



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Arnaldo Efigênio Castro da Silveira

**Análise da influência do teor de paládio em matriz de
TiO₂ para degradação de compostos orgânicos voláteis**

CAMPINAS

2017



ARNALDO EFIGÊNIO CASTRO DA SILVEIRA

Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO_2 para degradação de compostos orgânicos voláteis

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr. Edson Tomaz - Orientador

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR ARNALDO EFIGÊNIO CASTRO DA SILVEIRA E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

CAMPINAS
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 153206/2013-6

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

Si39a Silveira, Arnaldo Efigênio Castro da, 1986-
Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO_2 para degradação de compostos orgânicos voláteis / Arnaldo Efigênio Castro da Silveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

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

1. Fotocatálise. 2. Compostos orgânicos. I. Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Analysis of the influence of the palladium content on TiO_2 matrix for the degradation of volatile organic compounds

Palavras-chave em inglês:

Photocatalysis

Organic compounds

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]

Christiane de Arruda Rodrigues

José Roberto Guimarães

Data de defesa: 13-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Arnaldo Efigênio Castro da Silveira e aprovada em 13 de Março de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz

Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“Mais vale errar se arrebitando do que poupar-se para nada”

Darcy Ribeiro

Agradecimentos

Aos meus pais que são exemplos de honestidade e retidão - o amor e o suporte incondicional de vocês foram essenciais nessa conquista - Maria do Carmo e Juarez vocês são tudo para mim. À minha irmã, Ana Maria, por ser tão presente e especial na minha vida, principalmente nos momentos mais difíceis. Ao meu cunhado Daniel, por ter entrado em nossa família de maneira tão especial. À minha afilhada Beatriz, que fez a minha vida tomar outro sentido. Te amo pequena.

Ao meu orientador, professor Edson Tomaz, por toda ajuda e dedicação ao longo do trabalho, e principalmente por me mostrar que é possível fazer ciência e pesquisa com amor. Obrigado pela oportunidade.

Ao professor Dr. Richard Landers do Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física da Unicamp (IFGW), pela colaboração e parceria nas análises de XPS.

Aos meus amigos de berço, Vinícius e Aline, por estarem ao meu lado durante toda a minha vida acadêmica. Vocês são meus irmãos de coração.

Aos meus amigos de toda hora, Bruna, Junot e Biondi. Sem vocês nada teria a mesma graça, nada teria o mesmo sentido. Amo vocês.

Aos meus amigos da Pós/FEQ, que fizeram essa jornada ser menos árdua, em especial ao Thalles, Bruna e Laíse.

Aos colegas e amigos do LPDTA e do LEA/LEPA, pela companhia e por estarem sempre de portas abertas para mim.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

Resumo

A emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) devido às atividades antropogênicas, principalmente do processo industrial, é um dos principais fatores causadores da deterioração da qualidade do ar. Sabe-se que muitos COV contribuem para a formação de ozônio troposférico, que apresenta elevado potencial de risco para a saúde humana. O desenvolvimento de técnicas que reduzam ou eliminem a emissão dessas substâncias tem sido a forma encontrada para minimizar a degradação do meio ambiente. Uma das áreas de estudo que tem contribuído para o controle das emissões desses poluentes é a fotocatalise heterogênea, cujos princípios envolvem a ativação de um material semicondutor (geralmente TiO_2) por uma fonte luminosa. Neste trabalho foi analisada a influência do teor de paládio (Pd) em TiO_2 , na degradação de n-octano e iso-octano. O sistema foi constituído por reator tubular cilíndrico, contendo um tubo de quartzo e uma lâmpada UV (100 W, 254 nm), ambos centrados no seu interior. Para estudar a influência do paládio, o TiO_2 foi impregnado com nanopartículas de Pd em diferentes teores: 0,4%, 0,7% e 1,0%. As amostras foram preparadas pelo método de redução de NaBH_4 e caracterizadas por técnicas analíticas de XRD, XPS, BET e Reflexão Difusa UV-Vis. Os testes fotocatalíticos foram realizados mantendo a concentração de entrada em torno de 100 ppmv de COV, umidade entre 70% e 80% e temperatura em torno de 55 °C. Ambos os fluxos de entrada e saída foram analisados instantaneamente por um analisador de hidrocarbonetos totais com ionização de chama (Thermo Scientific TM Model 51i - FID). Os dados experimentais mostram que a adição de paládio melhorou a performance do sistema reacional, sendo 0,4% e 0,7% os melhores teores para a oxidação do octano e do iso-octano, respectivamente. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem mostrou um bom ajuste para os dados de ambos os VOCs.

Palavras Chave: N-octano; Iso-octano; Fase Gasosa; Fotocatalise.

Abstract

The emission of volatile organic compounds (VOC) due to anthropogenic activities, mainly from the industrial process, is one of the major factors causing deteriorating air quality. It is well known that many VOC contribute to the formation of ground-level ozone that may cause potential hazard to human health. The development of techniques that reduce or eliminate the emission of these substances has been the way found in response to minimize the degradation of the environment. One of the areas of study that has contributed to the control of emissions of these pollutants is heterogeneous photocatalysis, whose principles involve the activation of a semiconductor material (usually TiO_2) by sunlight or artificial light. This work analyzed the influence of the palladium (Pd) content loaded in TiO_2 in the degradation of n-octane and iso-octane. The system was composed of a cylindrical shell containing a quartz tube and a UV lamp (100 W, 254 nm) both centered on its inside. To study the influence of palladium, TiO_2 was loaded with nanoparticles of Pd in different contents: 0.4%, 0.7% and 1.0%. The samples were prepared by NaBH_4 reduction method, and characterized by analytical techniques of XRD, XPS, BET and UV-Vis Diffuse Reflectance. The photocatalytic tests were performed keeping inlet concentration around 100 ppmv of VOC, humidity between 70% and 80% and temperature around 55 °C. Both inlet and outlet flows were analyzed online by a Total Hydrocarbon Analyzer with Flame Ionization Detector (Thermo Scientific™ Model 51i - FID). The conversion data show that palladium has been improved the performance of the reaction system, and 0.4% and 0.7%/Pd showed better oxidation results to degradation octane and iso octane, respectively. The Kinect model of pseudo first order showed a good fit for the data, for both VOCs.

Key words: N-octane; Iso-octane; Gas Phase; Photocatalysis

Lista de Figuras

Figura 1 - As principais regiões da atmosfera terrestre	16
Figura 2-Esquema da reação da reação NO-NO ₂ -O ₃ , sem a presença de COV (A), e (B) NO-NO ₂ -O ₃ na presença de COV	24
Figura 3 - Isopleta de formação de O ₃ para diferentes taxas de mistura de NO _x e COV	25
Figura 4 - Fluxograma das técnicas de remoção de COV	26
Figura 5 - Estrutura cristalina da (a) anatase, (b) rutilo e brookite (c)	33
Figura 6 - Esquema simbolizando os eventos mais importantes relacionados a fotocatalisadores de TiO ₂	35
Figura 7 - Etapas da difusão de reagentes e produtos na fotocatalise.....	40
Figura 8 - Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda	44
Figura 9 - Espectro eletromagnético	45
Figura 10 - Transferência de carga entre fotocatalisador na presença de metal	47
Figura 11 - Solução de TiO ₂ contendo Pd(NO ₃) ₂ antes do processo de redução	55
Figura 12 - Solução contendo TiO ₂ impregnada com 0,7% de paládio.....	56
Figura 13 - Processo de centrifugação da solução contendo TiO ₂ /Pd	57
Figura 14 - Reator recoberto com TiO ₂ /Pd.....	58
Figura 15 - Fluxograma do aparato experimental.....	65
Figura 16 - Esquema do reator tubular	67
Figura 17 - Elemento de volume diferencial (dVr) em um reator PFR	70
Figura 18 - Imagem de microscopia para (a)TiO ₂ -P25, (b) 0,4%Pd/ TiO ₂ , (c) 0,7%Pd/ TiO ₂ e (d) 1,0%Pd/ TiO ₂	73
Figura 19 - Espectro de difração de Raios-X para TiO ₂ , TiO ₂ /Pd 1%, TiO ₂ /Pd 0,4%, TiO ₂ /Pd 0,7%.....	76
Figura 20 - Comparação do espectro do DRX de TiO ₂ puro com o espectro da anatase e rutilo.....	77
Figura 21 - Comparação do espectro do DRX de 0,4% Pd/TiO ₂ puro com o espectro da anatase e rutilo	77
Figura 22 - Comparação do espectro do DRX de 0,7%Pd/TiO ₂ puro com o espectro da anatase e rutilo	78
Figura 23 - Comparação do espectro do DRX de 1,0%Pd/TiO ₂ puro com o espectro da anatase e rutilo	78
Figura 24 - Picos do elemento titânio na amostra 0,4% Pd/TiO ₂	80
Figura 25 - Picos do elemento titânio na amostra 0,7% Pd/TiO ₂	80
Figura 26 - Picos do elemento titânio na amostra 1,0% Pd/TiO ₂	81

Figura 27 - Picos do elemento oxigênio na amostra 0,4% Pd/TiO ₂	82
Figura 28 - Picos do elemento oxigênio na amostra 0,7% Pd/TiO ₂	83
Figura 29 - Picos do elemento oxigênio na amostra 1,0% Pd/TiO ₂	83
Figura 30 - Picos do elemento paládio na amostra 0,4% Pd/TiO ₂	84
Figura 31 - Picos do elemento paládio na amostra 0,7% Pd/TiO ₂	84
Figura 32 - Picos do elemento paládio na amostra 1,0% Pd/TiO ₂	85
Figura 33 - Isotermas para (a) TiO ₂ -P25 e (b) 0,4%Pd/TiO ₂	88
Figura 34 - Isotermas para (c) 0,7%Pd/TiO ₂ e (d) 1,0%Pd/TiO ₂	89
Figura 35 - Espectro de absorvância de luz UV e visível para as amostras contendo paládio e para TiO ₂ pura	91
Figura 36 - Aplicação do método de Kubelka-Munk para os catalisadores	91
Figura 37 - Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,4% de paládio e o reator com TiO ₂ puro	95
Figura 38 - Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,7% de paládio e o reator com TiO ₂ puro	96
Figura 39- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 1,0% de paládio e o reator com TiO ₂ puro	96
Figura 40- Comparação da conversão de n-octano nos reatores impregnados com 0,4%, 0,7% e 1,0% de paládio.....	98
Figura 41- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,4% de paládio e o reator com TiO ₂ puro ...	100
Figura 42- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,7% de paládio e o reator com TiO ₂ puro ...	100
Figura 43- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 1,0% de paládio e o reator com TiO ₂ puro ...	101
Figura 44- Comparação da conversão de iso-octano nos reatores impregnados com 0,4%, 0,7% e 1,0% de paládio	102
Figura 45- Comparação da conversão entre o iso-octano e o n-octano no reator de 0,4% Pd/TiO ₂	104
Figura 46- Comparação da conversão entre o iso-octano e o n-octano no reator de 0,7% Pd/TiO ₂	104
Figura 47- Comparação da conversão entre o iso-octano e o n-octano no reator de 1,0% Pd/TiO ₂	105
Figura 48- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,4% Pd/TiO ₂ para o octano	109
Figura 49- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,7% Pd/TiO ₂ para o octano	109
Figura 50- Cinética de pseudo 1ª ordem em 1,0% Pd/TiO ₂ para o octano	110
Figura 51- Cinética de pseudo 1ª ordem em TiO ₂ –P25 para o octano	110
Figura 52- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,4% Pd/TiO ₂ para o iso-octano	112
Figura 53- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,7% Pd/TiO ₂ para o iso-octano	112
Figura 54 - Cinética de pseudo 1ª ordem em 1,0% Pd/TiO ₂ para o iso-octano	113

Figura 55- Cinética de pseudo 1ª ordem em TiO_2 -P25 para o iso-octano113

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Potencial de oxirredução das principais espécies oxidantes.....	30
Tabela 2 – Principais processos oxidativos avançados.....	31
Tabela 3 - Tempo de vida útil de alcanos, calculados em relação à fotólise em reações com radical OH, NOx e O ₃ na atmosfera	53
Tabela 4 - Dados das dimensões do reator.....	66
Tabela 5 - Composição de cada amostra, de acordo com as fases Anatase e Rutilo	79
Tabela 6 - Dados de *Referência de Energia de Ligação (eV) , () Largura a meia altura em (eV) e [] Áreas Relativas para C1s, O1s e Pd3d.....	79
Tabela 7 - Porcentagem atômica e intensidade do grupo Pd3d nas amostras.....	86
Tabela 8 - Características físicas das amostras	87
Tabela 9-Dados de band gap obtidos pela linearização gráfica	92
Tabela 10: Fração máxima de conversão de octano para t = 40s.....	97
Tabela 11: Volume correspondente para os reatores impregnados com metal.....	97
Tabela 12: Fração máxima de conversão de octano para t= 40s.....	101
Tabela 13: Volume correspondente para os reatores impregnados com metal.....	101
Tabela 14: Comparação na literatura, das principais variáveis e parâmetros experimentais.....	107
Tabela 15: Dados do ajuste cinético de pseudo primeira ordem para o octano	111
Tabela 16: Dados do ajuste cinético de pseudo primeira ordem para o iso-octano	114

Lista de símbolos e letras gregas

h = constante de Planck

Re = número de Reynolds

ρ = densidade específica (kg/m^3)

v = velocidade média do fluido (m/s)

D_{eq} = diâmetro equivalente (m)

D_{ext} = diâmetro externo (m)

D_{int} = diâmetro interno (m)

Q = vazão volumétrica (m^3/s)

E_g = energia de *band gap* (V)

n = constante de transição do TiO_2

τ = tempo espacial (s)

C_e = concentração de entrada (ppmv)

C_s = concentração de saída (ppmv)

F_A = taxa de fluxo molar ($\text{mol/m}^2.\text{s}$)

r_A = taxa de reação (mol/L.s)

