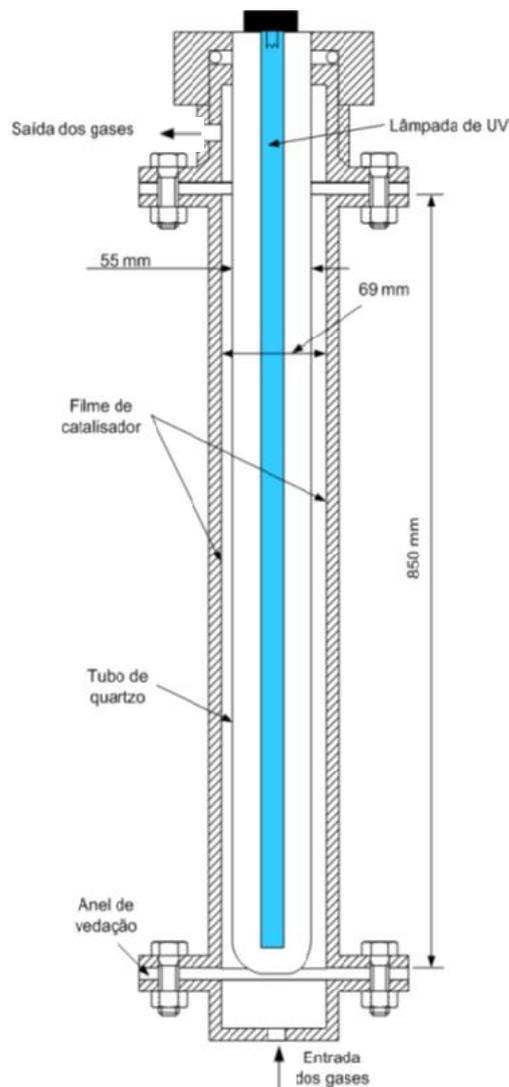


Figura 23: Desenho do reator  
Fonte: ROCHETTO, 2012 (adaptado).

### 3.3.3 Controle de temperatura do reator

O monitoramento da temperatura, aumentada no sistema por meio do aquecimento da lâmpada UV, foi realizado segundo o método adotado por ROCHETTO

(2012) através da utilização de um termopar fixado na parede externa do reator de titânio, sendo este isolado do ar ambiente por meio de uma fibra de vidro e fita isolante. Segundo ROCHETTO (2012), metais como o titânio são bons condutores térmicos e não apresentam grandes diferenças de temperatura entre as paredes internas e externas do reator, uma vez que a sua espessura é de aproximadamente 4 mm.

### **3.4 Montagem do sistema experimental**

Além do reator e a fonte de irradiação, o sistema experimental foi composto de vários outros componentes auxiliares. Analisador de hidrocarbonetos totais, ozonizador, válvulas reguladoras de pressão, rotâmetro de alta precisão e compressor, são alguns destes componentes, que possuem finalidade específica e fundamental para o funcionamento do sistema.

As válvulas reguladoras e os rotâmetros de alta pressão foram utilizados para aferir as vazões e proporcionar maior estabilidade ao sistema, além de diminuir a margem de erro na coleta dos dados.

O ar atmosférico obtido por meio de um compressor foi tratado com a finalidade de remover a umidade e poluentes orgânicos. Para a remoção da umidade foi utilizado um leito de sílica gel, sendo esta regenerada em estufa a cada coleta de dados. Após a retirada da umidade, o ar era passado por outros dois leitos que continham carvão ativado para remoção de possíveis poluentes presentes. O ar tratado foi utilizado em várias etapas do sistema, dentre elas:

- Fornecer o fluxo de ar de entrada do reator;
- Alimentar as correntes dos compostos orgânicos voláteis;
- Realizar a diluição dos compostos estudados;
- Proporcionar o funcionamento do monitor contínuo de hidrocarbonetos;
- Gerar umidade (vapor d'água) por meio de um borbulhador de água.

A umidade no sistema tem por finalidade gerar radicais hidroxila. Sua geração ocorre através de um borbulhador de água com fluxo mantido a  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Outras frações de água foram testadas com a finalidade de verificar a influência da umidade na conversão

dos compostos orgânicos voláteis (COV) em presença de ozônio e serão discutidas mais adiante.

Os COV utilizados nos experimentos são reagentes líquidos em temperatura ambiente (25°C) e para se tornarem gasosos foram submetidos ao borbulhamento por meio de uma corrente de ar no recipiente que os contém. As concentrações de hidrocarbonetos foram medidas na entrada e na saída do reator revestido com o catalisador, sendo a leitura realizada pelo analisador de hidrocarbonetos totais. A concentração de entrada era ajustada em função da quantidade de carbonos presentes no COV testado.

O gerador de ozônio (Panozon) foi instalado no sistema com a finalidade de produzir ozônio gasoso e estudar a sua influência no processo de conversão dos COV utilizados. A vazão do ozônio gerado foi controlada por um rotâmetro de alta precisão.

A mistura da umidade gerada no sistema, o ar de diluição, o ozônio gasoso e o composto orgânico compõe a vazão total do sistema. Ao passar pelo reator, a concentração desta mistura e o tempo de permanência no mesmo (tempo espacial), terá impacto direto na conversão dos COV.

Após passagem da corrente de ar de arraste contendo COV, umidade e ozônio pelo reator impregnado com o catalisador, o fluxo entra em contato com um recipiente que contém cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para remover a umidade da corrente de ar de arraste do sistema e também por um degradador de ozônio composto por esferas de vidro envolvidas por óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) para remover o ozônio em excesso e não danificar os componentes internos do analisador de hidrocarbonetos.

Vale salientar, que foram instaladas algumas purgas e um exaustor no sistema para desviar o excesso de vazão, bem como o excesso de ozônio gerado, evitando condensações do sistema e danos ao analisador.

Os valores de concentração de entrada e saída são mostrados em tempo real pelo analisador de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chama (Environnement AS, HC 51M, nº. 159; Poissy, França) que funciona com os gases de alimentação hidrogênio e ar sintético. O resultado da conversão considera a mineralização total do composto testado através de sua oxidação completa, com formação de gás carbônico e água. É excluída a possível formação de outros hidrocarbonetos, pois o equipamento contabiliza a quantidade

total de hidrocarbonetos presentes na amostra, não permitindo a sua especificação química. A detecção mínima do analisador de hidrocarbonetos totais é de 0,05 ppmv e máximo de 10000 ppmv. Vale salientar, que a calibração do analisador foi realizada com 300 ppmv de gás propano antes da realização de cada experimento com os COV selecionados.

A Figura 24 demonstra o esquema completo do sistema experimental e a Figura 25 mostra o equipamento alocado e em operação.

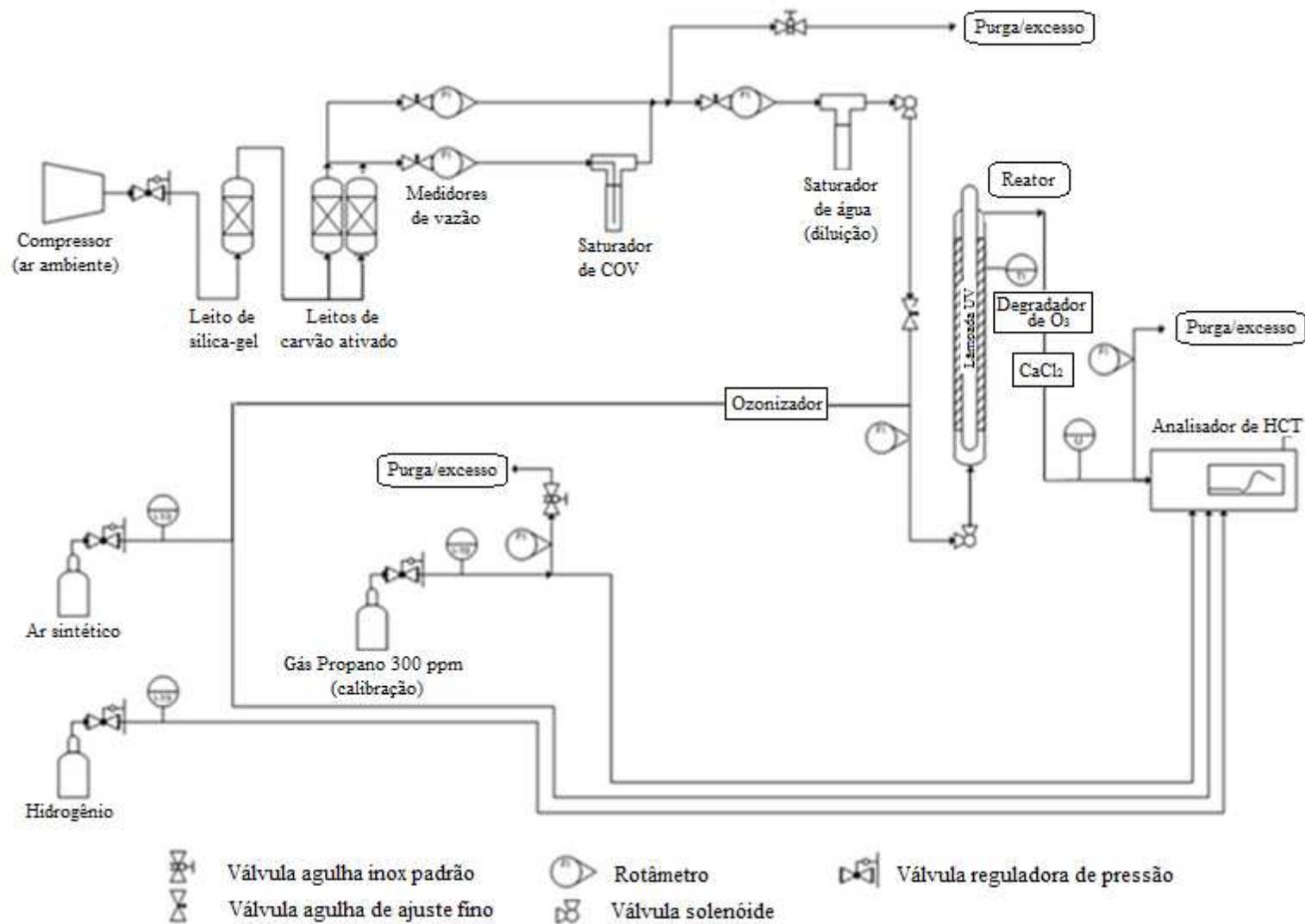


Figura 24: Sistema Experimental

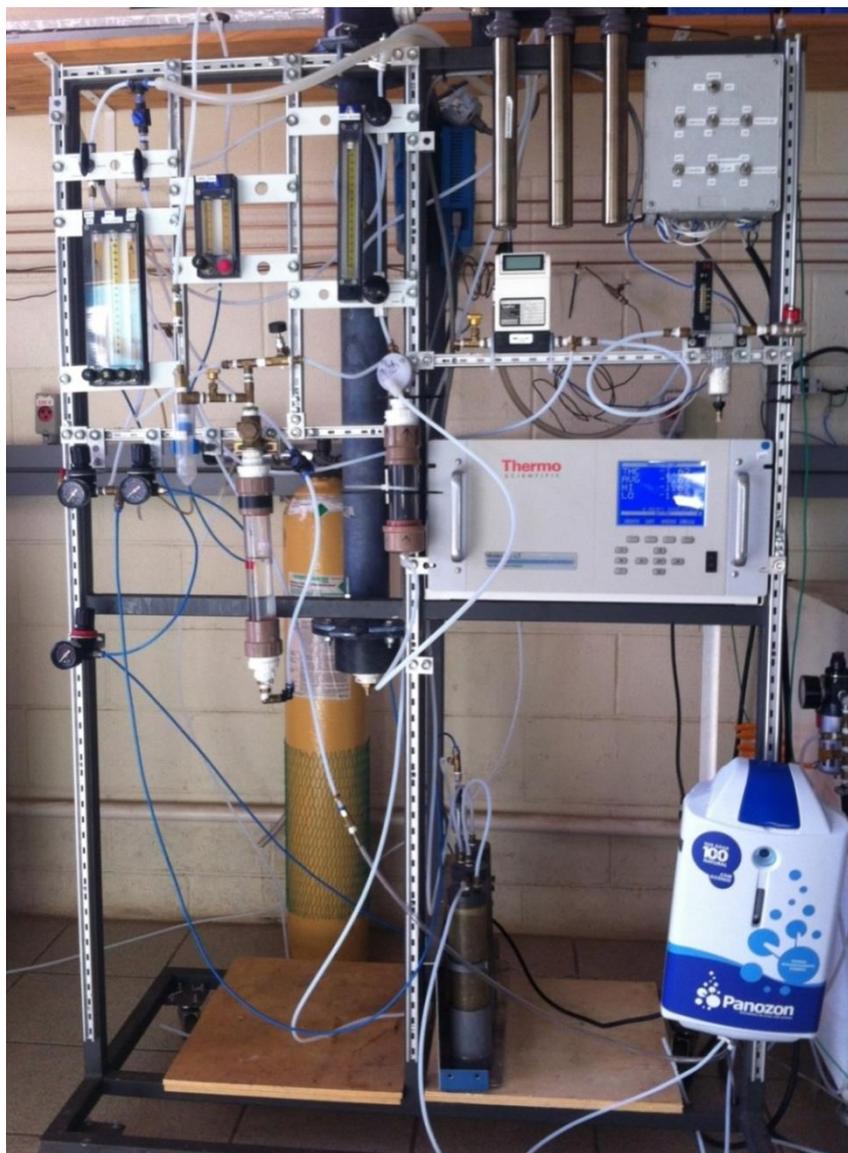


Figura 25: Sistema operacional em funcionamento

### 3.5 Montagem do degradador de ozônio

O degradador de ozônio alocado ao sistema experimental com a finalidade de degradar o ozônio em excesso e não danificar os componentes internos do analisador de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chamas (THC-FID).

Para a montagem do leito fixo (degradador de ozônio) foi utilizado um tubo de PVC, esferas de vidro com  $\varnothing$  de 2,4 a 3,5 mm, resina de silicone transparente acético e óxido

de manganês. Em um vidro relógio foram inseridas as esferas de vidro e adicionado à resina de silicone transparente acético, envolvendo-as completamente. Em outro vidro relógio foi adicionado o óxido de manganês (MnO) e inserido as esferas de vidro impregnadas com a resina de silicone, até que as mesmas ficassem totalmente recobertas e visualmente homogêneas com o óxido de manganês.

As esferas impregnadas foram inseridas ao leito fixo (tubo de PVC) previamente montado e com as devidas conexões. A Figura 26 ilustra o processo de impregnação das esferas de vidro e a alocação do degradador montado ao sistema experimental.

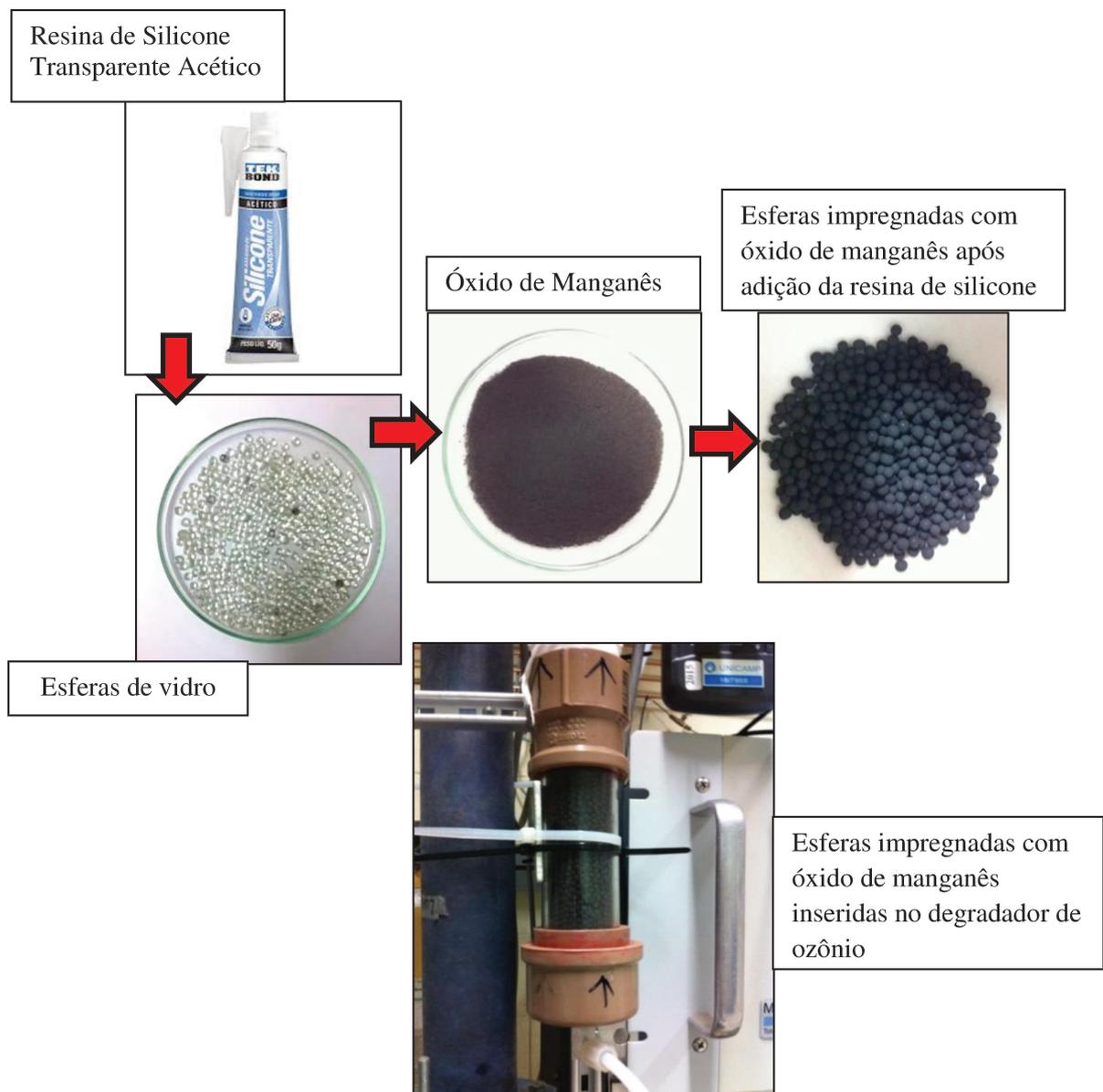


Figura 26: Etapas da impregnação das esferas de vidro com óxido de manganês e alocação do degradador ao sistema experimental

### 3.6 Cálculo da conversão de COV

O cálculo da conversão dos COV é realizado através dos dados coletados por meio das concentrações de entrada e saída do reator a partir do momento em que o sistema entrava em estado estacionário e calculados de forma a obter os valores de conversão que são expressos em porcentagem. Este cálculo foi realizado nos estudos de ROCHETTO (2012), FUJIMOTO (2014) e PONCZEK (2014) e descrito na equação 18.

$$X [\%] = \frac{C_i - C_{out}}{C_i} \cdot 100 \quad (18)$$

X [%] = Conversão

C<sub>i</sub> = Concentração de entrada

C<sub>out</sub> = Concentração de saída

As concentrações iniciais dos compostos orgânicos foram ajustadas de acordo com a quantidade de carbono dos compostos selecionados. No sistema experimental, durante a realização dos experimentos, foram utilizadas concentrações que variaram entre 600 ppmv a 800 ppmv, sendo o limite mínimo de detecção do analisador de 0,05 ppmv e o limite máximo de 1000 ppmv. Nestas concentrações não foi possível detectar a formação de subprodutos, uma vez que o analisador detecta a presença de hidrocarbonetos totais, ou seja, os hidrocarbonetos que foram totalmente convertidos e transformados em gás carbônico e água.