V_r = volume de controle

f_A = fração de conversão

λ = comprimento de onda (nm)

c = velocidade da luz (m/s)

$h\nu$ = energia de ativação do catalisador (V)

A = constante de Kubelka-Munk

K = constante cinética (s^{-1})

k' = constante de pseudo-primeira ordem (s^{-1})

k = constante de adsorção

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Introdução	15
1.2 Objetivo.....	18
1.3 Objetivos específicos	18
Capítulo 2: Aspectos gerais e elementos da fotocatalise	19
2.1 O meio ambiente e os compostos orgânicos voláteis (COV)	19
2.2 Reações Atmosféricas	22
2.3 Técnicas de Tratamento	26
2.3.1 Métodos de recuperação	27
2.3.2 Métodos de destruição	28
2.3.3 Processos Oxidativos Avançados	30
2.4 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	32
2.5 Fatores importantes na fotocatalise.....	34
2.6 Oxidação de Moléculas Orgânicas pela Fotocatalise.....	34
2.7 Absorção de Fóton Pelo TiO ₂	35
2.8 Reações na Superfície	36
2.9 Cinética da reação	38
2.9.1 Transferência de massa	38
2.9.2 Influência da umidade em sistemas gasosos	41
2.9.3 Concentração Inicial	42
2.9.4 Fonte luminosa.....	43
2.10 Partículas metálicas na fotodegradação de COV	45
2.10.1 Tipos de Metais.....	48
2.10.2 Preparação de partículas metálicas	49
2.11 Desativação Catalítica.....	50
Capítulo 3: Metodologia	52
3.1 Preparação catalisador	52

3.2 Escolha dos reagentes	53
3.3 Redução utilizando NaBH ₄	54
3.3.1 Etapas do processo de redução	54
3.3.2 Recobrimento do reator.....	58
3.4 Caracterização dos catalisadores.....	59
3.4.1 MEV/EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
3.4.2 DRX.....	59
3.4.3 Espectroscopia foto-eletrônica de raios-X (XPS).....	60
3.4.4 Área superficial (BET).....	61
3.4.5 UV-Vis.....	62
3.5 Teste de degradação de COV.....	63
3.5.1 Procedimento experimental	68
3.6 Estudo do modelo cinético da reação.....	69
Capítulo 4: Análises e discussão dos resultados	73
4.1 Análise e caracterização das amostras	73
4.1.1 MEV / EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.1.2 DRX.....	75
4.1.3 Espectroscopia foto-eletrônica de Raios-X (XPS).....	79
4.1.4 Área superficial (BET).....	87
4.1.5 UV-Vis.....	90
4.2 Dados experimentais.....	93
4.2.1 Dados de conversão	93
4.2.2 Estudo cinético.....	107
Capítulo 5: Conclusão.....	115

Capítulo 1: Introdução

1.1 Introdução

A poluição do ar tem afetado o ambiente desde o desenvolvimento das primeiras comunidades humanas. Atualmente, a poluição surge devido a várias ações humanas como a queima de madeira, vegetação, carvão, gás natural, óleo, gasolina, querosene, diesel, biocombustíveis líquidos, resíduos e produtos químicos. Foram identificados dois tipos gerais de poluição em escala urbana no século XX, o primeiro foi registrado com a Revolução Industrial Inglesa, que é resultado da queima de carvão e outras matérias-primas que, devido à inversão térmica, concentra uma grande quantidade de poluente no nível do solo. O segundo é o *smog* fotoquímico, resultado da emissão de hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio na presença de luz solar. Na maioria dos lugares, a poluição do ar urbano é constituída por uma combinação dos dois (Jacobson, 2012).

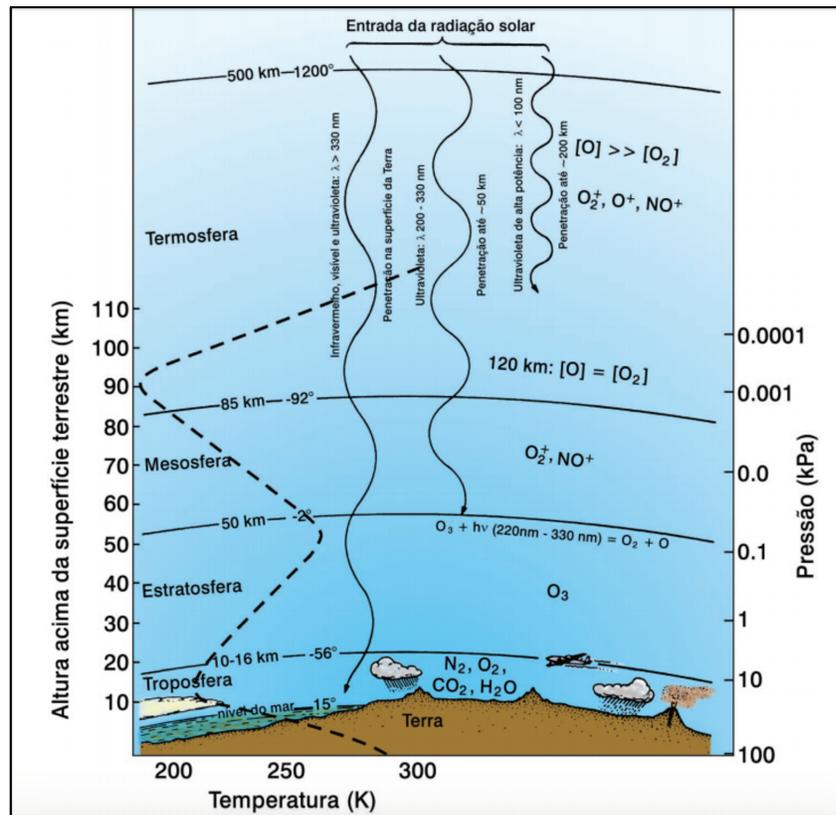
A atmosfera terrestre alcança cerca de 160 km de altitude, mas 95% de toda a sua massa de ar está compreendida entre os primeiros 20 km da superfície da Terra, onde se encontra a troposfera. É nessa região da atmosfera da Terra que vivem os seres vivos, e a qual também compostos químicos são geralmente emitidos como resultado de atividades humanas. As emissões de óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), compostos orgânicos voláteis (COV) e de compostos de enxofre, conduzem a uma complexa série de transformações químicas e físicas que resultam em efeitos tais como a formação de ozônio em zonas urbanas e regionais (Atkinson 2000).

A estrutura das regiões de atmosfera quase sempre é definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude. Pela Figura 1 é possível identificar essas regiões com suas principais espécies químicas e temperaturas típicas.

Nas últimas décadas, principalmente depois da década de 60, com a maior abrangência dos estudos relacionados à destruição da Camada de Ozônio e ao aquecimento global, observou-se uma crescente preocupação e o maior interesse da sociedade com as ações humanas sobre o meio ambiente. Atualmente, a poluição atmosférica, nas regiões urbanas, tem aumentado devido ao

aumento do número de veículos motorizados em circulação e à crescente atividade industrial (Alvim et al. 2011).

Figura 1 - As principais regiões da atmosfera terrestre



Fonte: (Mozeto, 2001)

As substâncias químicas com alto grau de periculosidade podem ser liberadas no meio ambiente por uma série de fatores naturais ou antropogênicos, capazes de interferir diretamente nos animais, vegetais e também apresentar riscos à saúde humana. O aumento da queima de combustíveis fósseis no último século é responsável pela mudança progressiva na composição atmosférica. De acordo com Kampa e Castanas (2008), os mais variados poluentes atmosféricos têm sido reportados, diferindo em sua composição química, propriedades de reação, emissão, tempo de residência no ambiente, capacidade de ser transportados em distâncias curtas ou longas e seus eventuais impactos na saúde humana.

Contudo, eles partilham algumas semelhanças e podem ser agrupados em quatro categorias:

- Poluentes Gasosos (ex. COV, SO₂, NO_x, CO, Ozônio);
- Poluentes Orgânicos Persistentes (ex. Dioxinas);
- Metais potencialmente tóxicos (ex. Mercúrio, Chumbo);
- Material particulado.

O desenvolvimento científico de técnicas que reduzem ou eliminam a emissão dessas substâncias, tem sido o caminho encontrado como resposta para minimizar a degradação do meio ambiente, especialmente no que diz respeito à poluição ambiental. Ações destinadas a limitar o impacto da poluição estão se tornando assim, um dos principais objetivos relacionados com a proteção do ambiente e da saúde humana.

As estratégias de controle de emissão de COV têm se mostrado importante no controle da formação do ozônio troposférico. Assim a identificação dos locais em que ocorrem essas emissões é de extrema importância para o desenvolvimento e adaptação de tecnologias que atuem de forma a minimizar ou eliminar a liberação desses compostos para a atmosfera.

Uma das áreas de estudo que tem contribuído para o controle de emissões desses poluentes é a Fotocatálise Heterogênea, cuja origem data da década de 70, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas, com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química.

O princípio da Fotocatálise Heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, sendo o TiO₂ o semicondutor que tem melhor apresentado resultados nessa área. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *band gap* (NOGUEIRA;JARDIM; 1998).

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma técnica de impregnação de paládio na estrutura do TiO_2 , por um processo de redução em presença de NaBH_4 , como o intuito de estudar a influência do teor de paládio na degradação de COV.

1.3 Objetivos específicos

- Analisar o método de obtenção de TiO_2/Pd proposto, através de estudos de caracterização.
- Testar a influência do teor do Paládio na eficiência do processo de degradação.
- Analisar a influência dos parâmetros no processo de fotocatalise.
- Propor melhorias no processo.

Capítulo 2: Aspectos gerais e elementos da fotocatalise

2.1 O meio ambiente e os compostos orgânicos voláteis (COV)

O desenvolvimento tecnológico e as mudanças estruturais da economia fazem com que as energias dominantes passem por um ciclo. No período pré-industrial, a biomassa, notadamente a lenha e o carvão vegetal, eram praticamente as únicas fontes energéticas utilizadas pela humanidade. Com a Revolução Industrial, o carvão mineral passou a exercer papel preponderante na economia. Mais tarde, no final do século XIX, os derivados de petróleo começaram a substituir o carvão mineral. O petróleo se tornou a energia dominante no século passado, principalmente com o ápice da indústria automobilística, que passa a exercer uma função central no desenvolvimento e na modernização das economias (CUNHA;PRATES; 2005)

Problemas com a utilização de fontes de energia não renováveis estão relacionados não só ao problema do aquecimento global, mas também a preocupações tais como a poluição do ar, precipitação ácida, destruição da Camada de Ozônio, emissão de substâncias radioativas e formação de ozônio troposférico.

Visto que nas últimas décadas houve um investimento massivo na cadeia de derivados do petróleo, como a indústria de plásticos, têxtil e de fertilizantes (OMER, 2008). As inovações no setor de petróleo têm tido grande influência no sentido de alongar a permanência de sua posição dominante no mercado (CUNHA;PRATES, 2005). Mas com a maior compreensão do sistema produtivo e seus impactos, os consumidores têm compartilhado cada vez mais a ideia de que a poluição tem um custo, e que é necessário contabilizar os custos ambientais (OMER, 2008).

Grandes quantidades de compostos químicos são emitidos na atmosfera como resultado de atividades antropogênicas e biogênicas. Três grupos podem ser identificados essencialmente: compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos) e olefinas. Esses compostos têm como principais características a pressão de vapor relativamente alta e baixa solubilidade em água (MARECKA, 2010).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 2012), compostos orgânicos voláteis (COV's) são definidos como:

compostos químicos orgânicos cuja composição torna possível sua evaporação sob condições atmosféricas normais de temperatura e de pressão. São quaisquer compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas atmosféricas, exceto os designados pela EPA como tendo reatividade fotoquímica insignificante, como o metano.

A importância de se controlar as emissões dos COV, deve-se ao fato deles interagirem com outros gases precursores, como NO_x e CO. Em presença de radiação ultravioleta, são os principais responsáveis pelas reações fotoquímicas na atmosfera, que dão origem ao ozônio troposférico e outros oxidantes fotoquímicos, causando o chamado *smog* fotoquímico (JACOBSON, 2012).

Os COV, além de terem consequências nocivas em ambientes internos, também têm diferentes impactos na atmosfera no nível da estratosfera e troposfera, assim como nos corpos de água, nos alimentos e no solo. Os lugares de maior influência de contaminação são cidades e áreas próximas a indústrias químicas, pois, além de contaminar o ar, contaminam também os corpos de água (GULO, 2013).

Já há amplas evidências sobre os efeitos do ar poluído sobre a saúde. O ozônio troposférico pode agravar doenças respiratórias crônicas e causar a redução da função pulmonar (BERNARD, 2001). Esses efeitos podem ser sentidos, tanto em adultos como em crianças, com o aumento na frequência das crises de asma, redução do desempenho de atletas, estresse adicional em pacientes com doenças pulmonares obstrutivas crônicas e inflamação dos pulmões (CETESB, 2010). Sabe-se também que muitos compostos orgânicos voláteis como benzeno e tetracloretileno são altamente tóxicos e mutagênicos, e já têm potencial carcinogênico comprovado (U. S. EPA, 1990).

Surge então, a necessidade de desenvolver tecnologias que ajudem a encontrar um caminho que permita o desenvolvimento tecnológico e industrial, amenizando seus impactos sobre a o meio ambiente e a sociedade.

Do ponto de vista ambiental, torna-se imprescindível o controle da emissão de vapores poluentes na atmosfera, pois mesmo sendo lançados no ar, são capazes de alterar todo o ecossistema de maneira global (AUGUSTO;CASTRO, 2008). Por isso, as regulamentações sobre controle de emissão de poluentes ricos em vapores orgânicos, têm sido cada vez mais rigorosas.

A lei *The Los Angeles Air Basin*, de 1966, foi um marco na regulamentação da poluição do ar, por ter reconhecido, primeiramente, as contribuições diferenciais dos COV para a formação de ozônio. Em 1971, após a aprovação da Lei do Ar Limpo, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) orientou seus estudos iniciais para a realização do Plano de Estado de Implementação (PEI) para o ozônio, que incluía a seguinte declaração: “a substituição de um composto por outro pode ser útil se resultar num decréscimo claro e evidente no potencial reativo e, assim, reduzir a formação de oxidantes fotoquímicos”(AVERY, 2006).

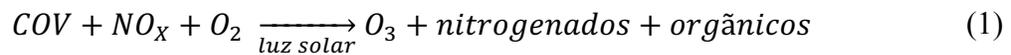
Devido à poluição ambiental causada pela emissão de compostos químicos, a legislação ambiental começou a ficar mais rígida em diversos países, obtendo grandes avanços e obrigando principalmente os processos industriais a se adaptarem às novas regras no controle de emissões. Isso tem levado as empresas a investirem em sistemas de controle cada vez mais avançados, em toda a cadeia de produção, com o intuito de minimizar os impactos ambientais afim de possibilitar uma operação mais sustentável e adequada às normas ambientais (MAZZER;CAVALCANTI, 2004).

As pesquisas ambientais modernas devem trabalhar no sentido de minimizar os impactos gerados pela má gestão dos recursos naturais, que levam ao desaparecimento de várias espécies animais e vegetais. É muito importante também que essas tecnologias sejam mais acessíveis aos países periféricos, que são os que mais sofrem com a falta de regulamentação ambiental.

2.2 Reações Atmosféricas

Os altos níveis de ozônio troposférico têm atingido muitas áreas urbanas no mundo, originando episódios de poluição do ar, decorrente das reações entre os poluentes, induzidas pela luz. Este fenômeno é conhecido como *smog* fotoquímico.

O processo de formação do *smog* envolve centenas de reações diferentes, sendo os principais reagentes o óxido nítrico (NO) e os compostos orgânicos voláteis (COV). As concentrações de ozônio troposférico dependem da concentração relativa e absoluta de seus percussores e de parâmetros meteorológicos (radiação solar, direção e intensidade dos ventos, cobertura de nuvens e etc.). O ozônio é formado pela reação dos COV com os NOx e oxigênio, em presença de luz solar, como é mostrado de forma genérica pela Equação 1.



Em resumo, a formação do ozônio troposférico se inicia com as reações que envolvem os óxidos de nitrogênio. As principais formas dessas emissões desses óxidos ocorrem em processos industriais, que operam com chamas em altas temperaturas como fornos, incineradores e caldeiras. Isso torna o controle de emissão desses gases uma tarefa muito difícil (UEDA, 2010).

Assim, quando o nitrogênio presente no ar reage com o oxigênio gasoso, em presença de altas temperaturas, é formado o óxido nítrico, como mostrado pela Equação 2.



O óxido nítrico (NO), por sua vez, ao entrar em contato com o oxigênio do ar se converte em NO₂. Em altitudes mais baixas, onde o comprimento de onda das radiações incidentes varia entre 280 e 420 nm, a única fonte de oxigênio atômico se dá pela decomposição fotoquímica do NO₂.



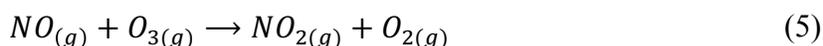
A fotólise do NO₂ resulta em um átomo de oxigênio que reage com a molécula de oxigênio presente no ar e produz ozônio. Finlayson-Pitts e Pitts (1997) descrevem muito bem a formação do ozônio troposférico, e apontam que a reação mais importante nesse processo é entre

o oxigênio atômico e o oxigênio molecular:



Sendo M uma molécula que remove a energia de reação e estabiliza a molécula de O_3 . Portanto, como a concentração de oxigênio molecular é relativamente elevada e a concentração de oxigênio atômico é muito pequena, o destino mais provável dos átomos de oxigênio criados pela decomposição fotoquímica do O_2 , não é a sua colisão mútua para regenerar novamente moléculas de O_2 , mas sim a sua colisão com moléculas intactas de oxigênio diatômico e não dissociadas, resultando, assim, na produção de ozônio (BAIRD;CANN, 2008).

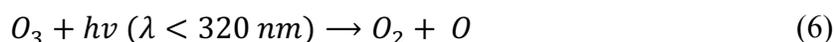
Em elevadas altitudes, na presença de radiação ultravioleta, A molécula de NO resultante da fotólise do dióxido de nitrogênio é oxidada por esse ozônio, resultando novamente em NO_2 e O_2 .



Esse ciclo não aumenta a produção líquida de ozônio. Entretanto, a presença dos COV introduz alguns radicais que alteram a dinâmica desse ciclo, já que a presença dos hidrocarbonetos reativos geram radicais que substituem o ozônio na reação de oxidação apresentada pela Equação 5.

Segundo Atkinson (2000), as reações que ocorrem com substituição da molécula de ozônio, são iniciadas pelos radicais $HO_2 \cdot$ e $RO_2 \cdot$, onde R representa um radical alquil. A geração dos radicais orgânicos peróxido ($RO_2 \cdot$) ocorre pelo ataque de um radical hidroxila (OH) nos hidrocarbonetos.

A forma mais comum de se obter o radical hidroxila é pela decomposição fotoquímica do ozônio, que produz átomos de oxigênio excitados e atacam moléculas de água. O processo é descrito pelas Equações 6 e 7:



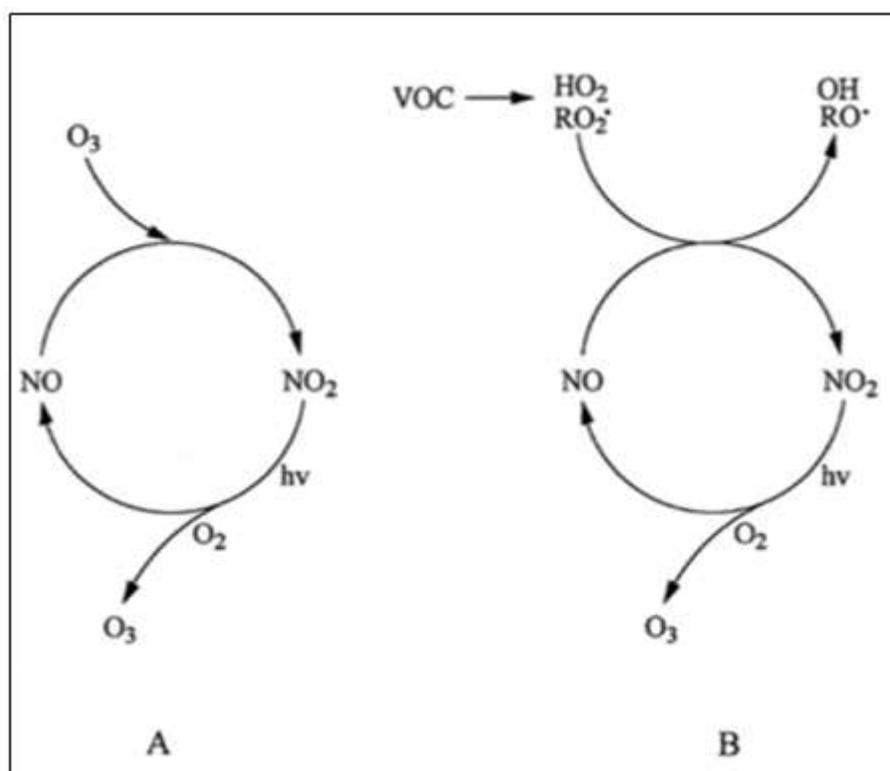
A quantidade de carbono e a estrutura dos hidrocarbonetos determinam o número e a forma dos radicais peróxidos e assim, o número de conversões do NO para NO_2 , as quais ocorrem

enquanto o hidrocarboneto é oxidado (DALLAROSA, 2005).



As Equações 8 e 9 mostram que na presença desses radicais, a oxidação do monóxido de nitrogênio para dióxido de nitrogênio deixa de ser realizada com o consumo de ozônio, resultando em seu acúmulo. Portanto, a taxa de geração de ozônio está intimamente ligada à taxa de produção de radicais provenientes dos COV ($RO_2 \cdot$).

Figura 2-Esquema da reação da reação NO-NO₂-O₃, sem a presença de COV (A), e (B) NO-NO₂-O₃ na presença de COV



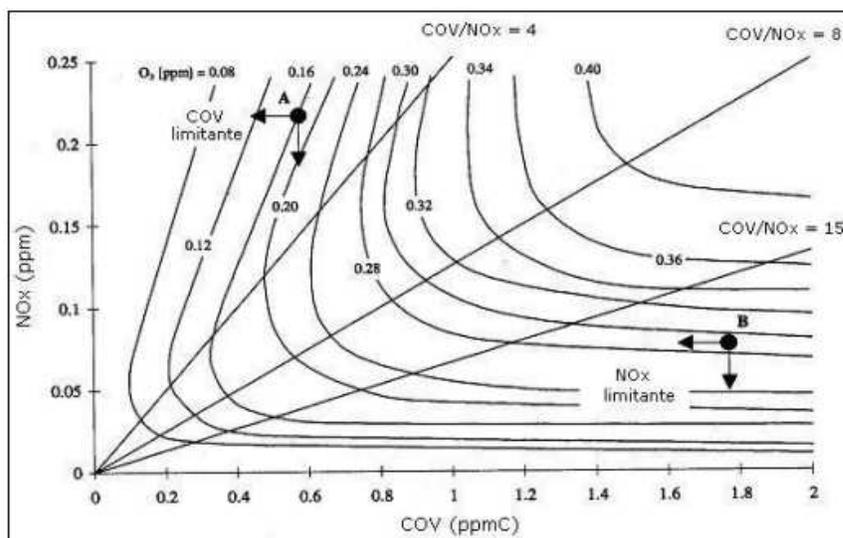
Fonte: Adaptado de Atkinson (2000)

Um esquema de como a presença dos COV interferem no aumento da produção líquida de O₃ pode ser visto na Figura 2. Os compostos orgânicos voláteis apresentam diferentes taxas e

mecanismos reacionais na geração de ozônio. Embora a reatividade dos compostos seja dependente das condições ambientais nas quais eles reagem, faz-se necessário o desenvolvimento de políticas que controlem e quantifiquem a formação de ozônio na atmosfera (PASSANT, 2002).

O aumento da concentração de ozônio é dependente da interação entre as frações de COV, da concentração dos radicais hidroxila e da disponibilidade de NO_x na atmosfera, conforme demonstrado por Seinfeld e Pandis (1998). Essa relação é apresentada pela Figura 3, em que a formação de ozônio a partir de diferentes relações de misturas de NO_x e COV formam um conjunto de isopletas.

Figura 3 - Isopletas de formação de O_3 , para diferentes taxas de mistura de NO_x e COV



Fonte: Seinfeld e Pandis (1998)

As isopletas confirmam os ciclos reacionais mostrados na Figura 2, já que em uma região onde o COV é um reagente limitante, as moléculas de O_3 competem com as de COV diminuindo a produção líquida de O_3 .

Observa-se pelo comportamento das curvas da Figura 3, que para uma dada concentração de COV existe uma concentração de NO_x que produz uma quantidade máxima de O_3 . Portanto para uma relação COV/NO_x menor que 4, o aumento de NO_x conduz à diminuição da formação de ozônio, já que a concentração de COV é limitante, já para relações $\text{COV}/\text{NO}_x > 15$, o

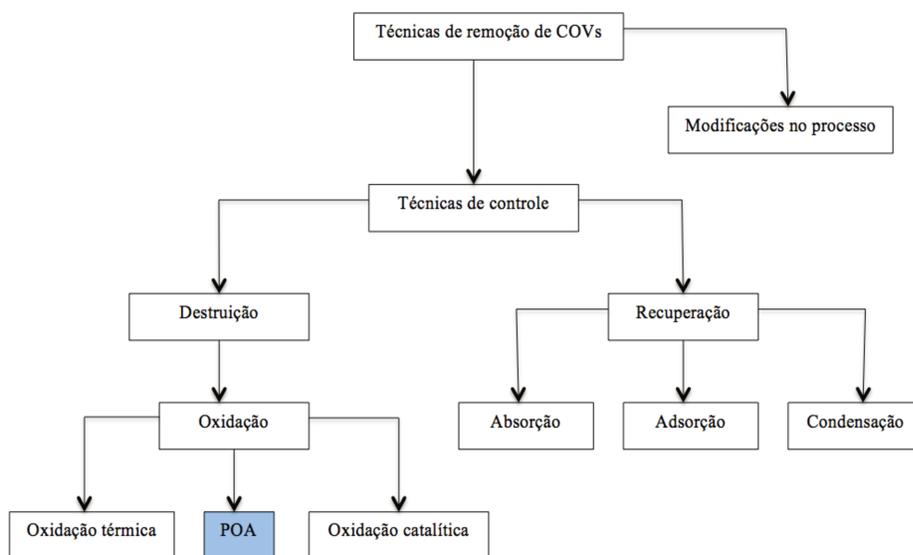
aumento da concentração de NO_x conduz a um aumento da formação de ozônio, visto que ele é o reagente limitante.

2.3 Técnicas de Tratamento

Uma forma de desenvolver estratégias para atuar no controle e nas práticas de redução de emissões de COV é através de uma análise passo a passo.

O primeiro passo é o de quantificar as emissões por uma análise das etapas do processo, que deve se iniciar pelos balanços materiais, por meio de amostragem e medição ou estimativa do fluxo de ventilação. Em seguida, as fontes significativas são identificadas possibilitando que algumas estratégias de projetos sejam desenvolvidas para resolver os problemas.

Figura 4 - Fluxograma das técnicas de remoção de COV



Fonte: Adaptado de Khan e Ghoshal (2000)

Tanto a eficácia, quanto as vantagens e desvantagens das tecnologias de controle convencionais devem ser cuidadosamente estudadas. A seleção de uma determinada tecnologia de controle deve ser baseada em muitos fatores, como concentração dos COV, eficiência de destruição, especificidade dos métodos de controle e tipo de resíduos secundários gerados.