### 3.7 Tempo Espacial

O tempo espacial ( $\tau$ ) é definido como o tempo necessário para processar um volume de alimentação, correspondente a um volume de reator, medido em condições específicas, podendo ser calculado de acordo com a equação 19.

$$\tau = \frac{V}{V_0} \frac{[volume]}{[\frac{volume}{tempo}]} = (tempo) \quad (19)$$

Em reatores com volume constante é esperado que o tempo espacial seja aumentado com a redução da vazão.

Segundo ROCHETTO (2012) para fluxos turbulentos espera-se que o percentual de conversão seja aumentado em tempos espaciais mais elevados, pois desta forma o poluente ficará por mais tempo de contato com o catalisador e a fonte luminosa, reagindo com mais eficiência dentro do sistema. O tempo espacial é um parâmetro determinante para que haja a ocorrência das reações de conversão dos compostos orgânicos voláteis.

Os trabalhos realizados por autores como DIBBLE e RAUPP (1992) e ALBERICI (1996), demonstram o aumento do percentual de conversão de COV quando se aumenta o tempo espacial, sendo mais drástico para sistemas com concentrações iniciais elevadas do que comparados com baixas concentrações.

Em reatores em fluxo contínuo a razão entre o volume do reator e a vazão total do fluido no reator é chamada de tempo espacial, que também pode ser chamado de tempo de residência médio quando a temperatura, pressão e a massa específica não se alteram ao longo do reator (ALBERICI, 1996).

### **3.8 Impregnação do catalisador ao reator**

A impregnação do catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) nas paredes internas do reator tubular foi realizado segundo o método realizado por ROCHETTO (2012).

Para impregnar o catalisador ao reator foi utilizada uma solução contendo 10 gramas de dióxido de titânio comercial do fornecedor Evonik (Aeroxide P25, lote 613121098) em 250 mL de água destilada e 250 mL de álcool etílico anidro do fornecedor Prolink Indústria Química (lote P15050042, São José do Rio Preto – SP). Segundo o fabricante, o catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) possui área superficial de  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , com diâmetro médio das partículas de 30 nm e composição estrutural de 80 % anatase e 20 % rutilo.

Antes da impregnação do catalisador ao reator, o mesmo foi lavado com água com a finalidade de eliminar eventuais contaminantes aderidos em suas superfícies internas. Após secagem, o mesmo foi escovado com uma escova de aço e posteriormente passado ar comprimido. A solução do fotocatalisador foi aplicada, com auxílio de uma seringa, nas paredes internas do reator cobrindo-o por completo, com auxílio de um suporte com rodas, que submetia o reator à rotação. Foi utilizado um secador profissional, com temperatura máxima a ser atingida de  $300^\circ\text{C}$ , para acelerar a secagem da solução aplicada internamente,

sendo posicionado nas paredes externas do reator, de forma a não craquelar o catalisador. O processo foi repetido por aproximadamente de 10 vezes, até que foi obtida uma camada homogênea com aproximadamente 01 mm de espessura.

Para realização de experimentos com outros compostos e até mesmo pós-recobrimento do reator, o mesmo foi condicionado pelo período de aproximadamente 12 horas, com passagem de fluxo de ar umedecido e tratado com carvão ativado, além de irradiação de luz UV para limpeza do reator e de forma a evitar contaminação entre os testes com compostos diferentes. A Figura 27 mostra as etapas do processo de limpeza, impregnação da solução do catalisador e o processo de secagem do reator.



Figura 27: Etapas da impregnação do catalisador

### 3.9 Calibração/quantificação do ozonizador

O ozônio utilizado nos experimentos de fotocatalise para conversão dos COV foi gerado através do ozonizador da marca Panazon. O ozonizador foi acoplado ao sistema experimental e controlado por um rotâmetro que permitiu controlar a concentração de ozônio a ser adicionada ao reator através da adição de oxigênio contido no ar sintético.

Antes de iniciar os experimentos com a adição de ozônio foram realizadas as aferições das vazões e da quantidade de ozônio gerada, com utilização de um rotâmetro de ar sintético e por um equipamento que quantifica a medida de vazão de fluxo primário (*DryCal* – Modelo: DCL-ML, Fabricante: Bios Internacional Corp., Série: 109794). As aferições foram realizadas nos seguintes pontos:

- Saída do rotâmetro – antes da entrada no ozonizador;
- Saída do ozonizador – antes da entrada do degradador de ozônio;
- Saída do degradador de ozônio – antes da entrada no FID.

A quantidade de ozônio produzida em mol/min foi determinada por análises titulométricas com uso de soluções de iodeto de potássio 2 %, ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>, tiosulfato de sódio (concentração de 0,0243 mol L<sup>-1</sup>) e indicador amido 1 % para facilitar a visualização do ponto de viragem. Os procedimentos completos para o preparo das soluções estão descritos no Anexo 2 deste trabalho e o item 3.10 descreve o método para a realização da análise.

Os cálculos utilizados para verificar a produção de ozônio estão expressos nas equações 20 e 21.

$$\text{Prod. de O}_3 \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = N (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (20)$$

$$\text{Prod. de O}_3 \left( \frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \text{Prod. de O}_3 \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \cdot \text{MM} (48) \cdot 1000 \quad (21)$$

O cálculo da eficiência da produção de ozônio pelo equipamento Panazon pode ser realizado através das equações 22 a 24.

$$\text{Vazão molar de O}_2 \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = V_{\text{ar}} \left( \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \cdot 0,21 \left( \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol ar}} \right) \cdot 1000 \frac{\text{ml}}{\text{L}} \cdot 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol ar}} \quad (22)$$

$$\text{Prod. de } 100\% \text{ O}_3 = 2/3 \cdot \text{Vazão Molar de O}_2 \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \quad (23)$$

$$\text{Eficiência} = \frac{\text{Prod. } 100\% \text{ O}_3 - \text{Prod. O}_3 \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right)}{\text{Prod. } 100\% \text{ O}_3} \cdot 100 \quad (24)$$

### 3.10 Método para quantificar a produção de ozônio

(Fonte: APHA; AWWA; WPCF, 1985) (adaptado)

A quantificação da produção de ozônio foi realizada através do método iodométrico. O ozônio possui a capacidade de liberar iodo que está presente na solução de iodeto de potássio 2 %, como pode ser observado na equação 25:



Durante o processo de ozonização, a solução de iodeto de potássio torna-se rapidamente alcalina. Por este motivo é adicionado ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup> e ocorre a liberação do iodo. O processo de titulação é realizado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e utilização de amido como indicador. Para a realização do teste utilizou-se o equipamento gerador de ozônio acoplado ao sistema experimental (marca: Panazon, Modelo: 053371, Série D25P508010515), compressor de ar, cronômetro e uma proveta de 500 mL com coluna de vidro de borbulhamento.

Foi adicionado à proveta com a coluna de vidro 100 mL da solução de iodeto de potássio 2 % (KI 2 %) e conectado o gerador de ozônio. Após esta etapa, foi ligado o compressor de ar e o gerador de ozônio, submetendo a solução ao borbulhamento com o ozônio gerado por 5 minutos. No início do experimento a solução de KI 2 % apresenta coloração incolor e em contato com ozônio passa a apresentar coloração castanha escura.

Após o borbulhamento, a solução contida na proveta com a coluna de vidro foi transferida para um erlenmeyer com adição de 2 mL da solução de ácido sulfúrico 1N, sendo posteriormente titulada com tiosulfato de sódio 0,0243 mol L<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0243N) até que a coloração apresentasse a tonalidade amarelo claro. Para facilitar a visualização do ponto de viragem, foram adicionados 2 mL da solução de amido 1 %, deixando a solução com coloração azul intenso. O processo de titulação foi continuado com tiosulfato de sódio

0,0243N ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) até que a solução se tornasse incolor. O cálculo da produção de ozônio está descrito na equação 26.

$$P = \frac{N \times \Delta v \times V_{KI} \times 24 \times 60}{V_{amostra} \times t} \quad (26)$$

Onde:

$P$  = Produção de ozônio (g  $\text{O}_3$ /h);

$N$  = Normalidade de tiosulfato de sódio (0,0243 mol  $\text{L}^{-1}$ );

$\Delta v = V_f - V_b$

$V_f$  = Volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (mL);

$V_b$  = Volume de tiosulfato consumido na titulação do branco (mL);

$V_{KI}$  = Volume da solução de iodeto de potássio 2% (KI) ozonizada;

$V_{amostra}$  = Volume da amostra coletada para a titulação (100 mL);

$t$  = Tempo de aplicação do ozônio na coluna da proveta (5 minutos);

24, 60 = fatores de conversão para obtenção da produção em g/h.

A Figura 28 mostra o equipamento gerador de ozônio, o borbulhamento nas provetas em contato como ozônio, o borbulhamento após a passagem o ozônio pelo degradador e as fases da titulação.

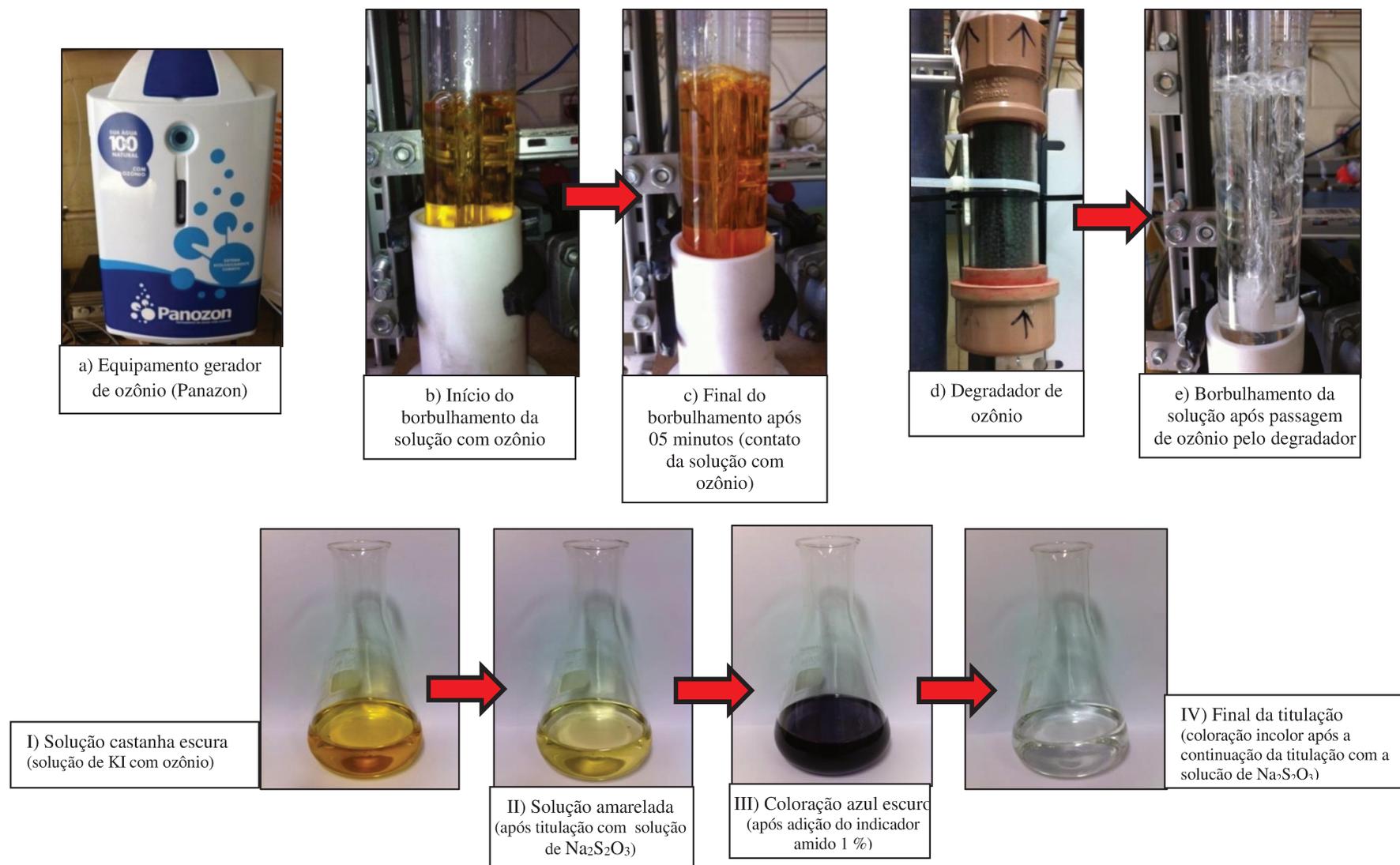


Figura 28: Imagem do equipamento utilizado para gerar o ozônio, o processo de borbulhamento e as etapas da titulação para quantificação do ozônio

### 3.11 Aferição de umidade no sistema experimental

Este experimento foi realizado segundo o método realizado por ROCHETTO (2012) com a finalidade de verificar se o fator umidade interfere no processo de conversão de uma amostra de COV em presença de ozônio.

Em uma estufa aquecedora foram inseridas as esferas de sílica gel até que a mesma apresentasse coloração azul escuro e resfriado em um frasco com vedação de ar. Após este procedimento foram inseridas as esferas de sílica gel em um tubo de vidro, colocando em ambas as extremidades uma pequena quantidade de vibra de vidro. O tubo contendo a sílica gel foi pesado analiticamente e conectado a uma bomba de vazão constante (Modelo Amtek, BBS 100, Série 0026900105, Largo, Flórida, EUA) e ao *DryCal* (equipamento para quantificar a medida de vazão de fluxo primário – Modelo: DCL-ML, Fabricante: Bios Internacional Corp., Série: 109794) por aproximadamente 30 minutos. Passado o período, foi anotado o valor referente à média da vazão obtida pelo *DryCal* e pesado analiticamente o tubo contendo a sílica gel ao final da coleta.

#### 3.11.1 Cálculo da medição de umidade

A temperatura média em que foi realizado o experimento foi de 24°C ou 297,15 K e a pressão atmosférica ( $P_{atm}$ ) de 708,85 mmHg foi a utilizada no cálculo, como referência para a cidade de Campinas-SP (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos [CPTE], 2015). A massa molar ( $M$ ) do composto foi usado em g/mol e o valor da constante de gases ideais ( $R$ ) foi considerado de 62,324 L mmHg/K mol. A equação 27 mostra o cálculo da massa de ar seco ( $m_{as}$ ) em gramas que foi determinada pela equação dos gases ideais.

$$m_{as} [g] = \frac{P_{atm} \cdot V \cdot M}{R \cdot T_{amb}} \quad (27)$$

O volume ( $V$ ) foi determinado pela multiplicação do tempo de passagem da vazão da corrente pela quantidade da massa de água absorvida pela sílica gel, após a pesagem final.

A umidade relativa ( $\phi$ ) foi determinada com base na carta psicométrica para a cidade de Campinas-SP e inserida no anexo 01 deste trabalho.

A Figura 29 mostra algumas das etapas do teste para obtenção da umidade presente no sistema.

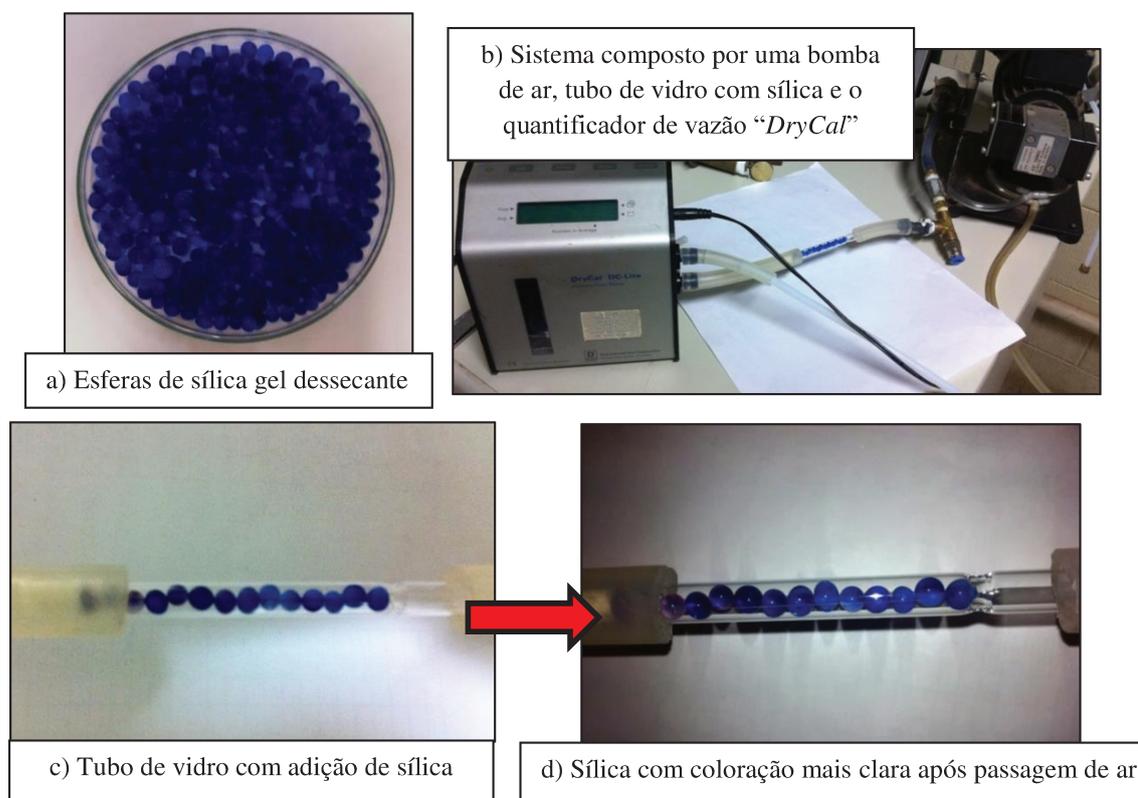


Figura 29: Etapas do teste de umidade no sistema

### 3.12 Experimentos de oxidação dos COV

Os experimentos de oxidação foram realizados com diferentes tipos de compostos orgânicos voláteis, com diferenças em suas cadeias carbônicas. Cada experimento foi realizado separadamente, por meio de fotocatalise heterogênea em fase gasosa com catalisador ( $\text{TiO}_2$ ), irradiação de luz UV e presença de diferentes concentrações de ozônio.

O gás de arraste utilizado no sistema foi o ar ambiente, que possui quantidade aproximada de 21 % de oxigênio. Após a montagem do reator e a impregnação do catalisador, o sistema experimental foi ligado e aguardado em média 3 horas para que o mesmo fosse estabilizado.

A operação do analisador de hidrocarbonetos totais foi realizada pelos gases hidrogênio e ar sintético, sendo o equipamento calibrado com gás propano, antes das coletas dos dados de cada experimento, de forma a garantir a integridade dos resultados.

A corrente gasosa composta com ar ambiente, umidade e COV entravam pela parte inferior do reator (entrada), sendo aguardado um período de aproximadamente 60 minutos para que o sistema entrasse em estado estacionário, estado este confirmado através das concentrações de entrada e saída do reator. Não havendo variações significativas das concentrações, a lâmpada de luz UV era ligada e esperada aproximadamente 60 minutos para a estabilização do sistema.

O tempo espacial foi definido pelas concentrações de COV, umidade e ar ambiente da corrente inicial, sendo estes mantidos constantes (fixos). A concentração de ozônio foi à única variável a ser modificada, pois era aumentada de forma gradativa para verificar o conseqüente aumento de conversão dos compostos selecionados em sua presença.

Os valores das concentrações de entrada e saída do reator foram registrados após as suas estabilizações, que foram visualizados instantaneamente pelo monitor contínuo de hidrocarbonetos. Para todos os tempos espaciais, o primeiro dado coletado não continha a adição de ozônio. Os dados coletados foram expressos através de gráficos, por meio da porcentagem de conversão dos COV em função da concentração de ozônio utilizada ou em função dos tempos espaciais fixos, para que fossem discutidos posteriormente.

Foram realizados dois experimentos adicionais para verificar a influência do ozônio no processo de conversão, sendo estes um preliminar que envolve a conversão de um composto com cadeia aromática (tolueno) e outro realizado com o composto orgânico ciclohexano com maiores frações de umidade, que foi obtida por maiores frações de água no sistema, através de borbulhamento.

Vale salientar, que a temperatura externa do reator cilíndrico de titânio foi monitorada em todos os experimentos por meio de um termopar fixado em sua parede. Ao início e final de cada teste, para evitar a contaminação do catalisador por possíveis compostos gerados, o sistema foi condicionado, ou seja, realizada a limpeza do sistema através da utilização de corrente de ar, umidade e presença de luz UV por aproximadamente 12 horas.

## 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os testes de conversão dos compostos orgânicos voláteis selecionados foram realizados por meio de fotocatalise heterogênea em fase gasosa com adição de dióxido de titânio (impregnado na parede interna do reator), irradiação de luz UV e adição de diferentes concentrações de ozônio.

Os compostos orgânicos voláteis utilizados no estudo foram:

- Ciclohexano
- 2,2,4-trimetilpentano
- n-octano
- Tolueno

A conversão foi obtida por meio de fotocatalise gasosa, quantificada através das concentrações iniciais e finais do COV selecionado após passagem pelo reator anular. É importante salientar, que as concentrações de saída do reator que não foram convertidas em gás carbônico e água não são especificadas, uma vez que o monitor contínuo de hidrocarbonetos contabiliza compostos que contenha carbono, independente da diferença em sua estrutura. A grande vantagem da utilização deste equipamento é a rapidez com que os valores das concentrações são fornecidos, proporcionando maior agilidade na coleta dos dados.

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente próxima a 25° C e não houve grandes variações na temperatura do reator, que variaram entre 55 a 58°C, dependendo dos compostos orgânicos voláteis (COV) a serem convertidos. Estes valores ficavam estáveis após o sistema experimental atingir o estado estacionário e se mantinha até o final dos experimentos.

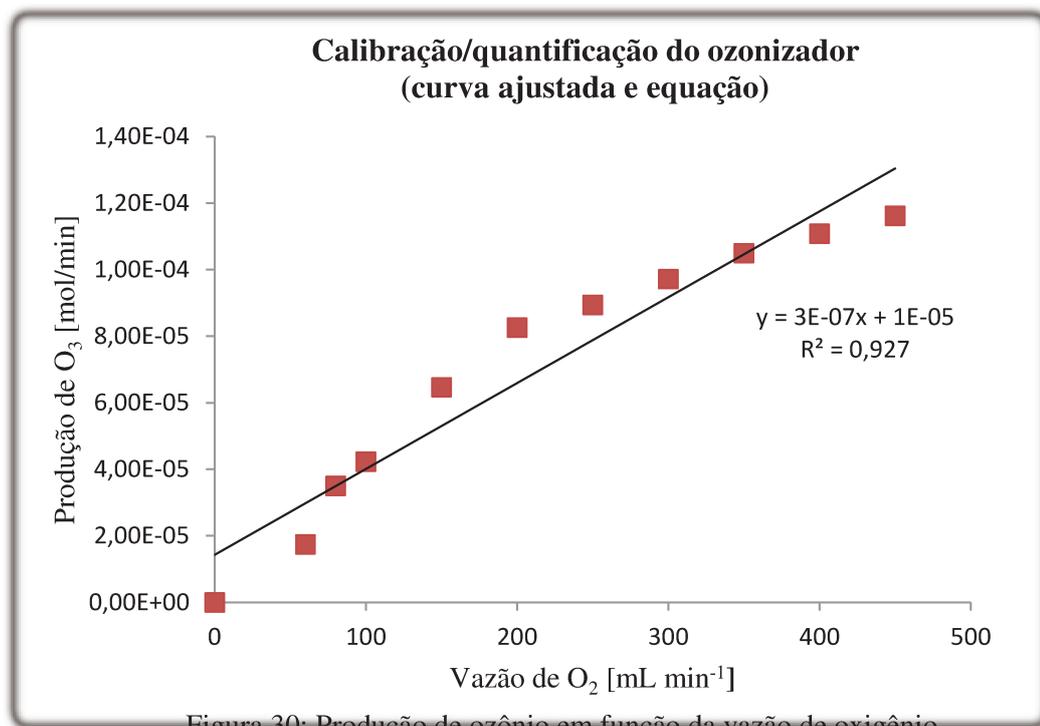
### 4.1 Resultados da calibração/quantificação do ozonizador

Foram realizados diversos testes com vazões diferentes de oxigênio para quantificar a produção de ozônio, possibilitando a construção de uma curva de calibração. A finalidade da realização da curva de calibração de ozônio foi a de identificar se a quantidade

de ozônio gerado era suficiente ou se estava em excesso para a realização dos testes de fotocatalise. Também foi verificada a eficiência do degradador, uma vez que o ozônio em excesso poderia danificar os componentes internos do monitor contínuo de hidrocarbonetos.

Os testes foram realizados pelo processo de borbulhamento e posterior titulação, sendo evidenciada a eficiência na produção de ozônio, pois os resultados variaram entre 92,8 % a 96 %. Desta forma, foi possível verificar que, independente da vazão utilizada, a eficiência obtida pelo sistema seria viável para a realização dos testes de conversão dos COV selecionados.

A Figura 30 mostra os resultados obtidos no teste, que expressa a variação da vazão de oxigênio ( $\text{mL min}^{-1}$ ) em função da quantidade de ozônio gerada. Entre os pontos coletados foi traçada a linha de tendência linear e calculada a sua equação.



## 4.2 Testes de conversão

As medidas de conversão foram obtidas através da passagem dos compostos orgânicos voláteis pelo reator recoberto com o dióxido de titânio, irradiação de luz UV e adição de diferentes concentrações de ozônio gasoso. Nos testes realizados, foram utilizados tempos espaciais fixos e variada apenas a concentração de ozônio no sistema experimental.

Vale salientar, que o primeiro dado coletado para cada tempo espacial não continha a adição de ozônio e a partir desta condição era aumentada a sua concentração de forma gradativa.

Para todos os compostos orgânicos voláteis testados (ciclohexano, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano) houve aumento de conversão com presença de ozônio (independente da concentração utilizada) no sistema experimental.

Para o n-octano, com estrutura linear, obteve-se a maior porcentagem de conversão no processo de fotocatalise, chegando a 97,50 % em presença de ozônio, porém vale ressaltar que a sua conversão já havia sido elevada mesmo sem a sua adição.

A grande vantagem da utilização do ozônio para uso industrial seria a de diminuir o tempo espacial para a conversão dos COV. Entretanto, testes de viabilidade econômica serão necessários para a sua inserção em tais processos.

### **4.3 Ciclohexano**

Durante a realização dos testes de conversão do composto ciclohexano foram monitoradas a temperatura externa do reator e a umidade, que permaneceram em torno de 56°C e 0,37 g H<sub>2</sub>O/g ar seco, respectivamente. Com este composto também foram realizados testes com diferentes frações de umidade, com a finalidade de para verificar a sua influência na conversão em presença de ozônio, sendo os resultados demonstrados e discutidos no item 4.8 deste estudo.

Para cada tempo espacial, a concentração zero de ozônio indica que a fotocatalise ocorreu sem a presença deste oxidante, ou seja, ocorreu somente com utilização de irradiação de luz UV e do fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>) impregnado nas paredes internas do reator.

Os testes de conversão do composto ciclohexano foram realizados com variações do tempo espacial, entre 13,07 a 48,40 segundos, e diferentes concentrações de ozônio. Nos testes realizados sem presença de ozônio, a conversão no menor tempo espacial, tempo de 13,07 segundos, foi de 26,6 % e passou a ser de 35,8 % com sua presença. No maior tempo espacial, tempo de 48,40 segundos, a conversão passou de 80,5 % sem presença de ozônio e atingiu 89,4 % com sua presença no sistema experimental.

Em tempos espaciais menores, o composto ciclohexano apresentou menores conversões quando comparados com os outros compostos testados. Entretanto, para a maioria dos tempos espaciais, foi possível verificar aumento de conversão em presença de ozônio, chegando à diferença média de 9,0 %, quando comparados sem a sua utilização. É provável que o aumento de conversão, ocasionada em presença de ozônio, tenha ocorrido pelo aumento da taxa de formação de radicais oxidantes (oxigênio oxidante e radicais hidroxila) no seio do gás.

A Figura 31 mostra os resultados de conversão do composto ciclohexano em função de diferentes concentrações de ozônio, com tempos espaciais fixos e as linhas de tendência lineares traçadas.

A Figura 32 mostra o eixo  $X/C_{O_3}$  [% / (mmol de  $O_3$ /mol da mistura total)] em função do tempo espacial (s). A razão  $X/C_{O_3}$  foi calculada através da linha de tendência linear dos resultados de cada teste realizado entre a porcentagem de conversão e a fração molar de ozônio na corrente de entrada por mol da mistura total, indicando assim a taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à quantidade de ozônio inserida (mmol de  $O_3$ /mol da mistura total) em função do tempo espacial (s). Com base nestes resultados, foi possível observar que o ozônio possui maior influência no processo de conversão em menores tempos espaciais e o inverso para maiores tempos.

Desta forma, foi evidenciado que o aumento da concentração de ozônio na corrente de entrada, juntamente com o tempo espacial (s), elevou a conversão do composto orgânico testado.

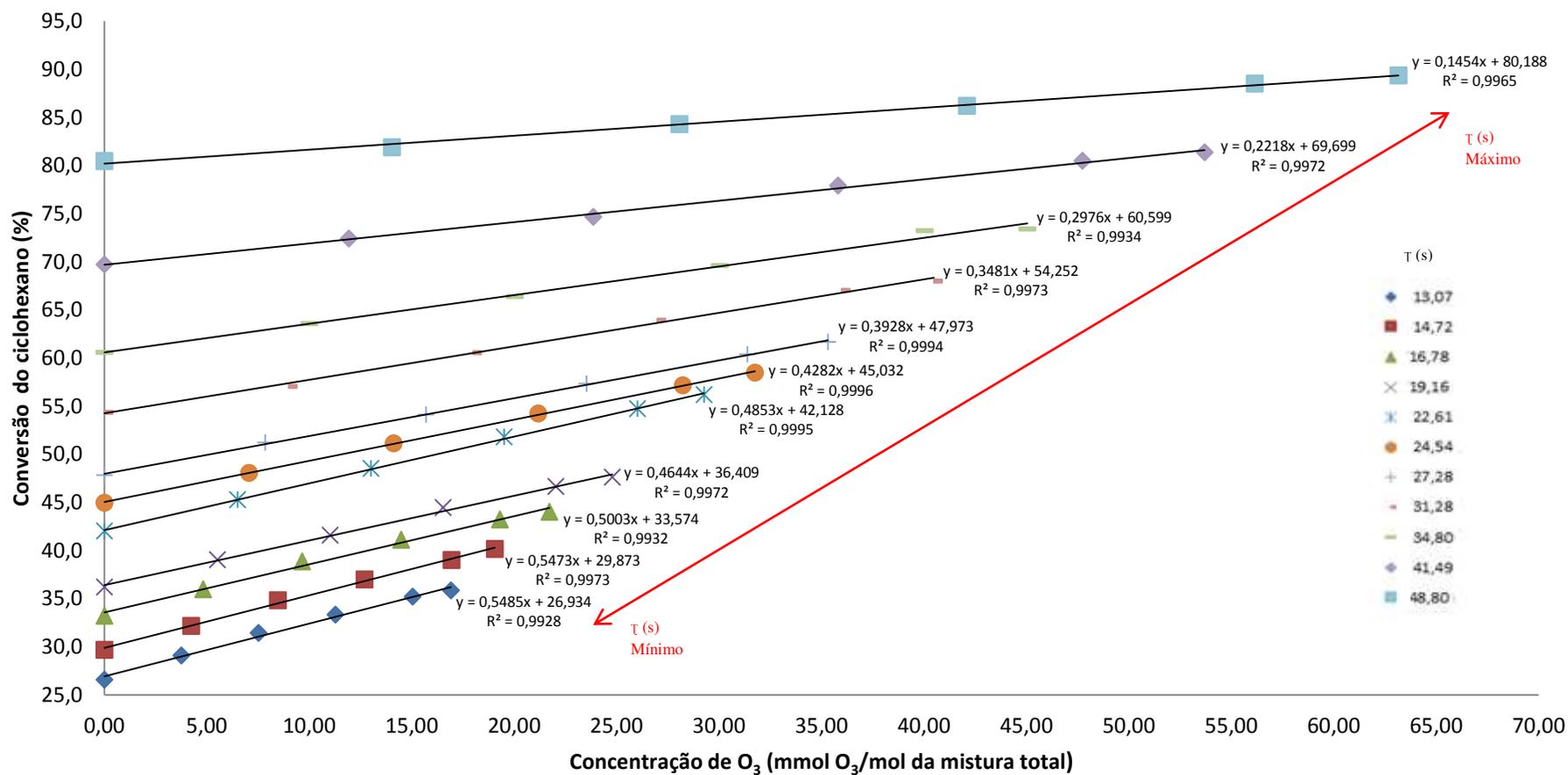


Figura 31: Teste de conversão do ciclohexano com  $TiO_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos

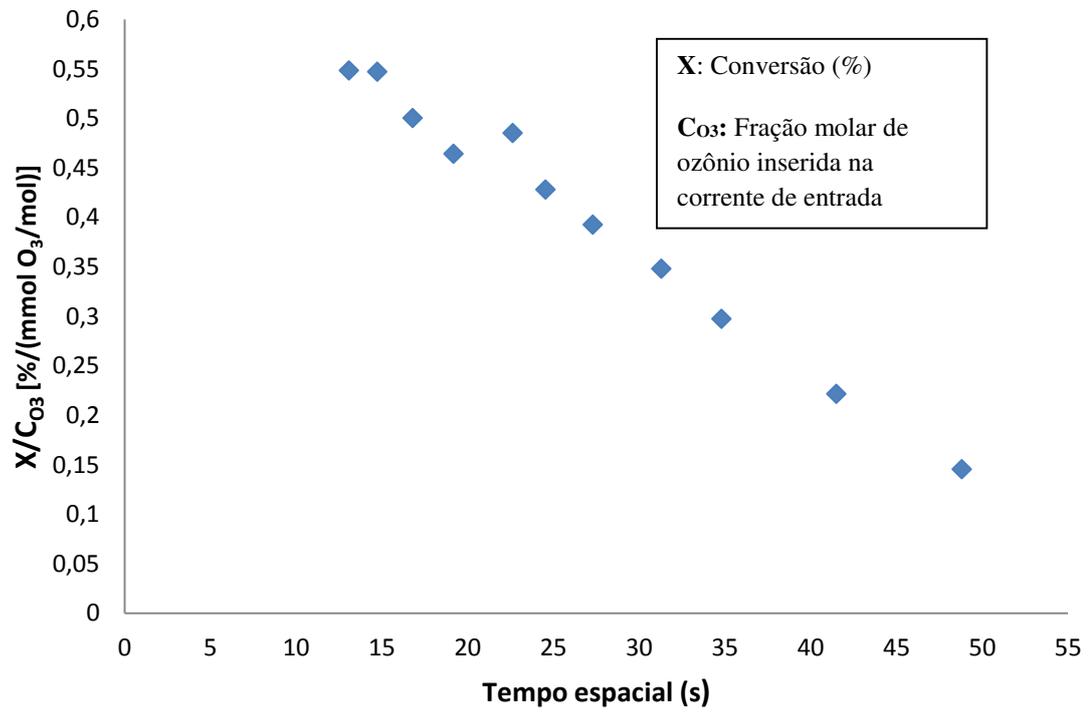


Figura 32: Taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à fração molar de ozônio (mmol O<sub>3</sub>/mol da mistura total) em função do tempo espacial (s) para o composto ciclohexano

#### 4.4 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano)

Durante a realização dos testes com o composto 2,2,4-trimetilpentano, a temperatura externa do reator e a umidade gerada foram de 58°C e aproximadamente 0,37 g H<sub>2</sub>O/g ar seco, respectivamente.

Assim como para o composto ciclohexano, a concentração zero de ozônio (primeiro dado coletado de cada tempo espacial) indica que a fotocatalise ocorreu sem a presença deste oxidante, ou seja, ocorreu somente com a utilização de irradiação de luz UV e do fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>) impregnado nas paredes internas do reator.

Os tempos espaciais estudados para a conversão deste composto variaram entre 12,78 e 48,80 segundos, sendo a conversão obtida sem a presença de ozônio no menor tempo espacial, tempo de 12,78 segundos, foi de 44,40 % e atingiu 53,0 % após a sua adição. No maior tempo espacial estudado, tempo de 42,40 segundos, a conversão sem a presença de ozônio foi de 80,7 % e atingiu 89,1 % após a sua adição.

Para os mesmos tempos espaciais é possível verificar o aumento de conversão em presença de ozônio, chegando à diferença média de 8,5 %, quando comparados sem a sua utilização. É provável que o aumento de conversão ocasionada em presença de ozônio tenha ocorrido pelo aumento da taxa de formação de radicais oxidantes no seio do gás.

Quando comparados os resultados de conversões máximas obtidas para o composto 2,2,4-trimetilpentano, que possui estrutura ramificada, pode-se verificar similaridade aos obtidos pelo composto ciclohexano que possui estrutura cíclica.

Desta forma, foi evidenciado, que o aumento da fração molar de ozônio na corrente de entrada, juntamente com o tempo espacial (s), elevou a porcentagem de conversão do composto orgânico testado.

A Figura 33 mostra os resultados da fotodegradação do composto 2,2,4-trimetilpentano em função de diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos e com as linhas de tendências lineares traçadas.

A Figura 34 mostra a razão  $X/C_{O_3}$  [% / (mmol de O<sub>3</sub>/mol da mistura total)] calculada através da linha de tendência linear dos resultados de cada teste realizado entre a

porcentagem de conversão e a fração molar de ozônio no reator, indicando desta forma a taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à quantidade de ozônio inserida na corrente de entrada (mmol de  $O_3$ /mol da mistura total) em função do tempo espacial. Pode-se verificar, assim como no teste realizado com o composto ciclohexano, que a conversão para cada mmol de ozônio/mol da mistura total é mais eficaz em menores tempos espaciais.

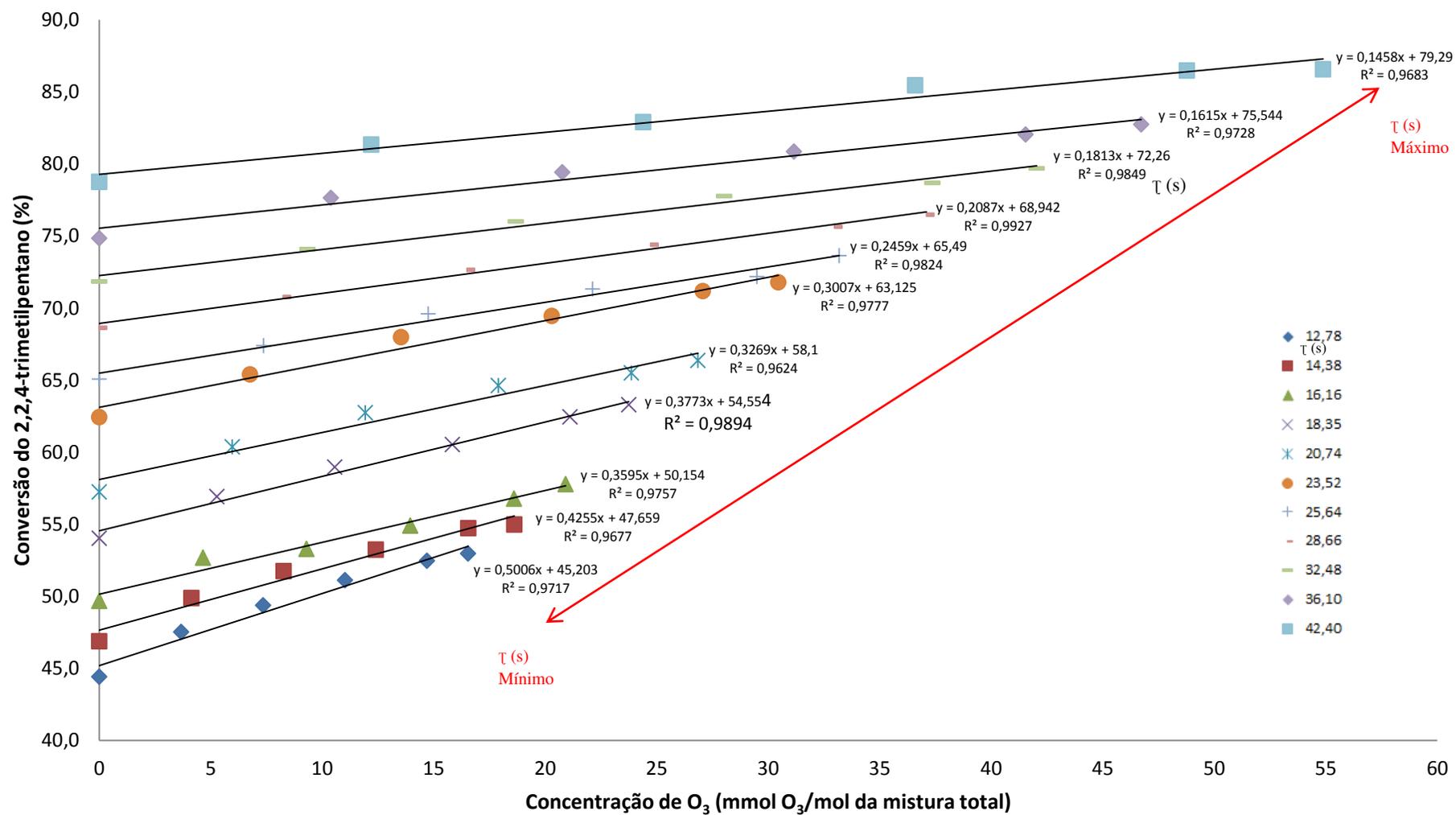


Figura 33: Teste de conversão do 2,2,4-trimetilpentano com  $TiO_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos

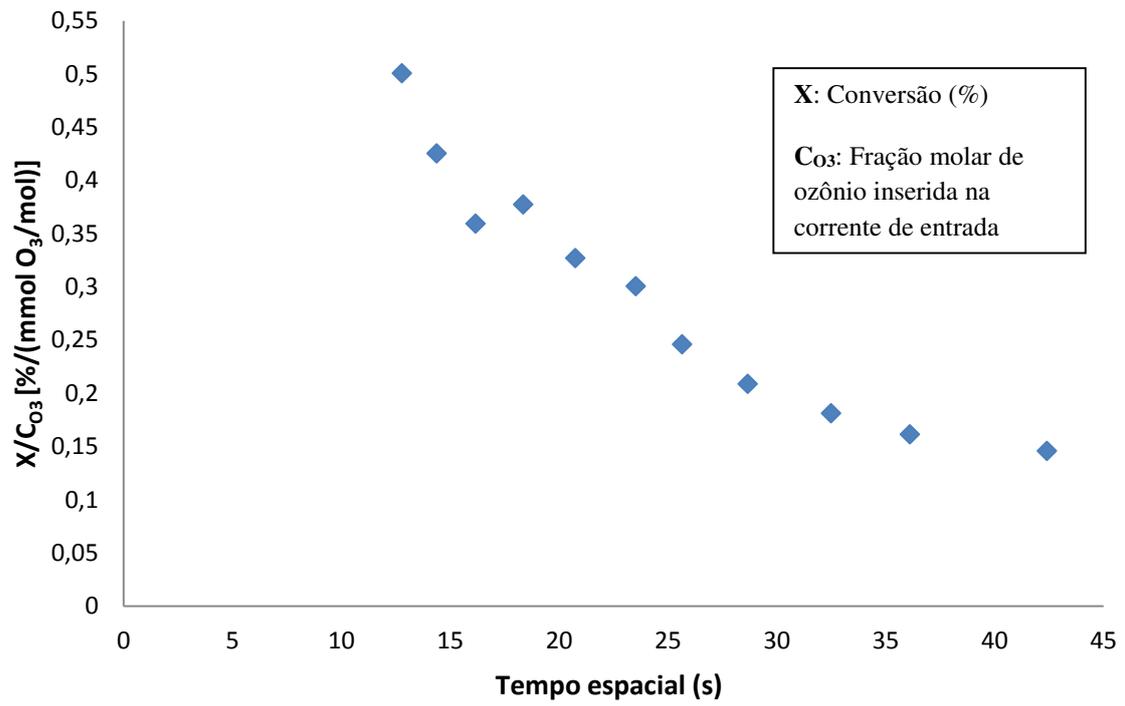


Figura 34: Taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à fração molar de ozônio (mmol  $O_3$ /mol da mistura total) em função do tempo espacial (s) para o composto 2,2,4-trimetilpentano

## 4.5 n-octano

A temperatura externa do reator e a umidade gerada no sistema durante a realização dos testes com o composto n-octano foram de 57°C e aproximadamente de 0,37 g H<sub>2</sub>O/g ar seco, respectivamente. Em todos os trabalhos de oxidação fotocatalítica de COV realizados pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais no Departamento de Engenharia de Processos (DEPro) há experimentos que estudam a conversão do n-octano através de diferentes técnicas, sendo elevados os resultados de conversão dos mesmos. Desta forma, optou-se por estudar a influência do ozônio no processo de conversão deste composto, de forma a verificar o possível aumento de suas conversões. Outro motivo pela sua escolha foi o fato deste composto ser isômero de cadeia do 2,2,4-trimetilpentano, sendo possível a comparação das conversões em função das diferenças de suas cadeias carbônicas, linear e ramificada, respectivamente.

Os tempos espaciais estudados nos testes com o composto n-octano foram praticamente os mesmos estudados para todos os outros compostos selecionados, variando entre 10,59 a 44,35 segundos. O primeiro dado coletado para cada tempo espacial não continha a presença de ozônio no sistema e indica que a fotocatalise ocorreu por meio da irradiação da luz ultravioleta e do fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>).

O experimento realizado com o tempo espacial de 31,28 segundos apresentou conversão de 92,8 % sem a presença de ozônio e atingiu 95,8 % após a sua adição. Com tempo espacial pouco maior, tempo de 34,80 segundos, a conversão atingida sem a presença de ozônio foi de 94,2% e em sua presença, em concentração de 45,05 mmol de O<sub>3</sub>/mol, passou a ser de 97,2 %.

O composto n-octano apresentou maiores conversões quando comparados com os outros compostos selecionados, pois a sua conversão é maior em menores tempos espaciais. Em geral, sugere-se que a sua conversão ocorreu de forma mais eficaz devido a sua estrutura linear, que facilita a sua oxidação, gerando gás carbônico e água.

Nos experimentos realizados com a adição de diferentes concentrações de ozônio no sistema experimental é possível observar menor diferença de conversões quando comparados com os compostos ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano (diferença de conversão após a adição de ozônio). No maior tempo espacial estudado, tempo de 44,35 segundos, a

diferença de conversão em presença de ozônio foi de 3,2 % e no menor tempo, tempo de 10,59 segundos, foi de 5,3 %. Sugere-se que o menor aumento de conversão ocorreu pelo fato da conversão deste composto ser bastante elevado logo no início do experimento, mesmo sem a presença de ozônio no sistema.

Com relação aos maiores tempos espaciais estudados, foi possível verificar que as conversões obtidas a partir de 34,80 segundos não aumentaram de forma significativa a conversão do COV, pois as variações nos tempos espaciais de 34,80 e 44,35 segundos, apresentaram conversões de 97,2 % e 97,5 %, respectivamente.

Os resultados expressos por meio dos dados  $X/C_{O_3}$  [% / (mmol  $O_3$ /mol da mistura total)] em função do tempo espacial (s) evidenciam que o ozônio é mais eficaz em menores tempos espaciais e apresentou menor diferença de conversão para cada mmol de ozônio/mol da mistura total, quando comparado com o composto cíclico (ciclohexano) e ramificado (2,2,4-trimetilpentano).

A Figura 35 mostra os resultados da conversão do composto n-octano em função da utilização de diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos e as linhas de tendências lineares traçadas. Já a Figura 36 mostra a razão  $X/C_{O_3}$  [% / (mmol  $O_3$ /mol da mistura total)] em função do tempo espacial (s).