2.3.1 Métodos de recuperação

2.3.1.1 Adsorção

O método de adsorção usualmente opera em dois ciclos, o de adsorção e o de regeneração. No ciclo de adsorção, o fluxo contaminado passa por um leito e os COV são adsorvidos pelo adsorvente que, na maior parte das vezes, é o carvão ativado. No ciclo de regeneração, o fluxo contaminado com orgânicos é desviado para um leito limpo para dar continuidade ao processo de adsorção, e no leito já saturado injeta-se um gás quente, que pode ser vapor, ar ou N₂. Este gás passa através do leito, vaporizando os orgânicos voláteis e retirando-os dos poros do adsorvente para limpar o leito (SUDNICK;CORWIN, 1994).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos, a adsorção física e a quimissorção, que é classificada de acordo com o tipo de interação entre adsorbato e o adsorvente. Nesse caso, ocorre a adsorção física, que é quando as moléculas orgânicas penetram nos poros do adsorvente e interagem com a superfície por meio de atrações *Van der Waals*. Essa força de atração é caracterizada por apresentar um baixo valor do calor de adsorção e pelo fato de estabelecer o equilíbrio de adsorção rapidamente (WILLIAM, 1997).

2.3.1.2 Absorção

A absorção é utilizada para remover compostos orgânicos voláteis a partir do contato entre uma corrente de gás contaminada e uma corrente de solvente líquido. Os compostos orgânicos voláteis solúveis devem ser transferidos para a fase líquida, e, conseqüentemente, a corrente de ar é limpa. O processo ocorre em uma torre absorvente projetada para fornecer a área de contato necessária para facilitar a transferência de massa entre as duas fases. Geralmente são utilizados recheios e pratos dentro das colunas, com o intuito de melhorar o contato líquido-vapor. O sistema de absorção pode ser concebido para operar com vazões bem elevadas e com concentrações de

compostos orgânicos voláteis variando entre 500 e 5000 ppm, podendo atingir uma eficiência de remoção de 90 a 98% (KHAN; GHOSHAL, 2000).

2.3.1.3 Condensação

A condensação refrigerada pode ser uma boa opção para o controle de emissões, dependendo da mistura de emissões orgânicas, suas pressões de vapor e a viabilidade para a recuperação e reciclagem. Devido às limitações mecânicas e de demanda energética, estes sistemas estão limitados pela capacidade de fluxo (SUDNICK; CORWIN, 1994).

Um sistema de condensação de compostos orgânicos voláteis consiste em dois estágios essenciais: desumidificação e condensação dos compostos. O objetivo da desumidificação é remover a umidade para prevenir os efeitos prejudiciais do congelamento, que ocorrem quando o gás é arrefecido a temperaturas inferiores a 273K. Devido aos regulamentos ambientais rigorosos impostos sobre a emissão dos COV, os efluentes gasosos têm de ser arrefecidos a temperaturas muito baixas (DUNN; EL-HALWAGI, 1994).

Khan e Ghoshal (2000) defendem que a condensação seja a técnica mais adequada em sistemas que envolvem apenas um solvente, pois ela produz um produto líquido que posteriormente deve ser tratado para remover a água condensada e, possivelmente, para separar outras espécies químicas. Se o sistema envolve mais de um solvente, o processo de condensação fica mais complexo, podendo se tornar inviável.

Os COV recuperados podem ser reutilizados no processo, utilizados como solventes de lavagem durante a limpeza de equipamentos, queimado como combustível alternativo em caldeiras, enviados para fora do local de eliminação ou revendido.

2.3.2 Métodos de destruição

De acordo com Liotta (2010), os métodos mais eficazes para a destruição de compostos orgânicos voláteis são a oxidação térmica e catalítica, sendo a última a mais popular, porque, em muitos casos, é mais versátil e econômica para tratar baixas concentrações de emissões orgânicas.

Além disso, a oxidação catalítica opera à temperaturas relativamente baixas e em condições controladas, evitando a emissão de subprodutos indesejáveis, tais como as dioxinas e os NO_x .

2.3.2.1 Oxidação Térmica

A oxidação térmica é um método tradicional para controlar as emissões de COV por oferecer uma grande flexibilidade, capaz de lidar com diferentes condições de entrada, como correntes de baixas vazões e altas vazões. Os oxidantes térmicos utilizam o contato de chama direta com os rejeitos orgânicos, que atuam como combustível, na presença de oxigênio, para aumentar a temperatura de operação. Isso possibilita a decomposição desses contaminantes em dióxido de carbono, água e outros compostos. Por se tratar de uma oxidação, é importante que estes sistemas funcionem sempre com a concentração de oxigênio em excesso, na faixa de 5 a 15% (SUDNICK;CORWIN, 1994).

A oxidação térmica opera a elevadas temperaturas, entre 700 e 1000 °C, o que leva a duas grandes desvantagens, a primeira é que se a concentração de COV for baixa é necessário adicionar uma quantidade maior de combustível ao sistema, a segunda é a formação de NO_x , que também é um grande problema ambiental (KHAN; GHOSHAL, 2000).

2.3.2.2 Oxidação catalítica

A oxidação catalítica é um sistema parecido com a oxidação térmica, só que ele opera a temperaturas mais baixas, na faixa de 370-480 °C. Isso é possível devido à presença de catalisadores (KHAN; GHOSHAL, 2000). Mas uma das grandes desvantagens é a rápida desativação catalítica, que pode ocorrer devido à temperatura de operação.

A fotocatalise é um tipo de oxidação catalítica no qual o processo opera na presença de um catalisador e de uma fonte de energia, que é proveniente de uma fonte luminosa. A vantagem de se trabalhar em baixas temperaturas deve-se a minimização dos problemas com a desativação catalítica. Quando se adiciona ao sistema fotocatalítico uma espécie oxidante, como é o caso do

radical hidroxila (OH \cdot), o processo passa a ser considerado uma mescla entre oxidação catalítica e processos mais modernos, chamados Processos Oxidativos Avançados.

2.3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizam espécies oxidantes em seus processos, e apresentam semelhanças consideráveis, devido à participação desses radicais na maioria dos mecanismos que se encontram presentes durante a reação, onde se mostram extremamente instáveis e reativos por causa de seu alto potencial de oxidação (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

Tabela 1 - Potencial de oxirredução das principais espécies oxidantes

Espécie Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (OH \cdot)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Íon permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68

Fonte: Adaptado de Domènech (2001)

O radical hidroxila por ter alto potencial de redução ($E^0 = 2,8$ V), como pode ser visto pela Tabela 1, é um dos principais agentes nesses processos, dado que o radical hidroxila é muito instável e reativo. Os principais processos oxidativos avançados são descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais processos oxidativos avançados

Processo	Principais reações	Referência
O ₃	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2 + \dot{O}_3^-$	(BELTRÁN, 2004)
O ₃ /H ₂ O ₂	$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2\dot{O}H + 3O_2$	(GLAZE;KANGT, 1989)
UV/O ₃	$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2\dot{O}H + O_2$	(GLAZE;KANGT, 1989)
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\dot{O}H$	(LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993)
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	$O_3 + H_2O_2 + H_2O + hv \rightarrow 4\dot{O}H + O_2$	(BELVER,2003)
Reagente Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \dot{O}H$	(WALLING; GOOSEN, 1973)
Fotocatálise	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$ $TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + \dot{H}O_{ads} + H^+$ $TiO_2(h^+) + HO_{ads} \rightarrow TiO_2 + \dot{H}O_{ads}$ $TiO_2(h^+) + RX_{ads} \rightarrow TiO_2 + \dot{R}X^+_{ads}$	(ILIEV, 2004)

Nas reações de oxidação à base de UV espera-se que a eficiência do sistema melhore proporcionalmente com o aumento da disponibilidade de radical hidroxila, entretanto, nem sempre isso ocorre. Se o peróxido de hidrogênio estiver presente em excesso, pode agir como um sequestrante de radicais livres, diminuindo as concentrações de radical hidroxila, ou pode absorver a energia proveniente da fonte luminosa, inibindo a absorção de UV que deve ser feita pelos contaminantes para que ocorra a fotólise direta (PARMAR;RAO, 2009).

Teixeira e Jardim (2004) citam algumas das principais vantagens do POA, em relação aos outros processos de remediação, que são:

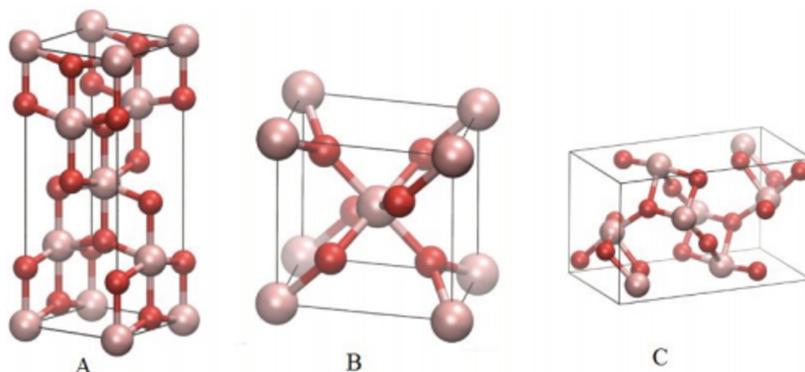
- Mineralizam o poluente;
- Transformam compostos orgânicos refratários (classe de compostos estáveis e tóxicos) em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados como pré ou pós tratamento de outros processos;
- Geralmente não precisam de um pós tratamento ou disposição final;
- Possibilitam tratamento *in situ*;
- Na maioria dos casos apresenta baixo consumo de energia.

2.4 Dióxido de Titânio (TiO₂)

Muitos semicondutores como TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS, Fe₂O₃ podem agir como catalisadores em processos de oxidação e redução, mediados pela luz, devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade muitas vezes não é satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd²⁺ e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o TiO₂ é o mais amplamente estudado, devido principalmente à baixa toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA;JARDIM, 1998).

O TiO₂ é um material relativamente barato, não tóxico e fácil de manusear, o que é interessante, especialmente pela vasta aplicabilidade, evidenciado pelo grande número de publicações que têm aparecido nas últimas décadas, como foi observado por Chen, Nanayakkara, e Grassian (2012). Também é um material semicondutor que na fase anatase apresenta um *band gap* de aproximadamente 3,2 V, que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 390 nm. Ele se apresenta em três principais polimorfos, que são a anatase, o rutilo e o brookite (CHEN, 2012). As formas podem ser vistas pela Figura 5.

Figura 5 - Estrutura cristalina da (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookite



Fonte: Neris (2014)

Ambas as fases anatase e rutilo podem absorver energia na faixa de espectro do UV, sendo que o rutilo também absorve comprimentos de onda próximos ao visível. Esse fato pode sugerir que o rutilo seja mais ativo como fotocatalisador, entretanto, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia entre estes dois tipos de TiO₂ (SUWA; INAGAKI; NAKA, 1984), e a outra hipótese seria a baixa capacidade de adsorção de O₂ na superfície do rutilo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O pó de TiO₂ (Degussa, P-25), que é o material mais utilizado em reações fotocatalíticas, contém as fases anatase e rutilo numa proporção de cerca de 3:1. Essa composição é geralmente aceita como a que exibe melhor eficiência fotocatalítica em comparação com outras formas, e que tem sido amplamente utilizada como um material de referência em estudos de laboratório. Os tamanhos médios das partículas de anatase e rutilo são de 85 e 25 nm, respectivamente (OHNO, 2001).

Os trabalhos apresentados por Ohtani (2010) mostram que a titânia da Degussa (Evonik), a aeróxido TiO₂-P25 é o catalisador de titânia que é mais amplamente utilizado devido aos seus níveis relativamente elevados de atividade em diversos sistemas de reação fotocatalítica.

2.5 Fatores importantes na fotocatalise

Durante as últimas décadas, foram publicados muitos trabalhos científicos na área de Processos Oxidativos Avançados (POA), com abundantes resultados positivos na destruição de compostos orgânicos. Infelizmente os autores não levam em consideração os fatores que podem influenciar diretamente o processo. A maioria deles trabalha com uma cinética lenta, e consequentemente com altos tempos de residência e elevado consumo de energia (ÁVILA, 2002). Para uma aplicação industrial viável é interessante que o sistema opere com tempo de residência baixo.

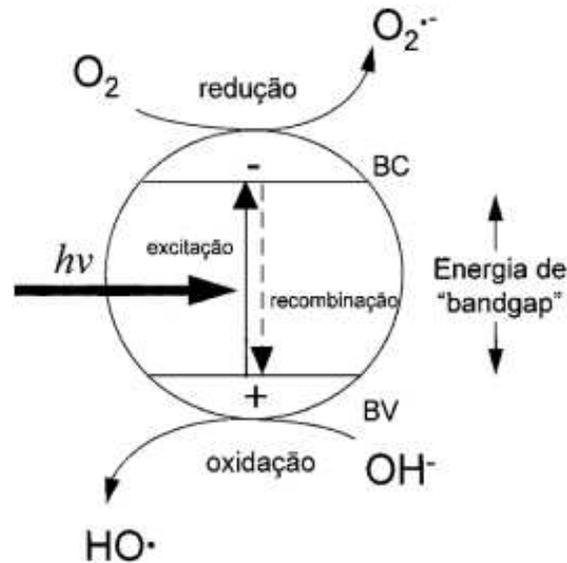
Os processos oxidativos avançados sofrem influência de vários fatores operacionais, por isso a importância de investigar como e com qual peso e como cada um deles interfere no desempenho do sistema fotocatalítico.