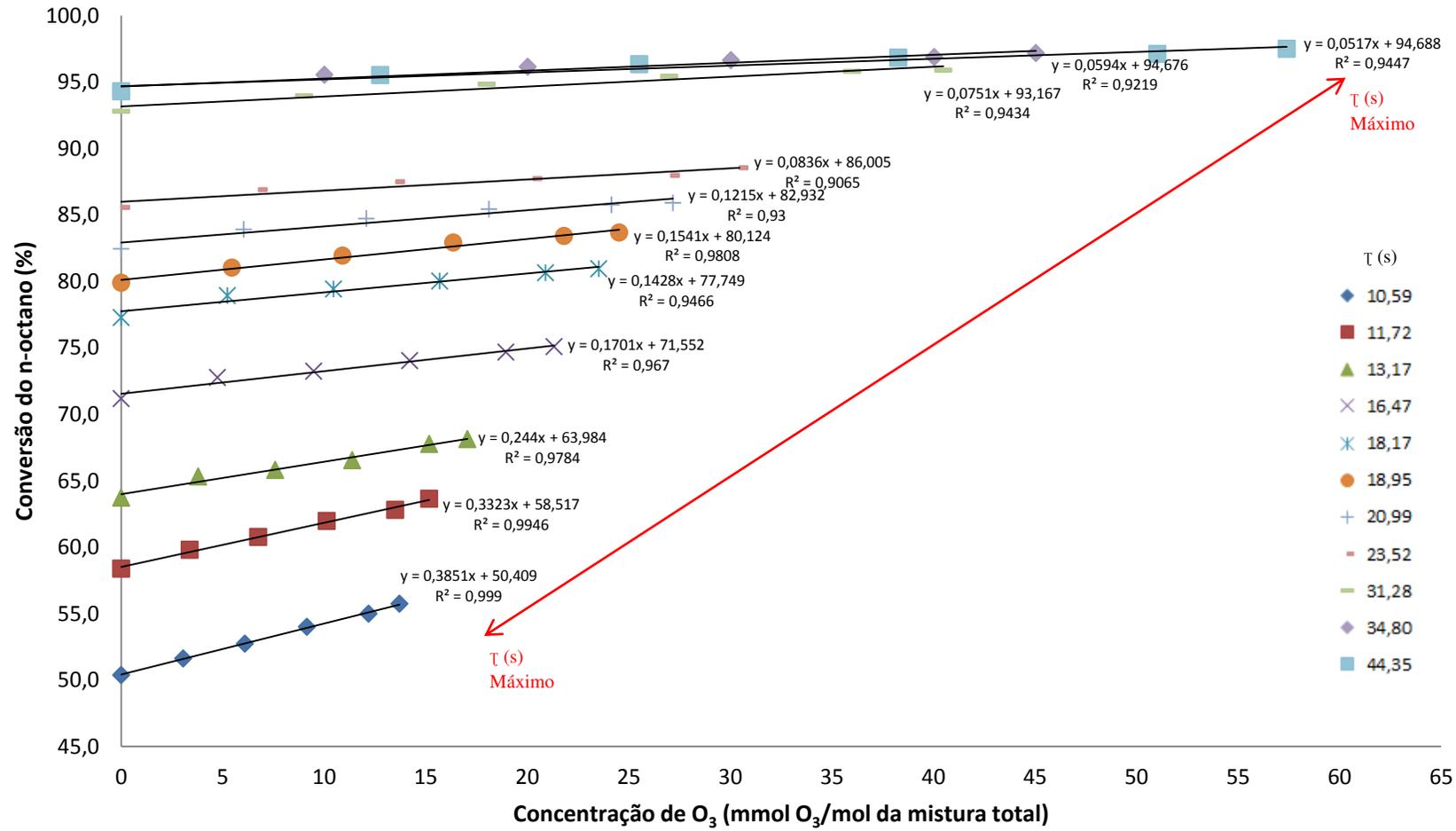


Figura 35: Teste de conversão do n-octano com TiO<sub>2</sub>, UV e diferentes concentrações de ozônio com tempos espaciais fixos

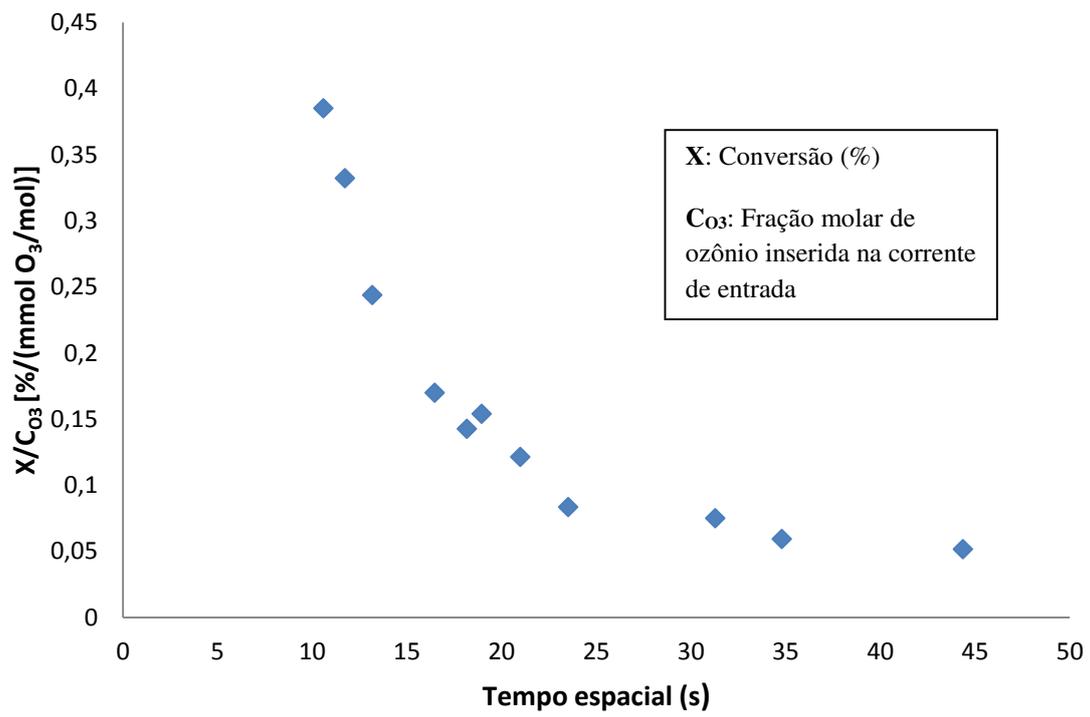


Figura 36: Taxa da variação da conversão obtida (%) em relação à fração molar de ozônio (mmol  $O_3$ /mol da mistura total) em função do tempo espacial (s) para o composto n-octano

## 4.6 Comparação dos resultados entre os COV estudados

Neste trabalho foram estudadas reações de oxidação por meio de fotocatalise em fase gasosa de três diferentes compostos orgânicos voláteis, selecionados por diferença em suas cadeias carbônicas, sendo estes: ciclohexano (cadeia cíclica), 2,2,4-trimetilpentano (cadeia ramificada) e n-octano (cadeia linear).

A partir da comparação dos resultados pode-se perceber que o composto n-octano apresentou maior diferença de conversão sem a presença de ozônio, quando comparado com os demais compostos. Após a sua inserção ao sistema experimental, por meio de diferentes frações, foi observado acréscimo de conversão, porém em menores proporções se comparado com os compostos ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano. Dentro deste contexto, sugere-se que o aumento de frações de ozônio aumentou a taxa de absorção da luz ultravioleta em fase gasosa, diminuindo a incidência na superfície revestida com  $\text{TiO}_2$  nos testes realizados.

Para analisar de forma comparativa os resultados experimentais dos três compostos estudados foram elaborados três gráficos diferentes, que possibilitaram analisar as conversões obtidas em função dos tempos espaciais ou por meio de diferentes frações de ozônio na corrente de entrada, como podem ser visualizados por meio das Figuras 37, 38 e 39.

A Figura 37 mostra o gráfico de conversão (%) dos três compostos estudados em função de diferentes concentrações de ozônio utilizadas ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$  da mistura total). Nesta figura foram selecionados os maiores tempos espaciais fixos (s) para cada COV estudado, sendo possível verificar que o composto n-octano apresentou maior conversão quando comparados com os demais compostos (ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano), que apresentaram conversões iniciais e finais próximas, porém com maiores ganhos de conversão em presença de ozônio.

A Figura 38 mostra a conversão (%) obtida dos três compostos em função de todos os tempos espaciais (s) estudados. Em cada dado coletado foi utilizado uma concentração diferente de ozônio ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$  da mistura total) que foi especificada em cada um dos dados coletados.

A Figura 39 mostra o eixo  $X/\text{CO}_3$  [% / ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$  da mistura total)] calculado por meio da linha de tendência linear através da conversão (%) obtida pela fração de ozônio utilizada ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$  da mistura total) no reator em função do tempo espacial (s) para todos

os COV testados. Desta forma foi possível evidenciar, que o ozônio possui maior influência no processo de conversão em menores tempos espaciais para todos os compostos estudados, porém com conversões em relação à quantidade de ozônio diferentes entre os mesmos. Sugere-se, por meio dos resultados que, quanto mais difícil a degradação do composto devido à sua estrutura, melhor será a sua conversão (mineralização) em presença de ozônio. Dentre estes compostos, o ciclohexano apresentou a melhor taxa de variação de conversão obtida (%) em relação à fração de ozônio utilizada em praticamente todos os tempos espaciais (s), seguido do composto 2,2,4-trimetilpentano.

Desta forma, a partir dos resultados, foi possível observar o aumento da taxa de conversão em presença de ozônio no sistema experimental ocorreu para todos os compostos estudados.

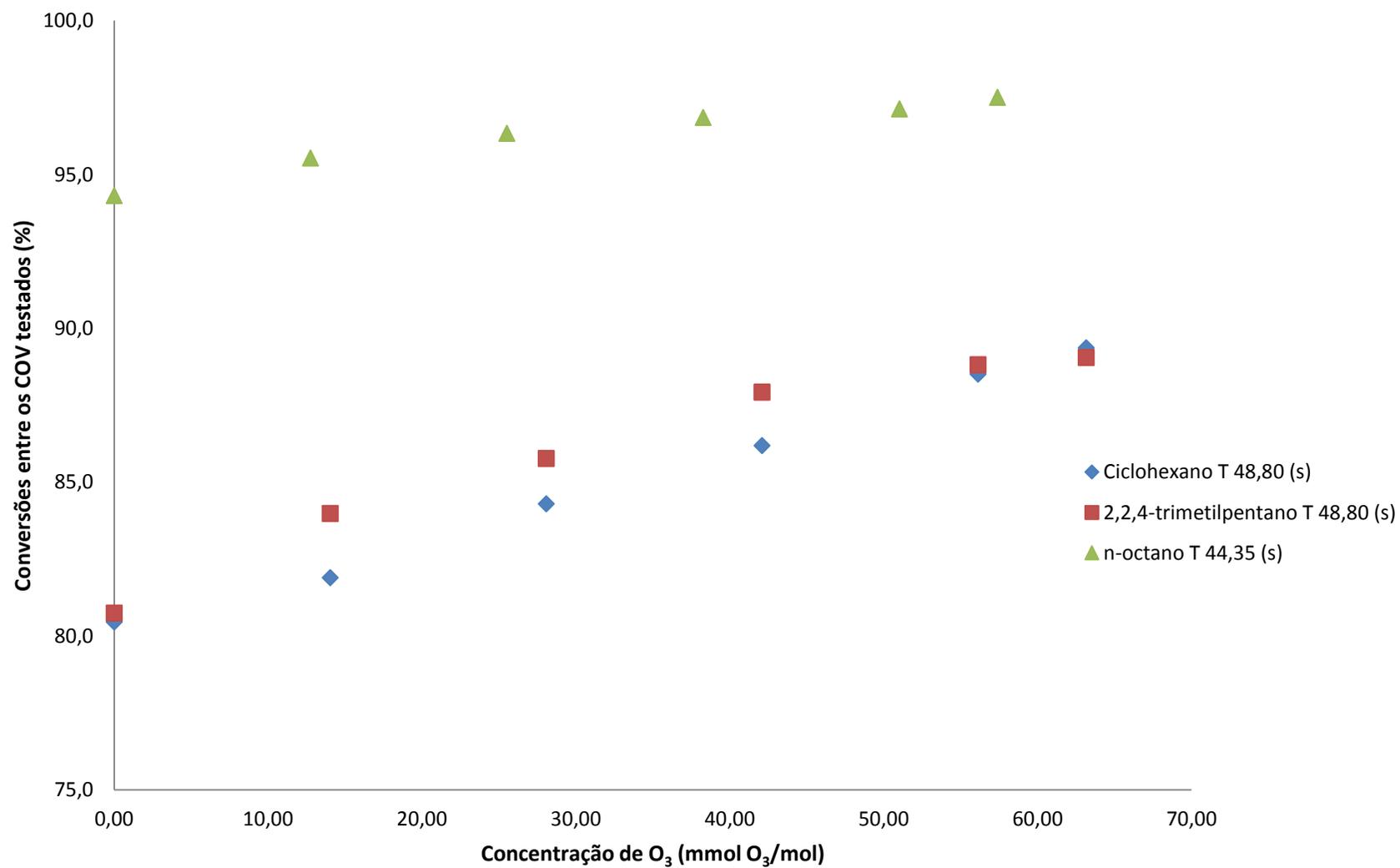


Figura 37: Comparações das conversões obtidas dos COV testados com  $TiO_2$ , luz UV e diferentes concentrações de ozônio

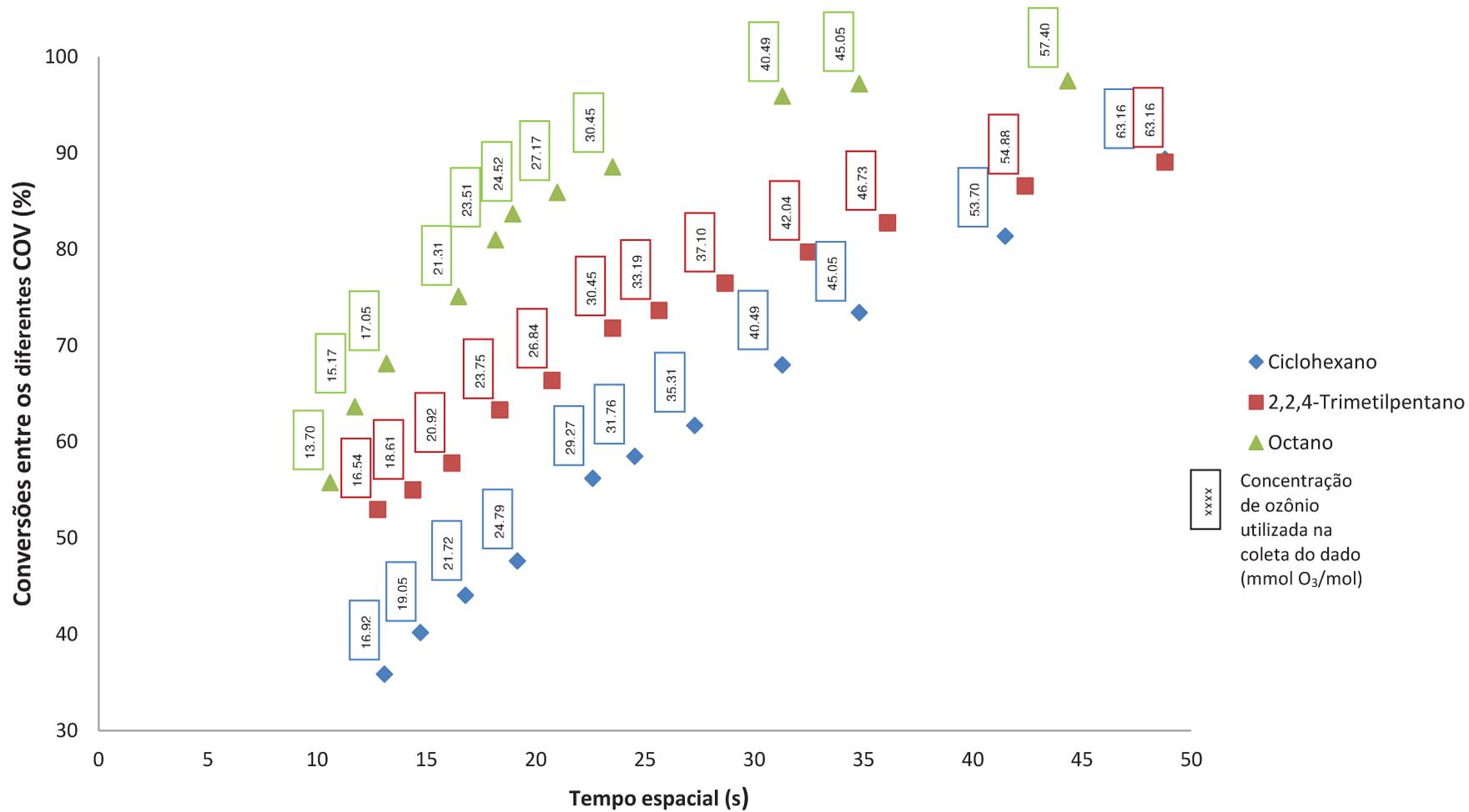


Figura 38: Conversões máximas obtidas entre os COV testados com TiO<sub>2</sub>, luz UV e diferentes concentrações de ozônio

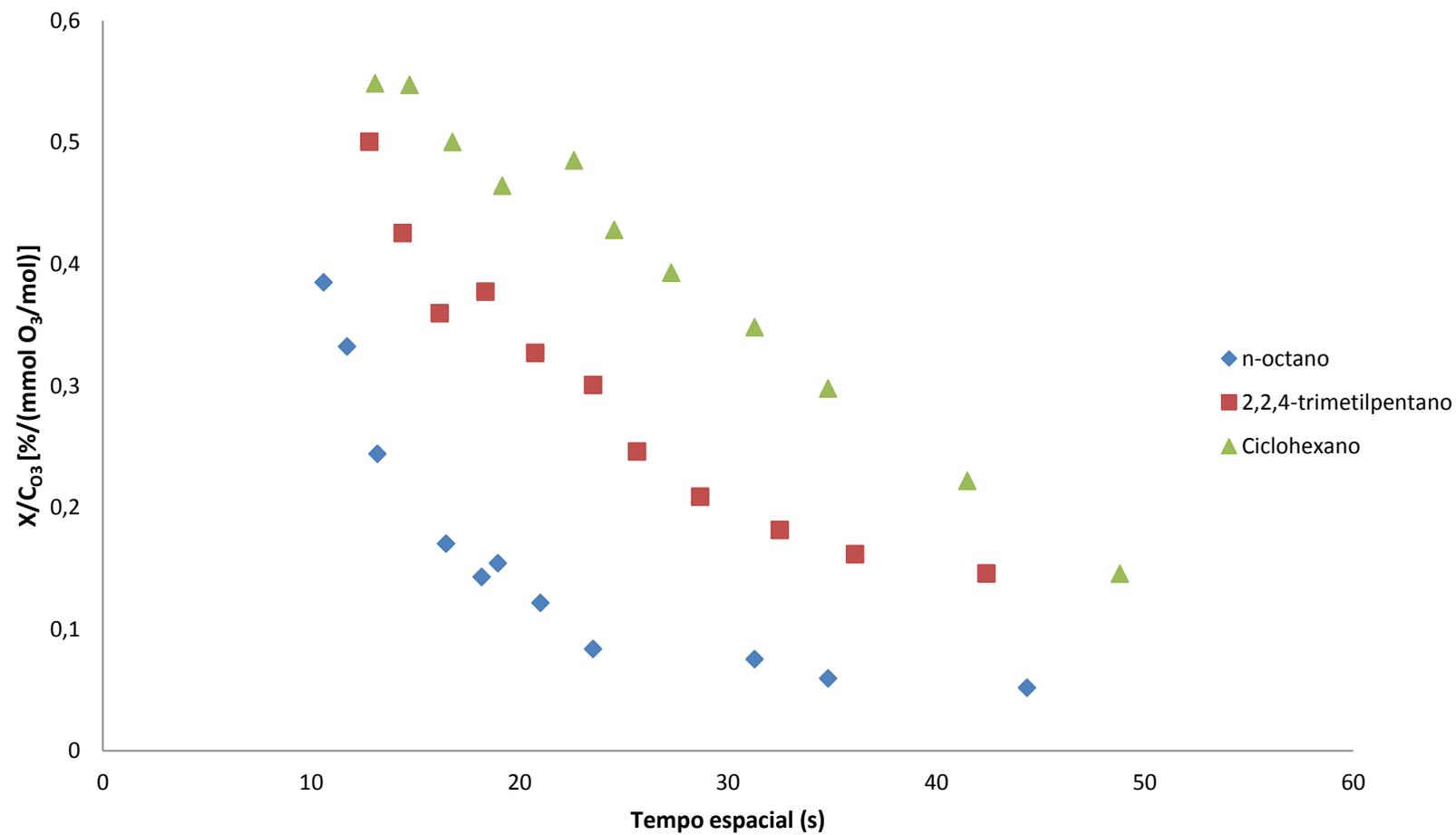


Figura 39: Taxas das variações das conversões obtidas (%) em relação à fração molar de ozônio (mmol O<sub>3</sub>/mol da mistura total) em função do tempo espacial (s) para todos os compostos estudados

As Figuras 40 a 42 mostram a redução do tempo espacial em função da conversão obtida para cada composto orgânico volátil estudado (ciclohexano, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano). A redução foi baseada na comparação das conversões máximas obtidas sem presença de ozônio ao sistema experimental com as conversões próximas após a sua inserção.