2.6 Oxidação de Moléculas Orgânicas pela Fotocatalise

Sabe-se que quando é fornecida uma quantidade de energia apropriada, capaz de sensibilizar a matriz do catalisador, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, deixando uma lacuna deficiente de um elétron, h^+ , na banda de valência e consequentemente um excesso de carga negativa na banda de condução, e^- . Bandas estas, responsáveis pelas reações de oxidação e redução, respectivamente (SCHNEIDER, 2014).

A fotocatalise tem uma grande atuação na degradação de moléculas orgânicas, onde o potencial de redução necessário para oxidar um substrato orgânico é determinado pela posição da banda de valência. A Figura 6 mostra a formação do par elétron-lacuna e a formação de espécies oxirredutoras.

Figura 6 - Esquema simbolizando a excitação do fotocatalisadores de TiO₂



Fonte: Nogueira e Jardim (1998)

2.7 Absorção de Fóton Pelo TiO₂

O processo inicial da fotocatalise heterogênea dos compostos orgânicos e inorgânicos nos semicondutores se dá pela geração do par elétron-lacuna. A Equação 10 representa a quantidade de energia fornecida pela fonte luminosa, capaz de excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Essa energia deve ser suficientemente igual ou maior à energia da *band gap* do semicondutor.



Em geral, a absorção de fótons na fotocatalise está relacionada com a propriedade do volume sólido do material, chamado *bulk*. Entretanto, o processo de transferência de elétrons se torna mais eficiente se as espécies orgânicas a serem degradadas estiverem pré-adsorvidas na superfície, que é onde ocorrem as principais reações (HENDERSON, 2011).

A absorção de fótons pelo TiO₂ é bem conhecida e depende essencialmente de suas fases cristalinas. Dependendo das proporções de anatase e rutilo, o semicondutor pode apresentar uma energia de *band gap* (E_g) entre 3,0 e 4,0 V. Portanto, a menor energia de um fóton para gerar

portadores de carga com maior probabilidade é em torno de 4,0 V (GLASSFORD;CHELIKOWSKY, 1992).

Esse processo ocorre simultaneamente, e enquanto na superfície do semiconductor ocorre a doação de elétrons para reduzir uma espécie receptora, que no caso são as moléculas de oxigênio, em contrapartida uma lacuna pode migrar para a superfície, onde existe um elétron de uma espécie doadora, e oxidá-la (SEKIYA, 1998).

2.8 Reações na Superfície

A Figura 6 também apresenta a geração dos transportadores de carga, quando as lacunas e elétrons chegam até a superfície do semiconductor e reagem com doadores e receptores de elétrons que estão adsorvidos na sua superfície. Tipicamente, as lacunas fotogeradas da banda de valência interagem com as moléculas de água e COV adsorvidas na superfície, dessa reação são gerados radicais hidroxila e radicais dos compostos orgânicos. Em contrapartida os elétrons excitados da banda de condução reagem com as moléculas de oxigênio, tendo como produto íons superóxidos.

Segundo Henderson (2011), é quase um consenso que as reações fotoquímicas, envolvendo moléculas de oxigênio nas redes cristalinas de TiO_2 resultam na formação de radicais hidroxilas, que participam de outras reações de oxidação. Também pode ser constatado pelo trabalho de Wu (2010) que o radical hidroxila é considerado a principal espécie responsável pela oxidação dos COV, embora algumas reações de oxidação também possam ser iniciadas diretamente nas lacunas da banda de valência, quando a adsorção do substrato é alta e quando a sua concentração também é relativamente alta.

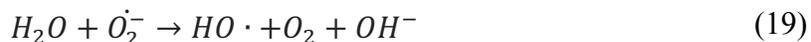
O radical superóxido também tem sido usado como uma outra via de reação para degradação dos COV. Quando TiO_2 está sujeito à irradiação de luz e os elétrons são excitados da BV para a BC, tem sido relatado que as moléculas de oxigênio adsorvidas agem como capturadoras de elétrons e se combinam com elétrons da BC para formar ânions superóxidos no ar ou no ar saturado com água, afastados da superfície do catalisador. A concentração de superóxido aumenta com o aumento de O_2 . Isto indica que durante as reações fotocatalíticas os elétrons fotogerados são presos principalmente por moléculas de oxigênio adsorvidas, levando à formação de superóxido.

O radical superóxido atua como um intermediário que está envolvido na oxidação de produtos orgânicos (WU, 2010).

A sequência de reações apresentada por Teixeira e Jardim (2004) envolve apenas reações de O_2 com espécies adsorvidas na superfície do catalisador, e pode ser vista pelas equações abaixo.



Como mostram a sequência de equações acima, o oxigênio tem um papel importante ao atuar como um receptor de elétrons, formando o radical superóxido, que pode subsequentemente produzir peróxido de hidrogênio, cuja decomposição também gera radicais hidroxila.



2.9 Cinética da reação

Para se definir o ajuste cinético de um processo reacional é necessário conhecer a etapa controladora da reação, que por sua vez determina a cinética global. Nas reações de catálise heterogênea envolvendo duas fases (gás-sólido), existem diversos fenômenos, sendo eles físicos, químicos e físico-químicos, além da transferência de massa e da difusão intra e/ou extra partícula, que ocorrem no caminho das moléculas reagente até que elas alcancem os sítios ativos, onde a reação de fato ocorre (Schmal 2009).

CHEN et al. (1999) acreditam que os mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos voláteis podem ocorrer de duas maneiras, no seio do fluido através dos radicais livres ou por via direta na superfície do catalisador. Entretanto não se sabe bem como ocorre as reações sobre os sítios ativos nem qual é a cinética quando se envolve tantas variáveis.

Assim os estudos que envolvem fotocatalise heterogênea trabalham na investigação de parâmetros que influenciam diretamente na oxidação dos compostos de interesse e que melhoram a taxa de reação e/ou a conversão do processo.

Para isso são utilizados vários tipos de reatores nessa área de pesquisa, dentre eles existe um destaque para os reatores de mistura, leito fixo e tubular. São analisados alguns parâmetros importantes que influenciam diretamente a cinética do processo, que são mostrados nas sessões seguintes.

2.9.1 Transferência de massa

No processo catalítico heterogêneo, em que o catalisador está imobilizado na superfície do reator, a transferência de massa desempenha um papel significativo nas reações fotocatalíticas por apresentar uma resistência na difusão dos reagentes do seio do fluido até os sítios ativos, e dos produtos no caminho de volta ao seio do fluido (Mehrotra, Yablonsky, e Ray 2005).

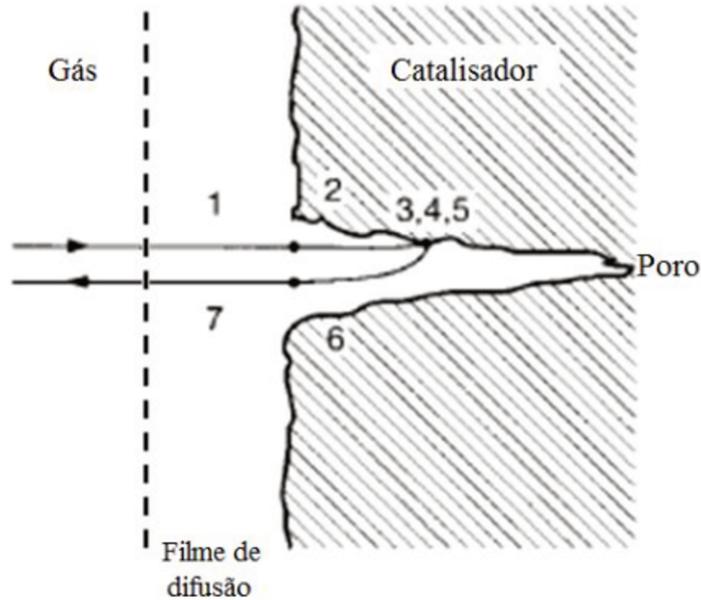
Esse caminho é representado pelas sete etapas e descritos por Hagen (2006) como sendo:

1. Difusão dos reagentes através da camada limite até a superfície do catalisador
2. Difusão dos reagentes para dentro dos poros
3. Adsorção dos reagentes na superfície interna dos poros
4. Reação química na superfície do catalisador
5. Dessorção dos produtos da superfície do catalisador
6. Difusão dos produtos para fora dos poros
7. Difusão dos produtos através da camada limite até o meio gasoso

Todas as etapas descritas por Hagen (2006) interferem na velocidade global da reação. Se as etapas que envolvem difusão interna ou externa forem limitantes, espera-se que a velocidade ou taxa de reação global seja menor. Portanto, se no processo as etapas 1,2, 6 e 7 são relevantes, trata-se de uma macro cinética e deve-se levar em consideração os distintos fenômenos de transporte, e essas etapas só podem ser ignoradas se forem muito mais rápidas em comparação ao tempo da reação química (Vannice 2005).

Segundo HAGEN (2006) a taxa de reação efetiva pode ser influenciada por parâmetros como a taxa de transporte na difusão da camada limite. NOGUEIRA e JARDIM (1996) mostram que quando existe uma limitação por transferência de massa o aumento da turbulência melhora o desempenho do reator, e quando o escoamento acontece em regime laminar a resistência à transferência de massa é maior, devido a formação de uma camada limite. Assim para minimizar a resistência à transferência de massa podem ser feitas alterações na configuração do reator, afim de aumentar a agitação do sistema, ou pode-se aumentar o fluxo de circulação no meio reacional (número de Reynolds) (Mehrotra et al. 2005).

Figura 7 - Etapas da difusão de reagentes e produtos na fotocatalise



Fonte: Hagen (2006)

A medida do número de Reynolds é um parâmetro para mostrar o regime de escoamento do fluido no meio reacional. Para tubos anulares concêntricos, em sistemas isotérmicos ele é calculado da seguinte forma (Fox, McDonald, e Pritchard 2006):

$$Re = \frac{\rho v D_{eq}}{\mu} \quad (22)$$

Sendo o diâmetro equivalente (D_{eq}) obtido por:

$$D_{eq} = D_{ext} - D_{int} \quad (23)$$

E a velocidade por:

$$v = \frac{\text{vazão volumétrica}}{\text{área transversal do anel}} = \frac{Q}{\frac{\pi(D_{ext}^2 - D_{int}^2)}{4}} \quad (24)$$

Onde R_e é o número de Reynolds, v a velocidade de escoamento, Q a vazão volumétrica e D_{ext} e D_{int} , diâmetro externo e interno respectivamente.

A rugosidade da tubulação e o número de Reynolds são necessários para a definição do regime de escoamento, que é obtido pelo diagrama de Moody, o qual mostra que para $Re < 2100$ o regime é laminar e independe do fator rugosidade.

O estudo apresentado por Mehrotra (2005), mostra que se existe uma resistência à transferência de massa externa a taxa da reação é dependente da vazão, e conseqüentemente dependente da velocidade de escoamento. Ele mostra que ao se aumentar a vazão do sistema, a taxa de reação aumenta até um valor limite em que já não é mais possível diminuir a camada de difusão, que se apresenta como um fator limitante ao processo.

2.9.2 Influência da umidade em sistemas gasosos

Os autores Martra (1999) e Augugliaro (1999) relataram que a remoção da água da alimentação resulta na perda de atividade do sistema catalítico, o que indicou que a água era necessária para manter a ligação superfície-OH em TiO_2 para a produção de radicais hidroxila.

O estudo da adição de moléculas de água em um sistema de fotocatalise, também foi apresentado por Park (1999). Nesse trabalho, ele demonstra que existe uma relação entre o aumento da quantidade de vapor de água inserido no sistema e a oxidação completa de etileno. Onde as moléculas de água são absorvidas na superfície irradiada da matriz de TiO_2 , o que desencadeia a formação de espécies OH, que são radicais precursores da reação de oxidação. Guo et al. (2008) reforça essa tese ao mostrar que etilbenzeno na presença de TiO_2 , impregnado com três metais diferentes, todos sistemas se comportam da mesma forma, ou seja, a atividade catalítica aumenta com o aumento da umidade até que um ponto ótimo seja alcançado e ocorra a estabilização da conversão.

A faixa de umidade relativa, ideal para que o sistema opere em condições ótimas, foi verificada no trabalho de Rochetto (2012), onde fica demonstrado que a umidade relativa na faixa entre 23% e 80% não altera os resultados de degradação. Portanto, é importante trabalhar com um sistema que garanta o mínimo de umidade para que as reações ocorram no ponto ótimo. Uma adição

maior que 80% de umidade relativa, mostrou uma diminuição da eficiência do processo. Isso pode ocorrer porque o excesso de vapor de água ocupa os sítios ativos do catalisador, e impede que as moléculas de oxigênio, essenciais nas reações de oxidação, participem delas (PARK, 1999). Para Rochetto (2012), essa diminuição de eficiência pode ainda estar ligada ao consumo de radicais superóxidos (O_2^-) pelas moléculas de água.

O comportamento da degradação de n-octano em função da umidade relativa foi apresentado por Rochetto (2012), onde são obtidos dados em um sistema com as mesmas condições de operação que o presente trabalho, portanto, foi utilizado o mesmo detector de hidrocarbonetos, mesma faixa de concentração e temperatura. Chegou-se à conclusão de que, para uma faixa entre 10% e 80% de umidade relativa, atingiu-se o valor máximo de conversão da reação. Assim, é importante manter e controlar a reposição de umidade para o sistema, a fim de evitar que falte ou tenha um excesso de moléculas de água no meio reacional.

Guo et al. (2008) também demonstram a importância de se controlar a umidade, já que ela afeta diretamente a formação dos intermediários e a forma com que interagem os reagentes, intermediários e a umidade nos sítios ativos dos catalisadores.

O que torna a análise mais complexa, já que o fator umidade influencia não só a velocidade como também o mecanismo da reação, e conseqüentemente a formação de subprodutos. Isto indica claramente que a umidade é um fator importante nas reações de degradação de hidrocarbonetos.

2.9.3 Concentração Inicial

O foco de tecnologias que tratam efluentes gasosos contaminados com COV é em correntes de baixa concentração de contaminantes, já para concentrações mais elevadas geralmente não é viável a degradação desses compostos e sim a sua recuperação.