Em todos os testes foi observada, de forma significativa, a redução do tempo espacial em presença de uma determinada fração de ozônio (mmol O<sub>3</sub>/mol da mistura total), sendo esta indicada acima de cada ponto registrado.

A maior redução do tempo espacial com presença de ozônio ocorreu para o composto 2,2,4-trimetilpentano, chegando à aproximadamente 12,70 segundos, seguido pelos compostos ciclohexano e n-octano, com redução de aproximadamente 7,31 e 3,52 segundos, respectivamente.

A redução do tempo espacial em larga escala, ou seja, em processos industriais, fará com que haja menor consumo de energia, uma vez que o COV levará menos tempo para ser convertido (mineralizado).

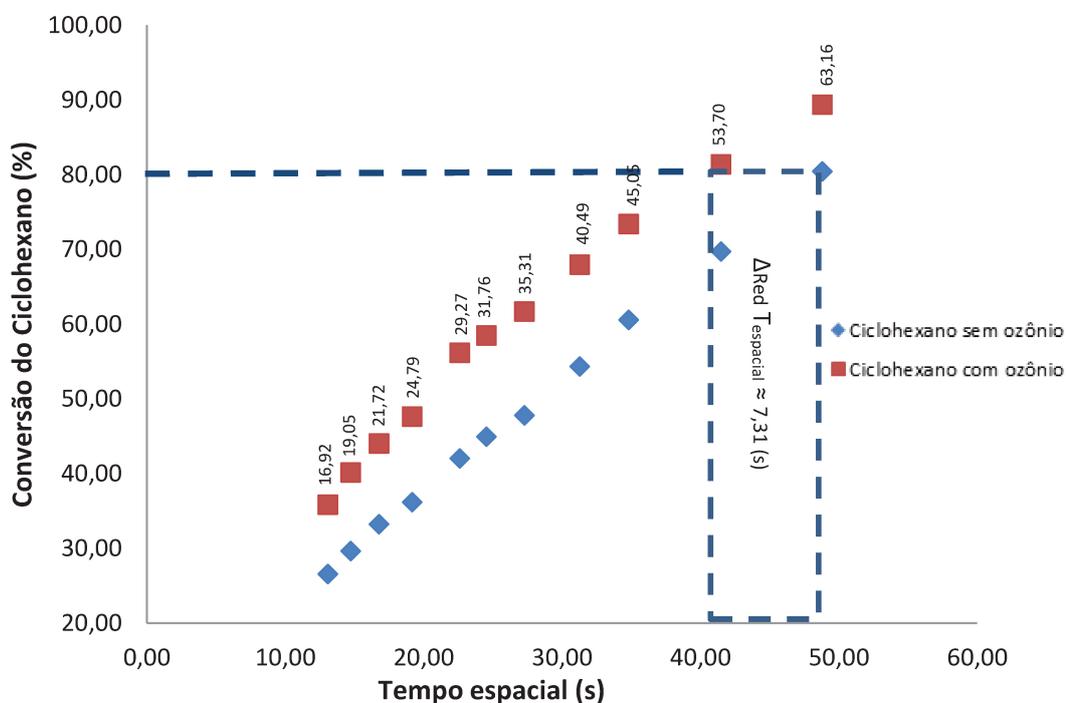


Figura 40: Comparação entre as conversões do ciclohexano com e sem a presença de ozônio, TiO<sub>2</sub> e luz UV em função do tempo espacial

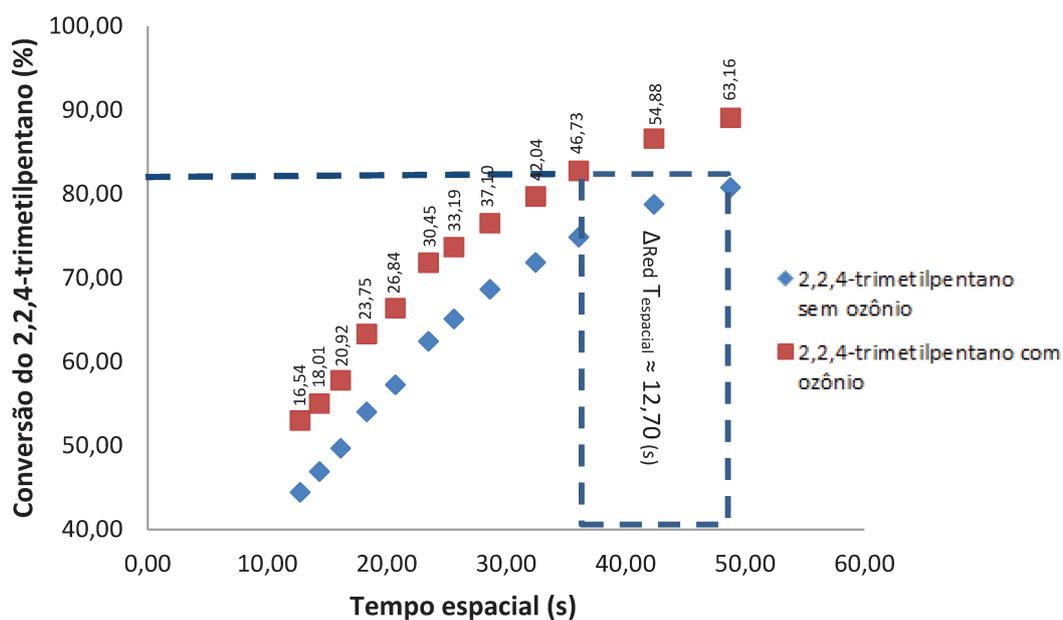


Figura 41: Comparação entre as conversões do 2,2,4-trimetilpentano com e sem a presença de ozônio,  $\text{TiO}_2$  e luz UV em função do tempo espacial

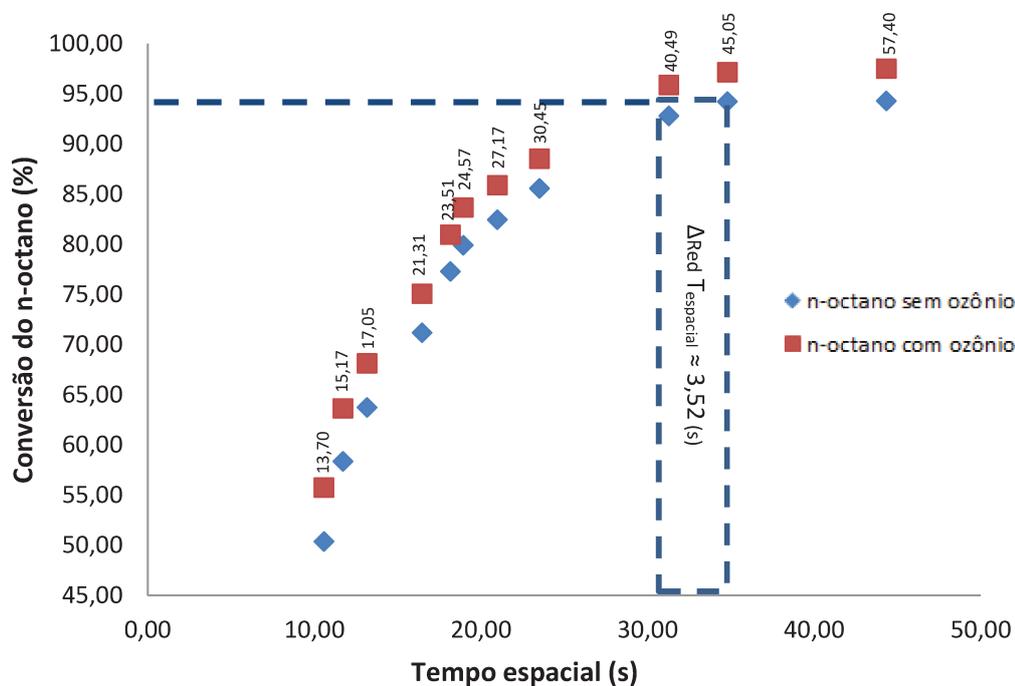


Figura 42: Comparação entre as conversões do n-octano com e sem a presença de ozônio,  $\text{TiO}_2$  e luz UV em função do tempo espacial

#### **4.7 Ensaio de desativação catalítica de composto aromático em presença de ozônio (tolueno)**

O composto orgânico volátil escolhido para a realização do ensaio preliminar de desativação catalítica foi o tolueno, por este ser um composto aromático. O objetivo deste ensaio foi o de verificar a influência do ozônio no processo de conversão, pois na literatura é verificada a desativação catalítica de forma muito rápida para estes tipos de compostos (ROCHETTO, 2012; ALBERICI, 1996, ZHONGA et al., 2009).

O ensaio de fotodegradação foi realizado com  $\text{TiO}_2$ , irradiação de luz UV e adição de ozônio no sistema experimental. A umidade relativa e a temperatura externa do reator durante a realização deste ensaio foi de 0,37 g  $\text{H}_2\text{O}$ /g ar seco e  $57^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Ao início do experimento foram ligados o equipamento gerador de ozônio e o borbulhador de umidade por aproximadamente 30 minutos, com a finalidade de que fossem geradas grandes quantidades de radicais hidroxila. Após este período, o composto aromático (tolueno) foi inserido ao sistema experimental com concentração de 32,22 mmol  $\text{O}_3$ /mol da mistura total.

Após a fase transiente, de aproximadamente 4 minutos, a conversão manteve-se em torno de 40 % por aproximadamente 235 minutos, numa condição próxima ao estado estacionário, quando foi cessada a injeção de ozônio. A partir daí, a conversão reduziu-se a valores próximos de 10 %. Estes resultados sugerem que a presença de ozônio é um fator importante para a oxidação do tolueno e para impedir ou atenuar o processo de desativação catalítica.

Ao final do ensaio foi aberto o reator e observado o aparecimento de uma coloração levemente amarelada na superfície do catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) que foi utilizado no recobrimento interno do reator, assim como observado nos estudos de ROCHETTO (2012), ALBERICI (1996) e ZHONGA et. al. (2009). ROCHETTO (2012) sugere que o aparecimento da coloração amarela ocorreu devido à formação de possíveis espécies intermediárias, que competem com os radicais hidroxila e causam bloqueio dos sítios ativos, interrompendo a conversão do composto testado. É possível que a conversão de 40 %, ocorrida na condição próxima ao estado estacionário, tenha sido ocasionada pela presença do ozônio ao sistema,

uma vez que o catalisador apresentou coloração levemente amarelada e provavelmente já estava desativado.

Vale salientar, que em nenhum dos COV testados (ciclohexano, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano) tal fenômeno foi observado e a tentativa de regenerar o catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) com irradiação de luz UV e ar puro ou inserção de peróxido de hidrogênio, após o teste com o composto aromático não foi realizada, pois todos os ensaios já haviam sido finalizados.

Desta forma, foi possível verificar que a presença de ozônio no processo de fotocatalise é um indicativo de uma técnica promissora para melhorar o desempenho fotocatalítico de compostos aromáticos e o início de uma nova linha de trabalho.

A Figura 43 mostra os resultados da degradação catalítica em presença do composto aromático tolueno com  $\text{TiO}_2$ , irradiação de luz ultravioleta e concentração fixa de ozônio (32,22 mmol/mol da mistura total).

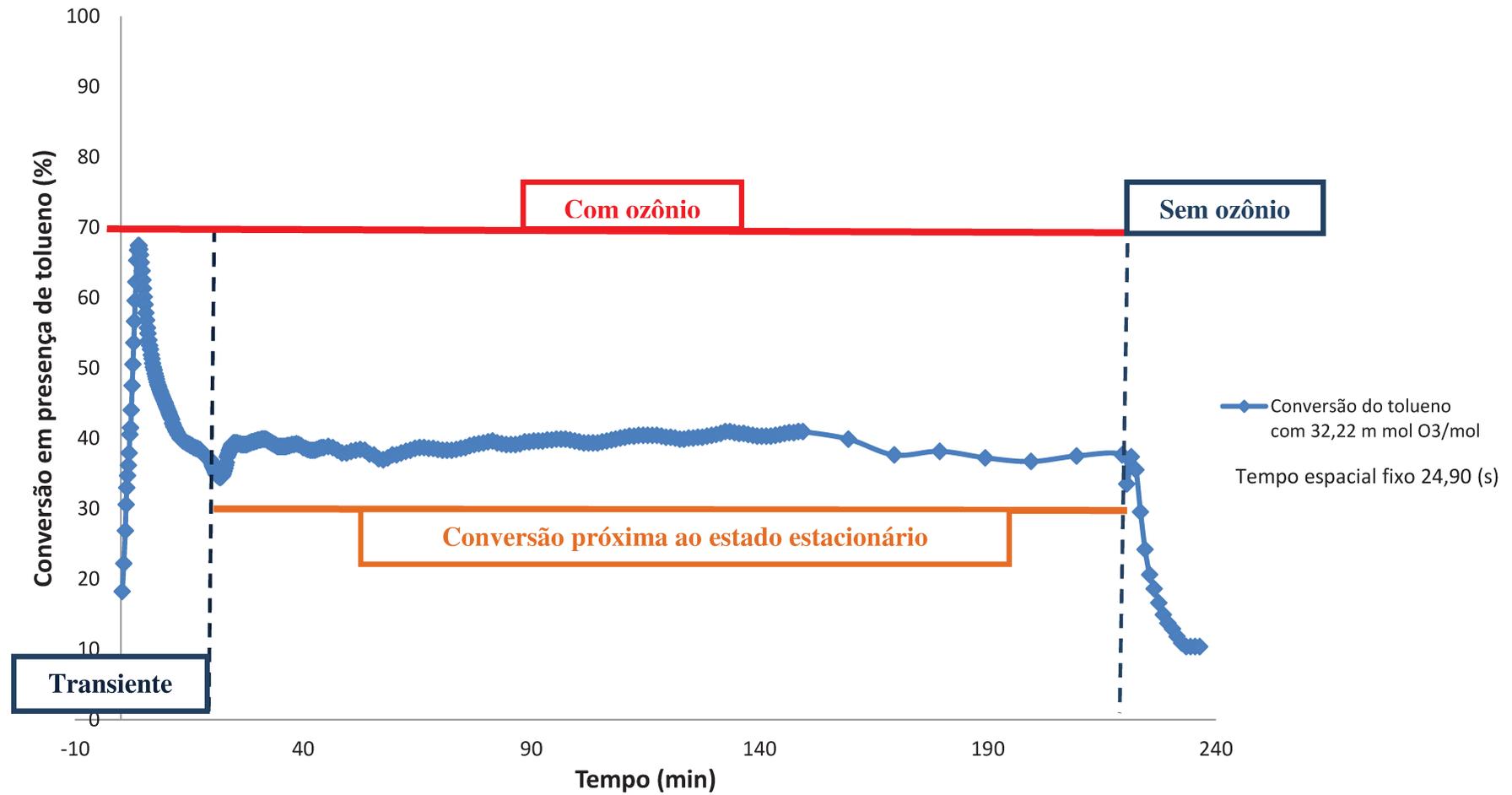


Figura 43: Desativação catalítica em presença de tolueno com TiO<sub>2</sub>, UV, concentração de ozônio e tempo espacial fixos

#### **4.8 Influência da umidade no processo de conversão do ciclohexano com a inserção de diferentes concentrações de ozônio**

Os testes de conversões realizados para verificar a influência da umidade por meio de diferentes frações de água em presença de ozônio foram realizados com o composto orgânico ciclohexano, por meio de um fluxo de borbulhamento de água (vapor d'água).

No teste realizado, a fotocatalise em fase gasosa ocorreu com  $\text{TiO}_2$ , irradiação de luz UV, adição do ozônio e utilização de três diferentes vazões de água, sendo estas  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e  $200 \text{ mL min}^{-1}$ . A escolha das vazões de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e  $200 \text{ mL min}^{-1}$  ocorreu pelo fato dos experimentos para a conversão dos COV serem sido realizados com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de água. Para que esta vazão se mantivesse, o bulbo que continha água era mantida no mesmo nível durante toda a realização dos experimentos.

A aferição e os cálculos da porcentagem da fração de umidade foram realizados conforme o procedimento do item 3.11 deste estudo. As diferentes frações de água geraram umidades mínima, intermediária e máxima, sendo estas  $0,33 \text{ g H}_2\text{O/g ar seco}$ ,  $0,36 \text{ g H}_2\text{O/g ar seco}$  e  $0,40 \text{ g H}_2\text{O/g ar seco}$ , respectivamente.