Geralmente, a cinética nesse tipo de sistema depende da adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, sendo que a velocidade de degradação varia proporcionalmente com o grau de recobrimento do semicondutor até uma concentração igual ou superior ao número de sítios superficiais (saturação). Além disso, também se observa que, para soluções mais concentradas, a

interação do composto alvo com a radiação torna-se um fator limitante (GOGATE;PANDIT, 2004).

Mo, Zhang, e Xu (2013) fazem uma análise de como a umidade e a concentração de entrada influenciam na degradação do tolueno, eles constataram que as a concentrações de COV na entrada e o teor de umidade provocam diferentes respostas no sistema. Os dados são fornecidos em ppbv e mostram que para correntes de entrada, com concentrações entre 90-250 ppbv e umidade relativa entre 5% e 40%, a degradação do tolueno é quase constante e próxima de 95%. Para uma concentração de entrada maior, entre 400 e 800 ppbv, com a umidade relativa próxima de 5% a degradação é quase zero, crescente com o aumento da umidade e atingindo o máximo da degradação quando a umidade relativa chega em torno de 20%, e apresenta ligeira queda para umidades superiores a 20%.

2.9.4 Fonte luminosa

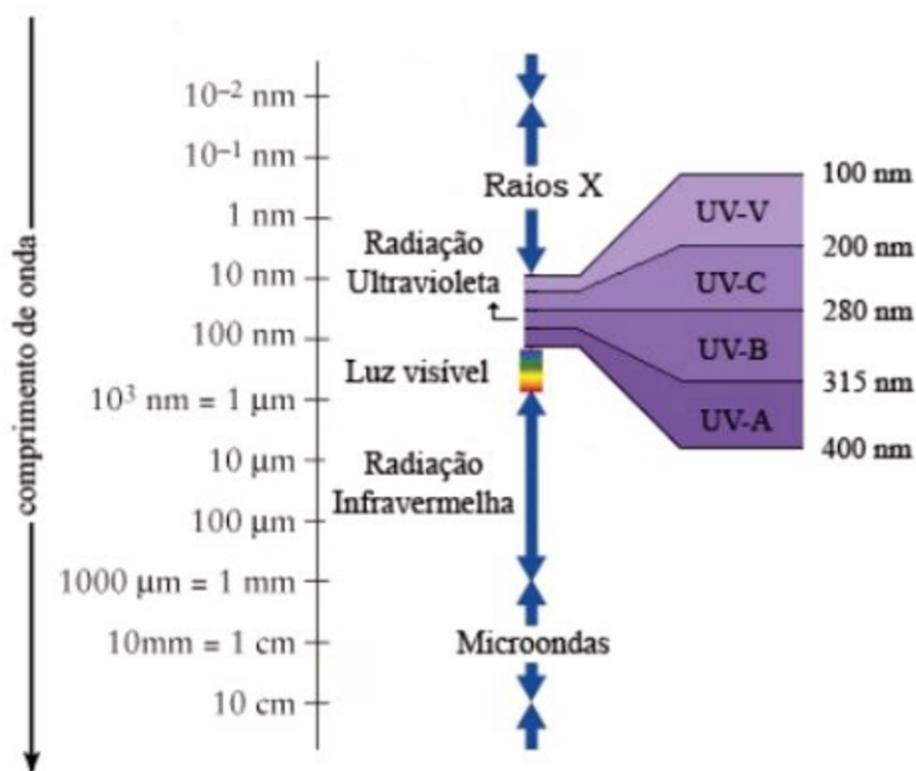
A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético que compreende desde 100 até 400 nm, sendo subdividida, geralmente, em quatro regiões, como mostrado na Figura 8.

As lâmpadas de UV são feitas de quartzo e preenchidas com vapor de mercúrio e argônio à baixa ou média pressão. Quando o catodo é energizado, a lâmpada de UV de baixa pressão emite a maioria de seus fótons no comprimento de onda 254 nm (ALAM, 2001). É também comumente utilizada como agente bactericida em tratamentos de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo uso de lâmpadas germicidas (NOGUEIRA;JARDIM, 1998)

Conforme é apresentado por Gonçalves (2004), nos processos oxidativos avançados, a radiação UV é prioritariamente absorvida por um semicondutor, gerando radicais hidroxila e depois reage com os compostos orgânicos por fotólise direta. A reação da radiação UV com oxidantes para gerar radicais hidroxila depende, em parte, dos comprimentos de onda emitidos pela radiação UV. Por exemplo, o ozônio absorve bem a radiação UV em comprimentos de onda acima de 253,7 nm, o qual corresponderia predominantemente à radiação emitida por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão e baixa intensidade. A absorção de UV pelo peróxido de hidrogênio apresenta picos em 200 nm com lâmpadas de UV de média pressão. Por esta razão, lâmpadas de UV de baixa

pressão são mais usadas em sistemas UV/ozônio, enquanto lâmpadas de UV de média pressão são normalmente utilizadas em sistemas UV/H₂O₂ para melhorar a geração de radicais hidroxila.

Figura 8 - Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda



Fonte: Alves (2005)

Como o TiO₂ necessita de uma energia de cerca de 3,2 V para ser ativado, pode-se utilizar a Equação 25 para estimar um valor de comprimento de onda que deve ser emitido pela fonte luminosa, para que seja necessário excitar os elétrons do semicondutor.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (25)$$

Sendo:

λ = comprimento de onda (nm)

h = constante de Planck ($4,13 \cdot 10^{-15}$ V)

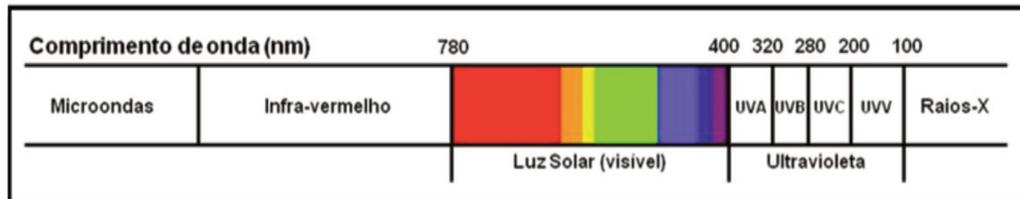
c = velocidade da luz ($2,99 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

h_ν = energia de ativação do TiO₂ (3,2 V)

Pelos cálculos, uma luz UV com comprimento de onda inferior a 380 nm já poderia ativar o catalisador de TiO₂. Para a obtenção da eficiência máxima em relação a este parâmetro, é importante que as demais espécies presentes não absorvam a radiação, a fim de que, idealmente, ela seja exclusivamente destinada para a fotoativação do catalisador (QOURZAL, 2005).

É comum também trabalhos que utilizam a radiação solar como fonte de energia para excitar o semicondutor, mas não apresenta boa eficiência. Isso se deve ao fato da luz visível apresentar comprimento de onda maior que 400 nm, como pode ser observado pela Figura 9.

Figura 9 - Espectro eletromagnético



Fonte: Rochetto (2012)

2.10 Partículas metálicas na fotodegradação de COV

Uma forma de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂ é retardando o processo de recombinação elétron-lacuna. Esta é uma etapa muito importante a ser estudada, pois é uma etapa competitiva no processo reacional de degradação de orgânicos. Várias estratégias têm sido utilizadas para melhorar a atividade do dióxido de titânio, segundo Kuvarega, Krause e Mamba (2011) a impregnação é uma introdução intencional de impurezas no material, com o intuito de

modificar suas características elétricas. Para eles, essa impureza deve alterar a energia do limite da banda de valência, reduzindo o *band gap*, sem abaixar a energia da banda de condução.

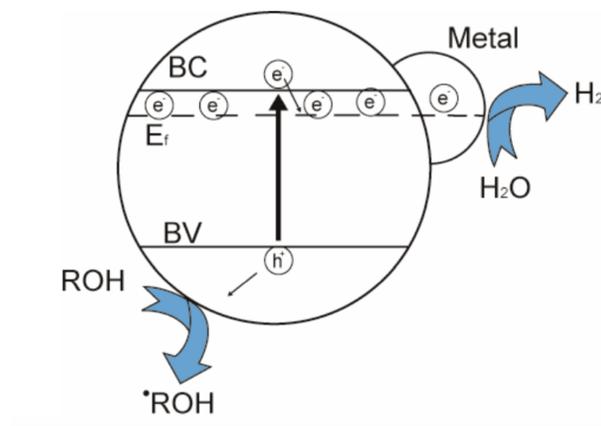
A principal forma de diminuir o processo de recombinação é introduzindo espécies receptoras de elétrons na superfície do semicondutor. A utilização de metais nobres como Pt, Au e Pd tem se mostrado bem eficiente no aumento da atividade fotocatalítica e na inibição do processo de recombinação elétron-lacuna. Pela Figura 10 percebe-se que os elétrons que povoam a banda de condução e que chegam à superfície do fotocatalisador migram para a interface do metal e, depois, são aprisionados na banda do componente metálico. Isso ocorre pelo fato das partículas metálicas alocarem os elétrons em níveis energéticos menores que os da banda de condução do semicondutor (CHEN, 2010).

Ao mesmo tempo em que a adição de metais facilita a rota de reação de decomposição dos COV, existe uma outra reação, de fotorredução do CO₂, que compete com a reação principal e forma hidrocarbonetos, como pode ser visto pela Equação 26.

Cada metal se comporta de maneira diferente nesse processo, inclusive na formação de secundários, como foi observado que na presença de Hg ou Pt a formação de formaldeído e carbono sólido é acelerada. Yui (2011) investigou sistematicamente o efeito de diferentes metais sobre a seletividade reacional, e relatou que o metano e o ácido acético são os principais produtos formados sobre o catalisador de TiO₂, quando Pd, Rh, Pt, Au, Cu, ou Ru foram utilizados na impregnação do catalisador. Já o sistema TiO₂/Pd apresenta grande seletividade para produção de metano a partir da redução do CO₂ (LINSEBIGLER, 1995).



Figura 10 - Transferência de carga entre fotocatalisador na presença de metal



Fonte: Adaptado de Subramanian, Wolf e Kamat (2004)

No estudo apresentado por CHEN et al. (1999), eles concluem que a impregnação de metal em TiO_2 em um sistema aerado, álcoois são oxidados mais rapidamente, por acelerar a transferência de elétrons para uma molécula protonada adsorvida e promover a dessorção de hidrogênio.

HEWER (2011) propõe que a deposição de metal em catalisadores altera a redistribuição de cargas elétricas por formarem uma dupla camada elétrica na interface semicondutor, formada pelo TiO_2 e pelo metal depositado. Essa redistribuição de cargas envolve as reações de oxirredução, e as partículas de metal funcionam como um catalisador das reações de redução das moléculas de O_2 , permitindo um aumento na geração de radicais $O_2^{\cdot-}$, por sua vez esses radicais reagem com as moléculas de água gerando radicais hidroxila. Depois da transferência do elétron na reação de redução, a superfície do metal fica deficitária de elétrons, que são repostos pelos elétrons fotogerados na excitação do semicondutor, e essa reposição de elétrons para a superfície metálica impede a recombinação do par elétron/lacuna (Sung-Suh et al. 2004).

2.10.1 Tipos de Metais

A modificação de semicondutores através da impregnação ou adição de metais em sua estrutura tem sido utilizada como uma maneira de melhorar a atividade de fotocatalisadores.

O paládio e a platina são os metais mais comumente usados nos processos de fotocatalise. Segundo Spivby e Butt (1992), esses dois metais são vastamente utilizados na produção de catalisadores em escapamentos automotivos, onde as temperaturas e velocidades espaciais são normalmente mais elevadas do que em processos típicos de controle de COV.

Apesar do paládio e da platina serem mais utilizados nos processos de fotocatalise, vários metais são estudados com o intuito de verificar a eficiência no processo de recombinação do par elétron/lacuna.

Nos estudos apresentados por Einaga, Ibusuki, e Futamura (2004), é utilizado em um sistema heterogêneo (gás-sólido), com reatores contendo TiO_2 impregnados com ródio em teor de 0,5% e 1,0% (m/m), para degradar benzeno. Ele demonstra que o sistema que utilizou ródio apresenta maior taxa de degradação de benzeno, quando comparado com os sistemas que utilizaram paládio e platina. Outra vantagem apresentada é que o sistema que utiliza ródio forma menos intermediários quando comparado com o sistema que utiliza TiO_2 puro.

Ainda no trabalho de Einaga et al. (2004), fica demonstrado a desvantagem de trabalhar com os compostos aromáticos, já que após algumas corridas experimentais o catalisador perde atividade, por ocorrer depósito de material carbonáceo em sua superfície. Para reativar o catalisador é proposto a circulação de uma corrente de hidrogênio ou nitrogênio gasoso a uma temperatura de 400 °C, o que aumentaria o custo e a periculosidade do processo.

Spivey (1987) já afirmava que o paládio e platina apresentavam grande potencial oxidativo, principalmente em hidrocarbonetos com cadeia contendo entre 2 e 8 carbonos. Chen et al. (1999) estudou a oxidação de álcoois e organoclorados em um sistema líquido e aerado, e utilizou-se TiO_2 puro e TiO_2 impregnado com platina e paládio, 1% (m/m), na presença de luz negra. Ao se comparar com o paládio, a platina apresentou uma oxidação três vezes maior dos álcoois e do metanol, embora ambos tenham um desempenho melhor do que com a titânia pura. Por outro lado, para a degradação dos organoclorados o sistema com TiO_2 puro apresentou melhores resultados.