Os resultados obtidos na conversão do ciclohexano com as diferenças nas frações de umidade e adição de ozônio foram muito próximos em todos os testes realizados e não representou mudança em sua conversão. As pequenas variações de conversão provavelmente ocorreram devido ao tempo espacial de cada teste ser diferente, fator que pode impactar diretamente nos resultados obtidos. Desta forma, conclui-se que para a faixa de 50 a 200  $\text{ml min}^{-1}$  de fluxo de borbulhamento de água não apresentou influência na conversão da reação.

A Figura 44 mostra os resultados de conversões do ciclohexano através de fotocatalise heterogênea em fase gasosa com  $\text{TiO}_2$ , irradiação de luz UV e diferentes concentrações de ozônio, sendo a umidade e os tempos espaciais mantidos fixos.

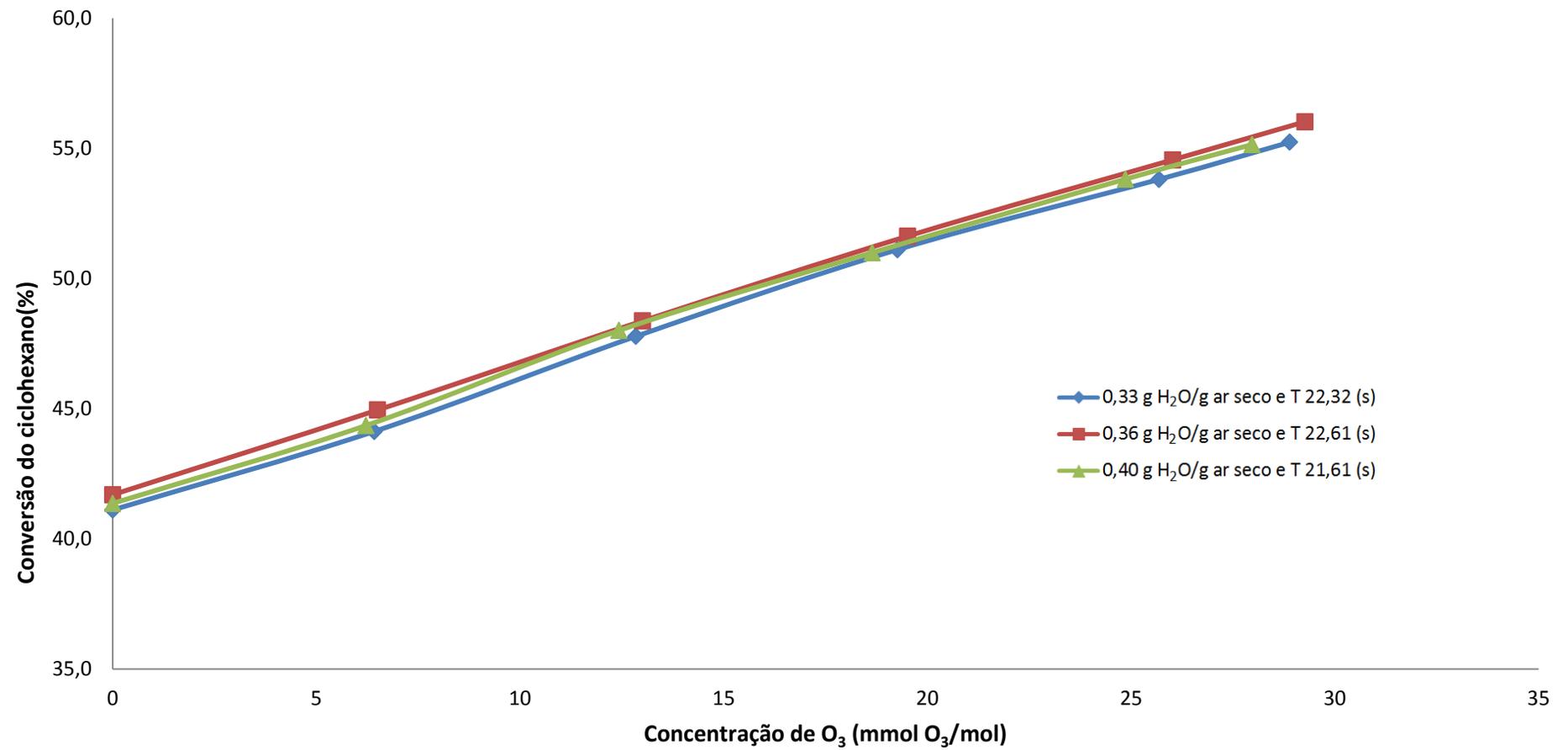


Figura 44: Conversão do ciclohexano através de fotocatalise com TiO<sub>2</sub>, irradiação de luz UV e diferentes concentrações de ozônio (mmol O<sub>3</sub>/mol da mistura total) com tempo espacial(s) e umidades fixos

## 5 CONCLUSÃO

O sistema experimental apresentou melhoria em seu funcionamento, pois foram instalados componentes que proporcionaram a obtenção de resultados mais precisos. A instalação de rotâmetros de alta precisão e de algumas válvulas reguladoras de pressão para aferição das concentrações de entrada e saída do reator facilitou a coleta dos dados, uma vez que não foi mais preciso fazer a troca de conexões. Ao sistema experimental foram acoplados um ozonizador (gerador de ozônio) e um degradador de ozônio que são componentes fundamentais e necessários para a realização deste trabalho.

A influência da concentração de ozônio no processo de conversão dos compostos orgânicos voláteis testados (ciclohexano, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano) por meio de fotocatalise em fase gasosa foi bastante eficaz, pois melhorou de forma considerável as suas conversões quando comparados aos testes realizados sem a sua adição, chegando a aumentar a conversão em até 9 %. Estes resultados foram obtidos por meio da variação de diferentes concentrações de ozônio e tempos espaciais fixos.

Em larga escala (processos industriais), o uso de ozônio no processo de oxidação, provavelmente possibilitará a redução do tempo espacial no processo de conversão de compostos orgânicos voláteis, conforme resultados obtidos nos experimentos realizados. Estes resultados são evidenciados quando são comparadas as conversões máximas obtidas sem a adição de ozônio com as conversões próximas após a sua inserção. Além da redução do tempo espacial, haverá menor consumo de energia, uma vez que o COV levará menos tempo para ser mineralizado.

O n-octano foi o composto que obteve o melhor resultado de conversão chegando a 97,5 % após a adição de ozônio ao sistema experimental em tempo espacial de 44,35 segundos. Neste mesmo tempo espacial, a conversão sem a sua adição foi de 94,3 %. Apesar da conversão do n-octano ser elevada, este composto apresentou menor diferença de conversão após a adição de ozônio no sistema experimental. Para os demais compostos testados, ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano, houve maior aumento da conversão após a adição de ozônio, mas as suas conversões finais foram pouco inferiores aos obtidos pelo n-octano, levando-se em consideração o tempo espacial e a concentração de ozônio utilizadas em todos os ensaios.

Os dados coletados e expressos graficamente por meio das linhas de tendências lineares, gerados por meio dos resultados entre a porcentagem de conversão e a concentração de ozônio ( $\text{mmol O}_3/\text{mol}$  da mistura total) (eixo  $X/\text{CO}_3$ ), foram analisados em função do tempo espacial (s). Desta forma, foi evidenciado que todos os COV testados apresentaram melhores conversões em tempos espaciais menores para cada  $\text{mmol O}_3/\text{mol}$  da mistura total utilizado. Dentre os compostos, os mais difíceis de serem convertidos obtiveram melhores resultados em presença de ozônio. Desta forma, o ciclohexano apresentou a maior conversão, em praticamente todos os tempos espaciais, seguido dos compostos 2,2,4-trimetilpentano e n-octano.

A influência da umidade foi realizada com o composto orgânico ciclohexano em experimentos com inserção de maior borbulhamento de água ao sistema experimental. As frações de umidade obtidas neste sistema variaram entre  $0,33 \text{ g H}_2\text{O/g}$  ar seco a  $0,40 \text{ g H}_2\text{O/g}$  ar seco e em nenhuma delas houve uma diferença significativa na conversão do composto testado, uma vez que seus resultados foram muito próximos. Desta forma, conclui-se que para as frações de umidade estudadas, por meio de fluxo de borbulhamento de água não houve influência na conversão da reação.

O ensaio experimental com o composto aromático tolueno foi realizado com a finalidade de verificar o seu comportamento com adição de ozônio ao sistema, uma vez que na literatura os testes realizados sem a sua adição causava de forma muito rápida a desativação catalítica do catalisador. A conversão obtida na fotodegradação do tolueno com  $\text{TiO}_2$ , luz UV e ozônio, após a fase transiente de aproximadamente 04 minutos, manteve-se em torno de 40 % por aproximadamente 235 minutos, numa condição próxima ao estado estacionário, quando foi cessada a adição de ozônio. A partir deste momento, a conversão reduziu-se a valores próximos de 10 %. Sugere-se que a conversão de 40 % do composto testado, durante o período de 235 minutos, ocorreu devido à presença da concentração de ozônio, que aumentou à geração de radicais hidroxila. Estes resultados sugerem que a presença de ozônio é um fator importante para a oxidação do tolueno e para impedir ou atenuar o processo de desativação catalítica.

É importante salientar, que o processo de conversão apresentou-se estável em todos os experimentos, pois não houve perda da eficiência fotocatalítica do reator impregnado com  $\text{TiO}_2$ .

Após as análises dos ensaios realizados, conclui-se que a adição de concentrações diferentes de ozônio ao sistema experimental por meio de fotocatalise em fase gasosa, juntamente com  $\text{TiO}_2$  e irradiação de luz UV melhorou a conversão dos compostos orgânicos testados, sendo uma alternativa à ser explorado para o seu tratamento.

## 6 SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Sugere-se para os próximos estudos:

- Testar a influência das luzes de xenônio ( $\lambda$  280 – 800 nm), negra ( $\lambda$  320 – 400 nm) ou de mercúrio ( $\lambda$  400 – 620 nm) no processo de conversão;
- Estudar a influência da incorporação de diferentes metais ao semicondutor e adicionar ozônio para verificar melhoria no processo de oxidação dos COV;
- Avaliar a conversão de COV com diferentes vazões de ozônio;
- Estudar o processo de conversão de COV com impregnação do  $\text{TiO}_2$  no tubo de quartzo ao invés de impregnar o reator ou impregnar ambas as superfícies;
- Avaliar a conversão de uma mistura de COV, visto que este tipo de situação pode ocorrer em sistemas industriais;
- Avaliar a conversão de COV por fotocatalise com a adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ) gasosos;
- Estudar a influência da umidade no processo de conversão com maiores frações de umidade em presença de ozônio ao sistema experimental.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERICI, R. M. **Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea.** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 112 pág., Dissertação (Doutorado).

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

AMALDI, U. **Imagens da física – As ideias e as experiências do pêndulo aos quarks.** Editora Scipione, São Paulo, 2006.

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

ASSALIN M. R., **Aplicação da fotólise e fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com E.Coli.** Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 77 pág., Dissertação (Mestrado).

ASSALIN, M. R.; SILVA, P., **Comparação da eficiência do processo de ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol.** Química Nova, Campinas, Volume 29, n° 1, pág. 24-27, 2006.

ATKINS, P., PAULA, J. **Físico-Química.** Volume 1, 8ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Porto Alegre: Bookman, 2002.

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

BRAGA, B. et al., **Introdução à Engenharia Ambiental**. Prentice Hall, São Paulo, 2002, 305 pág.

BURNETT, M. N., JOHNSON, C. K. ORTEP III: **Oak ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations**. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

CASAGRANDE, C.A., **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PGMAT), Florianópolis, 2012.

Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura. Disponível em: <[www.cpa.unicamp.br](http://www.cpa.unicamp.br)>. Acesso em: 20/03/2016.

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), **Plataforma Solar de Almeria (PSA)**. Disponível em: <<http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs>>. Acesso em: 20.04.2016.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) - **Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes>>. Acesso em: 19/06/2016.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **Resolução nº 3 de 28/06/1990 que dispõe sobre os padrões de qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: 21/03/2016.

CRUMP, D. R. Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. In: HESTER, R.E.; HARRISON, R.M. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**, Issues in Environmental Science & Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, Volume 4, pág.109-124, 1995.

DERWENT, R. G. Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. In: HESTER, R.E.; HARRISON, R.M. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**, Issues in

Environmental Science & Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, Volume 4, pág.1-15, 1995.

DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. **Kinetics of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide.** Catalytic Letters, 4, 1990, pág. 345-354;

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

DOMÈNECH, X; JARDIM W. F. e LITTER, M. I., **Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes**, Parte 1: Estado del Arte, Capítulo 1, pág. 07-34. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, Colección Documentos Ciemat (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), Editado por Miguel A. Blesa y Benigno Sánchez, Editorial Ciemat, Madrid, 2004.

FUJIMOTO, T.M., **Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Pd** – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014, 102 pág., Dissertação (Mestrado).

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006, 109 pág., Dissertação (Mestrado).

HOGAN, Daniel. **Um breve perfil ambiental do estado de São Paulo.** In: HOGAN, Daniel; CUNHA, José Marcos Pinto; BAENINGER, Rosana; CARMO, Roberto Luiz. Migração e ambiente em São Paulo. Aspectos relevantes recentes. Campinas NEPO/UNICAMP, 2000, pág. 275-381.

HUANG, H., LI, W. B., **Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism.** Applied Catalysis B Environmental 102, pág. 449-453,

(2011). Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/229132770\\_Destruction\\_of\\_toluene\\_by\\_ozone-enhanced\\_photocatalysis\\_Performance\\_and\\_mechanism](https://www.researchgate.net/publication/229132770_Destruction_of_toluene_by_ozone-enhanced_photocatalysis_Performance_and_mechanism)>. Acesso em: 20/08/2016.

HUNTER, P.; OYAMA, S. T. **Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies**, New York: J. Wiley & Sons, Inc., 2000.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/aceso-a-informacao/historico>>. Acesso em: 29/10/2016.

JENNINGS, M. S.; KROHN, N.E.; BERRY, R.S.; PALAZZOLO, M. A.; PARKS, R. M.; FIDLER K. K.; **Catalytic Incineration for control of volatile Organic Compound Emissions, Pollution Technology Review** N°121, (Radian Corporation Research Triangle Park, North Carolina), Noyes Publications, New Jersey, 1985.

KEITH, L. H.; **Principles of Environmental Sampling**, 2ª edição, ACS: Washington, 1996.

KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. Kr. Removal of Volatile Organic Compounds from pollute air, In: **Journal of Loss Prevention in the process industries**, Volume 13, 2000, pág. 527-545.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J.; *Química Nova* 1999, nº 22, pág.425.

LEE, J. D.; **Química inorgânica não tão concisa**, Editora Edgard Blücher, 4ª reimpressão, São Paulo, 2004.

MAHAN, B. M., MYERS R. J. **Química: um curso universitário**, Título original: University Chemistry, Editora Edgard Blücher, 6ª reimpressão, São Paulo, 2003.

MAHMOUD, A.; Freire R. S. et al., **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas**, *Química Nova*, São Paulo, Volume 30, nº 1, pág. 198-205, 2007.

MANSILLA, H. D.; LIZAMA, C.; GUTARRA, A.; RODRÍGUEZ, J.; **Ciencia y Tecnología para el Desarrollo** – CYTED, 2001, 85, 294.

Ministério de Minas e Energia (MME), **Relatórios**. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf)>. Acesso em: 02/06/2016.

Ministério de Minas e Energia (MME), **Matriz energética de 2016 e energia renovável**. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/matriz-energetica-de-2016-tera-maior-participacao-das-energias-renovaveis](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/matriz-energetica-de-2016-tera-maior-participacao-das-energias-renovaveis)>. Acesso em: 09/07/2016.

Ministério de Meio Ambiente (MMA), **Manual para o consumo sustentável**. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/educamb/\\_arquivos/consumo\\_sustentavel.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/educamb/_arquivos/consumo_sustentavel.pdf)>. Acesso em: 29/10/2016.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização, Preparação e Purificação**. 2ª edição, Edgard Bluncher Ltda., São Paulo, 1972.

NEVES, V. J. M.. **Como preparar soluções químicas em laboratório**. Tecmedd, 2005.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, Campinas, Volume 21, nº 1, pág. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO<sub>2</sub> e luz solar**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995, 87 pág. Dissertação (Doutorado).

PARENT, Y.; BALKE, D.; MAGRINI-BAIR, K.; LYONS, C.; TURCHI, C.; WATT, A.; WOLFRIM, E.; PRAIRIE, M.. **Solar photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization**. Solar Energy, Volume 56, nº 5, pág. 429 -437, 1996.

PASSANT, N. R., Source Inventories and Control Strategies for VOCs; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**, Issues in Environ. Sci. Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 04, 1995, pág. 51–64.

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

PENGYI, Z. et al., J. Photochem Photobio; A. 156, 2003, pág. 189-194.

PONKZEC, M., **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa através da fotocatalise com luz UV, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Pt.** – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014, 133 pág., Dissertação (Mestrado).

REIS, Linei Belico dos. **Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável**. Lineu Belico dos Reis, Eliane A. Amaral Fadigas, Cláudio Elias Carvalho, Barueri, SP, Editora Manole, 2005.

ROCHETTO, Ursula Luana. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>/UV,** – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012, 127 pág., Dissertação (Mestrado).

SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I.; PERAL, J. e LITTER M. I., **Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogênea**, Estado Del Arte, Parte 01, Capítulo 02, pág. 35-66. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, Colección Documentos Ciemat (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), Editado por Miguel A. Blesa y Benigno Sánchez, Editorial Ciemat, Madrid, 2004.