Quando se trabalha com partículas metálicas, nota-se um problema comum que é a redução do metal na presença de oxigênio e conseqüentemente a perda da sua função. Esse fenômeno é demonstrado por Sheng et al. (2008), que indicam que a performance da oxidação fotocatalítica do Pd/TiO₂ pode estar relacionada com a mudança do estado de valência das espécies químicas. Então é analisada uma amostra 1,0% Pd/TiO₂ em quatro situações, antes de iluminar com UV, com 0,5; 1 e 3h de irradiação. As análises de XPS mostram que os picos Pd3d_{5/2} foram deslocados com a irradiação de luz UV, sugerindo que uma porção do Pd²⁺ da superfície do catalisador foi reduzido a Pd metálico após a exposição à luz UV, e que os átomos de oxigênio da superfície podem ter sido oxidados pelas lacunas, como sugere a Equação 27.



Assim, mesmo que ocorra a formação de óxido de paládio na superfície das partículas metálicas, na presença da luz UV o metal é reduzido e volta ao estado Pd⁰, que é a forma ativa na fotocatalise.

Estudos mais avançados adicionam dois metais com o intuito de aumentar a eficiência da atividade catalítica. Hosseini et al. (2007) investigaram um catalisador bimetálico feito com ouro e paládio. Segundo os autores a adição de um segundo metal melhora a estabilidade e a seletividade catalítica, já que um metal pode favorecer a dispersão do outro, quando um deles tende a formar partículas maiores.

2.10.2 Preparação de partículas metálicas

A síntese de nano partículas é de extrema importância em diversas áreas tecnológicas, como construção de sensores, microeletrônica, catálise, ação bactericida, células fotovoltaicas, entre outras, devido às suas intrínsecas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas (SHAMELI, 2010).

Com o intuito de melhorar a eficiência do sistema fotocatalítico, diferentes tipos de metais têm sido incorporados à estrutura da titânia, por isso é importante analisar os diferentes métodos de preparação do fotocatalisador de TiO₂, que resultam em diferentes estruturas

crystalinas, tamanhos e superfície morfológica, tempos de recombinação elétron-lacuna e transferência de carga entre superfícies (BHATTACHARYA, 2009).

O boroidreto de sódio (NaBH_4) é um agente redutor forte muito utilizado para obter nanopartículas de íons metálicos. O ânion boroidreto (BH_4^-) reage rapidamente com cátions metálicos como prata, platina, paládio, etc.

O tamanho de partícula tem uma influência significativa no processo da fotocatalise (CARP, 2004). Uma maior atenção tem sido dada aos catalisadores dopados e que apresentam partículas entre 1 e 10 nm, que têm apresentado vantagens, quando comparados com partículas maiores. A explicação pode ser devido aos seguintes fatores:

- A eficiência das reações de oxirredução em superfícies é melhorada como resultado do aumento da relação área de superfície por volume (ZHAO;YANG, 2003). Conseqüentemente, os pares de elétrons e lacunas fotogerados podem se difundir mais facilmente na superfície do catalisador e formar sítios ativos para as reações de oxirredução;
- Os portadores de carga se comportam de acordo com a mecânica quântica (HOFFMANN, 1995). Em partículas de tamanho quântico, as funções de onda dos portadores de carga estão distribuídas por toda a partícula, portanto, não há necessidade de difusão dos transportadores, minimizando a influência da transferência de massa na superfície do catalisador, a fim de realizar a reação redox (CARP, 2004).

2.11 Desativação Catalítica

Uma das desvantagens para a aplicação de TiO_2 na decomposição de contaminantes gasosos é a desativação do catalisador devido à forte adsorção de intermediários em sítios ativos em sua superfície (CAO, 2000).

Um fato importante que já foi observado em experimentos anteriores e também relatado por Einaga, Futamura e Ibusuki (2002) foi uma mudança na cor do catalisador, que mudou de branco para marrom após a oxidação de benzeno e tolueno. Ele indica que esse fenômeno ocorre devido ao depósito de subprodutos formados na superfície do TiO_2 . Na fotooxidação do ciclohexeno a superfície se alterou para uma cor amarelo-acastanhado. A conclusão do trabalho sugere

que os depósitos de carbono são responsáveis pela desativação catalítica, ocupam os sítios ativos do catalisador, o que faz com que ele perca a sua função.

Forzatti (1999) mostra que para as reações catalíticas envolvendo hidrocarbonetos (ou mesmo óxidos de carbono), ocorre formação de resíduos carbonáceos na superfície do catalisador, que tendem a cobrir fisicamente os sítios ativos e podendo ainda bloquear os poros do catalisador.

Quando existe perda de atividade por causa de depósitos de resíduos, é possível recuperar o catalisador. Cao (2000) mostra que para a recuperação de um catalisador desativado por tolueno, um tratamento térmico acima de 420 °C é capaz de decompor os intermediários, liberando os sítios ativos do TiO₂.

O problema em se trabalhar com elevadas temperaturas é que pode ocorrer a sinterização, que é a redução da área da superfície ativa provocada pela aglomeração e coalescência do metal (FORZATTI, 1999), o que pode levar a perda de atividade do semicondutor. Esse processo de recuperação deve ser bem analisado, já que apresenta um custo energético extra, e não se sabe muito bem quantos ciclos de recuperação podem ser feitos.

Capítulo 3: Metodologia

A metodologia deste trabalho pode ser dividida em três etapas diferentes. São elas:

1. Preparação dos catalisadores
2. Caracterização dos catalisadores
3. Teste de degradação dos COV

A etapa de preparação do catalisador consiste em adicionar um agente redutor forte (NaBH_4) junto à uma solução contendo TiO_2 e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, com o objetivo de se obter partículas de paládio metálico e impregná-las na estrutura da titânia.

Na segunda etapa, a caracterização dos catalisadores utilizados é de extrema importância para relacionar alguns parâmetros obtidos pelas análises com a eficiência de degradação dos orgânicos voláteis.

A terceira etapa consiste nos testes de degradação dos COV's, que permitirá analisar como o teor de paládio impregnado em titânia influencia na eficiência do processo.

3.1 Preparação catalisador

O catalisador utilizado nesse trabalho é o AEROXIDE[®] TiO_2 P25, de lote: 613121098. Segundo os dados fornecidos pelo fabricante Evonik, AEROXIDE[®] TiO_2 P25 apresenta as seguintes características:

- Elevado grau de pureza (> 99,5 %);
- Predominância da fase anatase na estrutura cristalina do TiO_2 ;
- Ótima estabilidade térmica e química;
- Fotoativado por radiação UV-B;
- Área de superfície específica (35-65 m^2/g)

O sal do metal utilizado na impregnação da titânia foi o nitrato de paládio (II) dihidratado (Sigma Aldrich Lote BCBJ8109V), que apresenta:

- Elevado grau de pureza (> 99,9 %)
- Fórmula molecular: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- Peso molecular: 266,46 g/mol.

Utilizou-se também o boroidreto de sódio (NaBH_4 da Sigma Aldrich Lote STBC4874V) como agente redutor para obter paládio metálico (Pd^0).

3.2 Escolha dos reagentes

A escolha do n-octano e do iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) foi feita para ser possível comparar os resultados com trabalhos anteriores realizados no laboratório (LPDTA/Unicamp). Outro fator importante é apresentado por Atkinson (2000), que em sua pesquisa mostra que o n-octano e o iso-octano estão juntamente com o Benzeno, Tolueno, n-Xileno e propano entre os alcanos voláteis com maior tempo de vida útil nas reações que envolvem NO_x , e na presença do radical hidroxila apresentam elevados tempos de degradação. Os dados de vida útil podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 - Tempo de vida útil de alcanos, calculados em relação à fotólise em reações com radical OH, NO_x e O_3 na atmosfera

Composto	Radical OH	Radical NO_x	Radical O_3
n-Octano	1,3 dias	240 dias	-
2,2,4-trimetilpentano	3,2 dias	1,4 ano	-
Benzeno	9,4 dias	> 4 anos	> 4,5 anos
Tolueno	1,9 dias	1,9 anos	> 4,5 anos
n-Xileno	5,9 horas	200 dias	> 4,5 anos
Benzaldeído	11 horas	18 dias	-

Fonte: Adaptado de Atkinson (2000)

3.3 Redução utilizando NaBH₄

A redução com NaBH₄ foi escolhida como técnica para impregnação de Pd em TiO₂, pois requer um procedimento experimental bastante simples e pelo fato da técnica apresentar bons resultados na obtenção de partículas em escala nanométrica. É, no mínimo, um tópico intrigante devido aos efeitos impressionantes que pequenas modificações no tamanho e nas formas das nanopartículas podem provocar nas propriedades físicas e na reatividade de determinado composto (MELO, 2012)

Um dos desafios nos métodos de redução de metais é evitar a agregação das nanopartículas, e muitas vezes é necessário realizar a reação na presença de espécies estabilizadoras. Para esse procedimento não foi necessário, já que a estabilidade da suspensão foi garantida pela presença de íons boroidreto que são adsorvidos na superfície das nanopartículas, gerando uma repulsão eletrostática.

3.3.1 Etapas do processo de redução

Para este trabalho não foi utilizado nenhum tratamento prévio do catalisador dióxido de titânio (TiO₂), AEROXIDE[®] TiO₂ P25, portanto ele foi utilizado com suas características de fabricação.

De acordo com a literatura, os métodos mais comuns utilizados para impregnação de metais em matriz de TiO₂ são: impregnação direta, foto-irradiação e redução utilizando boroidreto de sódio (NaBH₄).

A técnica que utiliza a redução por boroidreto de sódio foi a escolhida para produzir os catalisadores com diferentes teores de paládio. Para isso foram pesados TiO₂ e Pd(NO₃)₂.2H₂O, de modo a obter frações mássicas de 0,4; 0,7 e 1,0% de paládio.

Uma etapa pré reacional consiste na limpeza adequada da vidraria que será utilizada, essa limpeza deve ser feita com uma solução de potassa alcoólica e água destilada. Esse procedimento é de extrema importância para impedir que as impurezas presentes na vidraria possam servir como sítio de nucleação e promover a agregação das nanopartículas (MELO, 2012).

O preparo dessa solução deve ser feito em um béquer, onde dever ser adicionados 100 mL de etanol (95%), 12,0 g de hidróxido de potássio e 12,0 mL de água destilada. Deve-se homogeneizar a solução e aplicá-la na vidraria, que em seguida deve ser lavada com água destilada para garantir que a vidraria esteja livre de resíduos.

Uma quantidade de 12 gramas de catalisador foi estimada para fazer o recobrimento das paredes do reator e ainda para as análises de caracterização. Portanto 100 mL de água destilada foi adicionada a uma massa de aproximadamente 12 g de titânia contida em um erlenmeyer de 250 mL.

Por outro lado, um volume de 50 mL de água destilada foi adicionada ao sal contendo paládio, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, presente em um béquer. A massa do sal utilizada varia de acordo com o teor de metal que se deseja obter.

Após a homogeneização, a solução contendo sal de paládio é transferida para o erlenmeyer previamente preparado com a solução de titânia. A solução obtida tem uma coloração creme, e deve ser colocada sob agitação com a ajuda de um agitador magnético, por aproximadamente 30 minutos. Logo em seguida, leva-se o erlenmeyer em a um aparelho de ultrassom por 30 min, para que a aumente a dispersão do sal do metal na solução. Por fim, retorna-se com a solução para a agitação magnética, mas agora em banho de gelo.

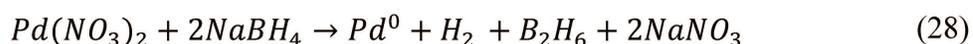
Figura 11 - Solução de TiO_2 contendo $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ antes do processo de redução



Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com ZHANG (2011), a temperatura é um fator importante na obtenção de nanopartículas, já que a remoção da energia de ativação pela diminuição da temperatura do sistema interrompe o seu crescimento, e permite um controle cinético mais preciso do tamanho dessas partículas, que são formadas com diâmetros próximos a 12 nm.

Para a preparação da solução redutora, adicionou-se água destilada no borohidreto de sódio, presente em um balão volumétrico de 100 mL. A massa de NaBH₄ presente no balão deve estar em excesso em relação ao sal de paládio para garantir a sua total redução. A reação que governa a redução de íons Pd²⁺ em paládio metálico pela ação do boroidreto de sódio é descrita pela Equação 28:



Depois de preparada manteve-se a solução sob refrigeração em uma temperatura entre 2°C e 8°C por 40 minutos.

Após esse período transferiu-se a solução redutora para uma bureta, que deve gotejar em média uma gota/segundo sobre o erlenmeyer contendo a solução de titânia e nitrato de paládio. Durante o gotejamento o erlenmeyer deve ser mantido em banho de gelo e sob agitação.

Observou-se que à medida que a reação de oxirredução se deu, o meio reacional mudou de cor, passando de uma cor creme (TiO₂ + Pd(NO₃)₂) para uma cor acinzentada (TiO₂ + Pd(NO₃)₂ + NaBH₄). A intensidade da cor cinza variou de acordo com o teor do metal.

Figura 12 - Solução contendo TiO₂ impregnada com 0,7% de paládio



Fonte: Elaborada pelo autor

Na etapa de eliminação de impurezas, o sistema que contém o catalisador já impregnado com o metal, passou por três lavagens com água destilada. Para isso, o material obtido ao final da reação foi transferido para tubos tipo Falcon de 50 mL e levados à centrífuga.

Figura 13 - Processo de centrifugação da solução contendo TiO_2/Pd



Fonte: Elaborada pelo autor

O equipamento utilizado foi um centrífuga Routine 380 R (Hettich Zentrifugen, Alemanha), programado para operar à temperatura ambiente, 2500 rpm e com inclinação de 45°. Após 15 minutos de centrifugação, retirou-se os tubos onde se percebeu uma massa cinza no fundo do tubo e um sobrenadante límpido, este último foi descartado por conter as impurezas do processo reacional. Essa etapa foi repetida duas vezes, sempre adicionando água destilada à massa cinza e agitando bem o sistema antes de centrifugar.

Após a última lavagem, reserva-se uma pequena quantidade para a realização das análises, aproximadamente 2,0 g, que deve ser levado à estufa a uma temperatura de 50 °C até que toda a amostra esteja completamente seca. Logo em seguida, leva-se a amostra a um almofariz para ser pulverizado, e por fim armazenado em tubos vials. O resto do catalisador foi utilizado no processo de recobrimento do reator.