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

SHEN, Y. S., KU Y., **Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/TiO<sub>2</sub> process in the presence of ozone**. Chemosphere 46, 2002, 101-107.

STERN, A. C.; Boubel, R. W.; Turner, D. B. & Fox D. L. **Fundamentals of Air Pollution**, 3ª edição, Academic Press, Orlando. 1994, 580 pág.

TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno temático Volume 03, Campinas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004.

THAMAPHAT, Kheamrutai; LIMSUWAN, Pichet; NGOTAWORNCHAI, Boonlaer. **Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM**. Kasetsart Journal, Bangkok, n° 42, 2008, pág. 357-361.

TOMAZ, E. **Poluição do Ar**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2008. Notas de aula.

TONG, S. P.; LENG, W. H.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N.; Ozone: Sci Eng., 24, 2002, pág. 117.

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

United States Environmental Protection Agency (US EPA), **Volatile Organic Compound Emissions**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/roe/>>. Acesso em: 18/06/2016.

United States Environmental Protection Agency (US EPA), **Volatile Organic Compound**. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/ttn/chief/eiinformation.html>>. Acesso em: 18/06/2016.

United States Environmental Protection Agency (US EPA), **Volatile Organic Compound**. Disponível em: <[https://cfpub.epa.gov/roe/indicator\\_pdf.cfm?i=23](https://cfpub.epa.gov/roe/indicator_pdf.cfm?i=23)>. Acesso em: 18/06/2016.

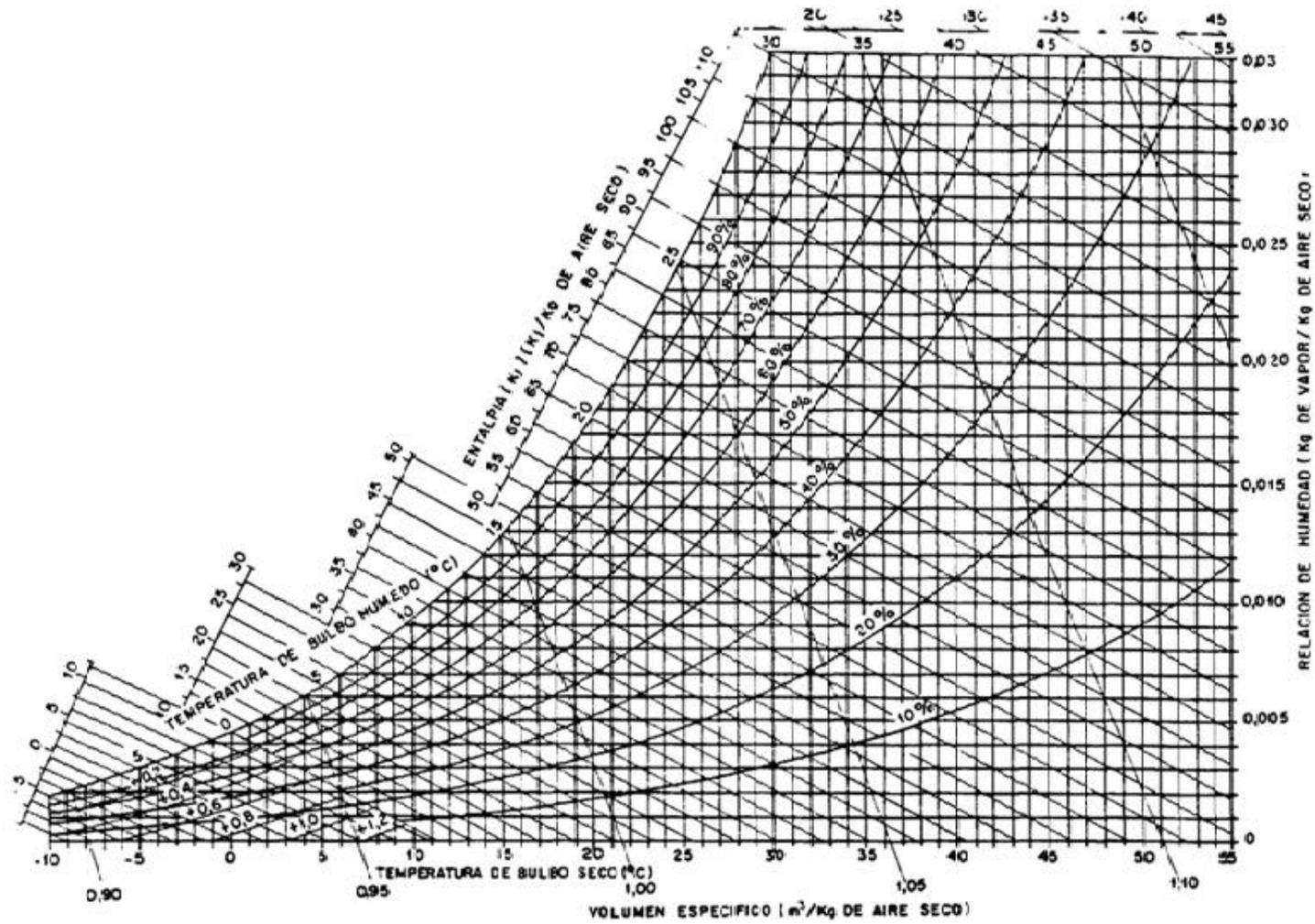
VORONTSOV, A. **Photocatalysis: Applications**, The Royal Society of Chemistry Energy and Environment Series, UK, 15, 2016.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>**. Química Nova, Volume 21, nº 3, São Paulo, 1998.

ZHONGA, J. B.; LUA, Y.; JIANGA, W. D.; MENGA, Q. M.; HEA, X. Y.; LI, J. Z.; CHEN, Y. Q. **Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO<sub>2</sub> with the oxidation of gaseous benzene**. Journal of Hazardous Materials, 168, pág. 1632-1635, 2009.

## ANEXOS

## Carta psicrométrica para a cidade de Campinas – SP



## **Preparo de soluções**

### **Solução indicadora de amido 1% (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972)**

Recursos (vidrarias e utensílios): Béquer, Balão volumétrico e barra magnética.

Equipamentos: Agitador magnético, balança analítica (precisão de 0,0001g) e chapa elétrica.

Reagentes: Amido P.A. e Ácido salicílico P.A.

Procedimento (preparo de 0,2 L):

Pesar analiticamente 2 gramas de amido P.A.

Dissolver em água destilada fervente em volume suficiente para solubilização do reagente.

Transferir a mistura para o balão volumétrico de 0,2 L (200 mL).

Pesar analiticamente 0,25 gramas de ácido salicílico P.A. em um béquer.

Dissolver o reagente em água fervente em volume suficiente.

Transferir a solução para o balão volumétrico contendo o amido em água fervente.

Completar o balão volumétrico com água destilada fervente até a marca (menisco).

Agitar a solução com o auxílio de uma barra magnética até a sua total homogeneização.

**Solução indicadora de Iodeto de Potássio 2% (KI 2%) (NEVES, 2005)**

Recursos (vidrarias e utensílios): Béquero de 600 mL, Balão volumétrico de 1000 mL, espátula e barra magnética.

Equipamentos: Agitador magnético e balança técnica (precisão de 0,01g).

Reagentes: Iodeto de potássio P.A.

Procedimento (preparo de 1L):

Pesar tecnicamente 20 gramas de iodeto de potássio P.A. em um béquer de 600 mL.

Adicionar 400 mL ( $\pm 20$  mL) de água destilada para dissolver.

Adicionar a barra magnética e colocar em agitador magnético até a sua homogeneização.

Transferir a solução para um balão volumétrico de 1000 mL, lavando as suas “paredes” para não haver perdas do reagente.

Completar o balão volumétrico com água destilada até a marca (menisco).

Inserir uma barra magnética e retomar a agitação até a sua completa homogeneização.

**Solução de ácido sulfúrico 1N (1 mol L<sup>-1</sup>) (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972)**

Recursos (vidrarias e utensílios): Pipeta graduada, balão volumétrico, proveta graduada, banho de água gelada, erlenmeyer, vidro relógio, buretas e barra magnética.

Equipamentos: Agitador magnético, balança analítica (precisão de 0,0001g), chapa aquecedora, cronômetro e capela de exaustão.

Reagentes e soluções: Ácido sulfúrico P.A. (98%), carbonato de sódio (padrão primário) e solução indicadora de metilorange.

Procedimento (preparo de 1L):

Realizar o procedimento em capela de exaustão.

Adicionar 200 mL ( $\pm 20$  mL) de água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL.

Inserir lentamente, com o auxílio de uma pipeta graduada, 27,2 mL de ácido sulfúrico P.A.

Agitar vagarosamente o balão volumétrico.

Completar o volume do balão volumétrico com água destilada até a marca (menisco).

Deixar em repouso até que a solução seja resfriada.

Agitar até a sua completa homogeneização.

Fatoração da solução

A fatoração deve ser feita em duplicata para evitar erros.

Em um vidro relógio pesar analiticamente 0,42 e 0,47 gramas ( $\pm 0,005$  gramas) de carbonato de sódio e transferir a massa para cada erlenmeyer.

Lavar o vidro relógio com água destilada para não haver perda de reagente.

Adicionar 100 mL ( $\pm 10$  mL) de água destilada e agitar até a sua total homogeneização.

Em uma chapa aquecedora ferver a solução durante 2 minutos para liberação total do gás carbônico.

Resfriar a solução e adicionar 5 gotas do indicador metilorange.

Titular com uma bureta a solução preparada e resfriada até a visualização da primeira coloração laranja.

Anotar o volume gasto na titulação de cada erlenmeyer. Os cálculos do fator de correção e as possíveis correções estão expressos nas equações 28 a 30.

Cálculo do fator de correção (Fc)

$$F_c = \frac{M \cdot 1000}{N \cdot Eq \cdot V} \quad (28)$$

M = Massa da amostra de carbonato de sódio

N = Normalidade do ácido sulfúrico fatorado (1N)

Eq = Equivalente do carbonato de sódio = 52,9803 (Massa Molar/Carga total positiva do íon)

V = Volume de ácido sulfúrico gasto na titulação (em mL)

Correção do fator de correção (Fc)

- Fator de correção com valor abaixo de 0,9800:

Adicionar ácido sulfúrico P.A. na quantidade da fórmula abaixo:

$$V = (V_1/F_c) - V_1 \quad (29)$$

$V_1$  = Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado no preparo da solução;

Fc = Fator de correção da solução.

- Fator de correção com valor acima de 1,0200:

Adicionar água destilada na quantidade da fórmula abaixo:

$$V = (V_2/Fc) - V_2 \quad (30)$$

$V_2$  = Volume de água utilizado no preparo da solução;

Fc = Fator de correção da solução.

**Solução indicadora de Metilorange (NEVES, 2005)**

Recursos (vidrarias e utensílios): Balão volumétrico de 1000 mL, espátula e béquer.

Equipamentos: Agitador magnético e balança analítica (precisão de 0,0001g).

Reagentes: Metilorange P.A., Xilenocianol FF Standard e Álcool etílico P.A.

Procedimento (preparo de 1L):

Pesar analiticamente 0,002 gramas de metilorange P.A. em um béquer.

Adicionar 100 mL ( $\pm 10$  mL) de água destilada.

Transferir o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 1000 mL.

Lavar o béquer para não deixar resquícios da solução.

Completar o balão volumétrico com água destilada até a marca (menisco).

Inserir uma barra magnética e agitar até a sua completa homogeneização.

**Solução de Tiosulfato de Sódio 0,1N (0,1 mol L<sup>-1</sup>) (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972)**

Recursos (vidrarias e utensílios): Béquer, Balão volumétrico de 1000 mL, espátula, vidro relógio, proveta de 25 mL e bico dosador.

Equipamentos: Agitador magnético, barra magnética, balança analítica (precisão de 0,0001g), balança técnica (precisão de 0,01g), chapa elétrica e estufa aquecedora.

Reagentes e soluções: Água destilada fervida, Tiosulfato de sódio pentahidratado, solução de amido 1%, solução de iodeto de potássio 15%, solução de ácido clorídrico 1N e iodeto de potássio – padrão primário (amostra aquecida em estufa por 2 horas à 130° C).

Observação: A água destilada contém excesso de dióxido de carbono, causando lenta decomposição e formação de enxofre. A fervura da água aumenta a vida útil da solução, pois provoca a perda das moléculas de dióxido de enxofre.

Procedimento (preparo de 1L):

Ferver a água destilada e aguardar seu resfriamento.

Pesar analiticamente 25 gramas de tiosulfato de sódio em um béquer.

Adicionar água destilada fervida suficiente para sua homogeneização.

Inserir uma barra magnética e levar ao agitador magnético até a sua dissolução.

Transferir o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 1000 mL.

Lavar o béquer para não deixar resquícios da solução.

Completar o balão volumétrico com água destilada fervida até a marca (menisco).

Inserir uma barra magnética e agitar até a sua completa homogeneização por aproximadamente 20 minutos.

Fatoração da solução

A análise de fatoração deve ser realizada em duplicata para evitar erros.

Pesar respectivamente em um vidro relógio, 0,14 e 0,16 gramas ( $\pm 0,005$  gramas) de iodato de potássio. Anotar as massas e transferir as mesmas para cada erlenmeyer de 500 mL, lavando o vidro com água destilada.

Adicionar 100 mL de água destilada ( $\pm 10$  mL) em cada erlenmeyer.

Agitar manualmente até a solubilização do reagente.

Adicionar com uma proveta 10 mL de ácido clorídrico 1N e agitar.

Com um bico dosador adicionar 15 mL da solução de iodeto de potássio 15%.

Titular a solução com tiosulfato de sódio até a coloração amarela claro.

Adicionar 05 gotas da solução de amido 1 %.

Continuar a titulação até a coloração ficar incolor.

Anotar o volume gasto na titulação de cada erlenmeyer.

Os cálculos do fator de correção e as possíveis correções estão expressos nas equações 31 a 33.

Cálculo de fator de correção (Fc)

$$F_c = \frac{M \cdot 1000}{N \cdot Eq \cdot V} \quad (31)$$

M = Massa da amostra de iodato de potássio

N = Normalidade do tiosulfato de sódio (0,1N)

Eq = Equivalente do iodato de potássio (35,6671)

V = Volume em mL gasto na titulação com tiosulfato de sódio

Fazer a média de cada cálculo para definir o fator de correção.

Correção do fator de correção

- Fator de correção abaixo de 0,9800

Adicionar tiosulfato de sódio pentahidratado na quantidade:

$$M_{\text{tiosulfato de sódio}} = (m_1/Fc) - m_1 \quad (32)$$

$M_{\text{tiosulfato de sódio}}$  = Massa de tiosulfato de sódio pentahidratado a ser adicionado.

$m_1$  = Massa de tiosulfato de sódio usado no preparo da solução.

Fc = Fator de correção da solução.

- Fator de correção acima de 1,0200

Adicionar água na quantidade:

$$M_{\text{água}} = (m_1/Fc) - m_1 \quad (33)$$

$M_{\text{água}}$  = Massa de água a ser adicionada.

$m_1$  = Massa de água usada no preparo da solução.

Fc = Fator de correção da solução.

**Solução de ácido clorídrico 1N (1 mol L<sup>-1</sup>) (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972)**

Recursos (vidrarias e utensílios): Provetas graduadas de 10, 50 e 100 mL, bureta, balão volumétrico 1000 mL, frasco âmbar, erlenmeyer, vidro relógio e barra magnética.

Equipamentos: Agitador magnético, balança analítica (precisão de 0,0001g), chapa aquecedora e capela de exaustão.

Reagentes: Ácido clorídrico P.A. e carbonato de sódio (padrão primário).

Procedimento (preparo de 1L):

Realizar o procedimento em uma capela de exaustão.

Adicionar 400 mL de água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL.

Com uma proveta, inserir lentamente 85 mL de ácido clorídrico P.A.

Completar o volume do balão volumétrico com água destilada até a marca (menisco).

Inserir a barra magnética e agitar por 10 minutos.

Armazenar a solução preparada em frasco âmbar.

Fatoração da solução

A fatoração dever ser feita em duplicata para evitar erros e fazer a média das mesmas.

Em um vidro relógio pesar analiticamente 1,30 e 1,60 gramas ( $\pm 0,05$  gramas) de carbonato de sódio e transferir a massa para cada erlenmeyer.

Lavar o vidro relógio com água destilada para não haver perda de reagente.

Adicionar 100 mL ( $\pm 10$  mL) de água destilada e agitar até a sua dissolução e ferver a solução em uma chapa aquecedora por 2 minutos.

Resfriar a solução e adicionar 5 gotas do indicador metilorange.

Titulara solução preparada com a solução de ácido clorídrico até a visualização da primeira coloração laranja e anotar o volume gasto na titulação de cada erlenmeyer.

Os cálculos do Fc e as possíveis correções estão expressos nas equações 34 a 36.

Cálculo do fator de correção (Fc)

$$F_c = \frac{M \cdot 1000}{N \cdot Eq \cdot V} \quad (34)$$

M = Massa da amostra de carbonato de sódio

N = Normalidade do ácido clorídrico fatorado (1N)

Eq = Equivalente do carbonato de sódio = 52,9803

V = Volume de ácido clorídrico gasto na titulação (em mL)

Correção do fator de correção (Fc)

- Fator de correção com valor abaixo de 0,9800:

Adicionar ácido clorídrico P.A. na quantidade da fórmula abaixo:

$$V = (V_1/F_c) - V_1 \quad (35)$$

$V_1$  = Volume de HCl utilizado no preparo da solução;

Fc = Fator de correção da solução.

- Fator de correção com valor acima de 1,0200:

Adicionar água destilada na quantidade da fórmula abaixo:

$$V = (V_2/F_c) - V_2 \quad (36)$$

$V_2$  = Volume de água utilizado no preparo da solução;

Fc = Fator de correção da solução.