3.3.2 Recobrimento do reator

O método utilizado para recobrimento do reator foi desenvolvido pelo LPDTA da Unicamp, e adotado por Rochetto (2012). Para evitar a presença de qualquer contaminante na superfície do reator, foi feita uma limpeza com uma bucha de aço até a superfície ficar com o brilho do metal. Depois o reator foi lavado e seco.

Para o recobrimento de um reator com as dimensões apresentadas, preparou-se uma solução contendo 10 g de TiO_2 ou TiO_2/Pd , 250 ml de água destilada e 250 ml de álcool etílico, e transferiu-se para uma pisseta. A pisseta plástica é utilizada para facilitar a aplicação da suspensão dentro do reator.

Figura 14 - Reator recoberto com TiO_2/Pd



Fonte: Elaborada pelo autor

Posicionou-se o reator na horizontal, sobre um sistema composto por quatro roldanas, a fim de facilitar a rotação do reator à medida que se aplicou a suspensão nas paredes internas do reator. Ao fazer a aplicação, teve-se o cuidado de homogeneizar a distribuição do material nas paredes e logo em seguida secar com um fluxo de ar quente, garantindo que o material fique aderido à superfície. Esse procedimento é repetido até o recobrimento completo da superfície.

Após o reator ter sido recoberto e seco, ele deve ser condicionado por um dia. Este condicionamento consiste em manter o reator sob fluxo contínuo de ar limpo, úmido e sob irradiação ultravioleta, e tem por objetivo eliminar as impurezas que ficam depositadas na superfície do catalisador e retirar a camada de óxido que se forma sobre as partículas metálicas.

3.4 Caracterização dos catalisadores

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV/EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, que são utilizados em microscópios ópticos convencionais. O MEV pode fornecer informações sobre a topografia superficial do material, morfologia da estrutura cristalina e composição química (Joy e Howitt 2003).

A morfologia das amostras foi estudada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Leo440i no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ, UNICAMP.

Quando a espécie sólida não é um condutor, como é o caso do TiO_2 , a amostra deve receber uma cobertura ultrafina de um material condutivo, que nesse caso foi o ouro. As amostras de TiO_2 e TiO_2/Pd foram levadas para um Sputter Coater, onde receberam o pré tratamento, que consiste em uma câmara de vácuo que deposita esse material condutor sobre a superfície das amostras. Isto é feito para prevenir a formação de campos elétricos estáticos durante o processo de formação da imagem e também para melhorar o contraste da imagem.

3.4.2 Espectroscopia de Difração de raios X - DRX

A técnica de difração de raios X (DRX), permite obter informações sobre a estrutura cristalina do material. Assim é possível calcular a composição da fase cristalina e o grau de cristalinidade da amostra e identificar as fases do TiO_2 , se é anatase e/ou rutilo.

A difração de raios X é essencialmente a relação de fases entre duas ou mais ondas, obtida pelo fenômeno do espalhamento. Quando um feixe de raio X de um único comprimento de onda incide em um material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maioria da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada por outros átomos. Entretanto, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de serem anulados. Em outras palavras, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico de ondas no cristal (Scheffer 2011).

Então ao se considerar dois ou mais planos da estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração dos raios dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente (Morais 2002).

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), FEQ, UNICAMP. O equipamento utilizado foi o Philips modelo X'Pert, com radiação Ka do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA e velocidade de 1° min^{-1} , à temperatura ambiente, para a determinação das fases obtidas. Os difratogramas foram obtidos na região 2θ variando de 10° a 90° . As amostras foram preparadas a partir da amostra em pó, prensadas em um porta amostra de alumínio.

3.4.3 Espectroscopia foto-eletrônica de raios-X - XPS

O XPS é uma técnica usada para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais, possibilitando quantificar e identificar os estados químicos dos elementos na superfície.

A análise de superfície de um material é realizada através da análise de energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-x monoenergéticos. Estes fótons tem uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros, eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons (Damiani, Peter, e Tatsch 2000).

Os processos básicos de interesse em espectropia de fotoelétrons são a absorção de um quantum de energia $h\nu$ e a ejeção de um elétron, o fotoelétron, cuja energia cinética referente a uma

energia zero, está relacionada à energia de ligação de um elétron no átomo alvo. Neste processo, um fóton incidente transfere sua energia total para o elétron ligado e a identificação do elemento é determinada pela medida da energia dos elétrons que escapam da amostra sem perda de energia (Damiani et al. 2000).

Os pares de picos têm uma relação bem definida de intensidades e, em geral, os pares têm razões de áreas (relacionados com o nível de energia da camada de valência):

- p picos (p_{1/2}, p_{3/2}) de 01:02;
- d picos (d_{3/2}, d_{5/2}) de 02:03;
- f picos (f_{5/2}, f_{7/2}) de 03:04.

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

Os espectros foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 e não monocromado AlK α radiação ($h\nu = 1486,6$ V). Os espectros de alta resolução foram medidos com um analisador de passagem de energias constantes de 44 V, (que produzem uma largura total a meio-máximo (FWHM) de largura da linha de 1,6 V para o Au (4f_{7/2}). A pressão durante as medições foi sempre menor que 2×10^{-8} mbar.

As amostras em pó foram prensadas em peletes e fixadas em um amostrador de aço inoxidável com fita condutora dupla face. O ajuste das curvas foi realizado utilizando gaussianas, e um background Shirley foi subtraído dos dados.

Espectros de energia de ligação foram registrados nas regiões de C1s, Ti2p, O1s, Pd3d. A calibração foi feita usando a linha do C1s 284.6 V.

3.4.4 Área superficial (BET)

O método BET é utilizado para determinar a área superficial de um sólido por unidade de massa. Tal método consiste na determinação do volume de gás adsorvido em monocamada, a partir de sua isoterma de adsorção física.

Pode-se explicar o BET através da teoria das multicamadas, em que o equilíbrio se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorbato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é o N₂, porém o Ar e o He também podem ser utilizados (Scheffer 2011).

As amostras dos materiais foram caracterizadas por isotermas de adsorção/dessorção utilizando N₂. A amostra foi previamente aquecida em estufa à 100 °C por 24 horas. Foi posteriormente prensada em porta amostra e levada para o pré tratamento, onde foi utilizado 150°C por 16 horas. Após essa etapa as amostras foram levadas ao equipamento Micromeritics ASAP 2010, no próprio Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), FEQ, UNICAMP.

3.4.5 UV-Vis

O UV-Vis com refletância difusa pode ser utilizado como ferramenta para estimar os valores de *band gap* para materiais semicondutores.

O método de Kubelka-Munk se apresenta como uma forma simples para o cálculo do *band gap*. O método cria uma relação linear para a intensidade de refletância da amostra, portanto uma conversão de Kubelka-Munk pode ser aplicada a uma refletância difusa pelas Equações 29 e 30 (Kim et al. 2016).

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (29)$$

Onde F(R) é proporcional a α , o coeficiente de absorção e R é a refletância absoluta para uma dada energia de radiação. Levando em consideração o tipo predominante de transição eletrônica na região de absorção, próximo a energia de *band gap* (E_g) a Equação 30 pode ser escrita como:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (30)$$

Onde h é a constante de Planck, ν a velocidade da luz, A é a constante de Kubelka-Munk e n é o tipo de transição do semicondutor. Considerando que na estrutura cristalina do TiO₂

a transição eletrônica é indireta, n assume valor igual a 2, sendo possível determinar os valores de *band gap* através do método de refletância difusa, utilizando uma técnica de extrapolação da porção linear da curva de fornecida por $f(R)$ e a sua interseção com o eixo de comprimento de onda (Kim et al. 2016).

O valor que intercepta o eixo do comprimento de onda corresponde à energia do *band gap*, que pode ser calculada pela relação de Planck demonstrada pela Equação 31:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (31)$$

Sendo h a constante de Planck e c a velocidade da luz, calcula-se a energia de band gap (E_g) pela Equação 32:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (32)$$

Os espectros foram obtidos na região de 200 a 700 nm, utilizando-se acessório para refletância difusa. Utilizou-se politetrafluoretileno (PTFE) como branco. O equipamento utilizado foi o Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrometer – Agilent.

3.5 Teste de degradação de COV

O aparato experimental tem como componentes principais o reator tubular e o detector de hidrocarbonetos totais. Além desses dois componentes, o sistema também é composto por unidades auxiliares, como um compressor que injeta ar no sistema, válvulas reguladoras de pressão, rotâmetros de alta precisão para medição das vazões e conexões.

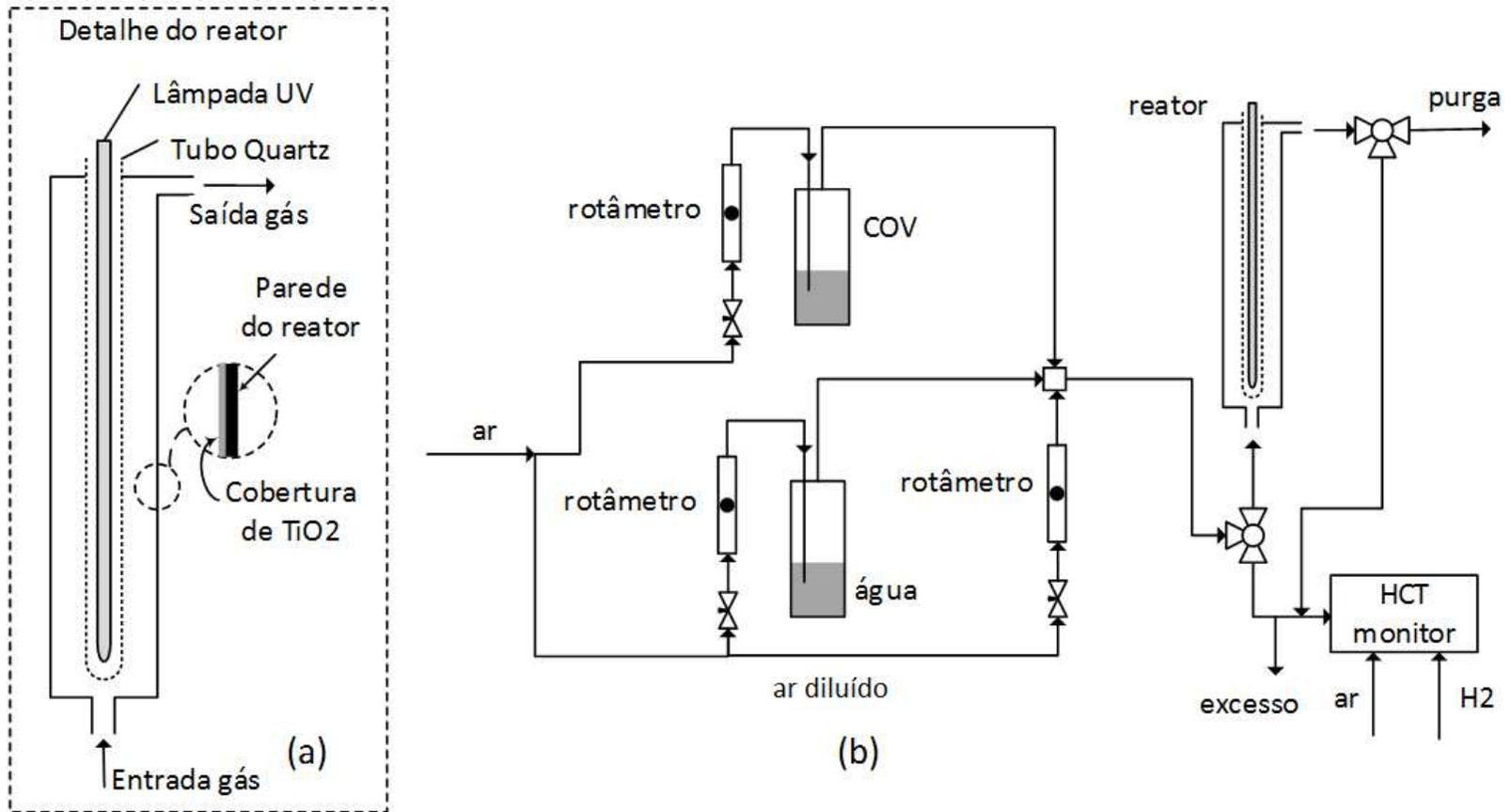
O compressor injeta ar atmosférico no sistema, que passa primeiramente por uma coluna de sílica em gel, para remoção da umidade e em seguida por uma coluna de carvão ativado, para eliminação de possíveis COV presentes. Portanto existe uma fase de pré tratamento do ar, para evitar interferência dessas variáveis na análise do sistema. O ar purificado alimenta as vias responsáveis pelo borbulhamento de água, de COV e corrente de diluição. A adição de umidade é feita a partir de um saturador, borbulhando-se ar num recipiente com água, com fluxo de ar mantido em 100 mL min^{-1} .

O sistema experimental é apresentado na Figura 15.

A corrente responsável pelo arraste dos COV deve atingir a saturação, para isso ela é borbulhada em um saturador de 5 ml. Para a diluição e mistura das correntes de COV e ar úmido, utiliza-se uma terceira corrente que contém ar puro, formando, assim, a corrente de entrada do reator. A corrente de diluição é a que apresenta maior vazão, que ficou entre 1700 e 6100 ml/min.

O reator utilizado no sistema é do tipo tubular e anular metálico (titânio). Apresenta dimensões de 6,9 cm de diâmetro e 85 cm de comprimento. Na parte interna encaixa um tubo de quartzo com 5,5 cm de diâmetro interno e 85 cm de comprimento. Portanto o volume considerado para os cálculos do tempo de residência é a diferença entre o volume total do reator pelo volume do tubo de quartzo, resultando em um volume interno útil anular de 1.160 ml.

Figura 15 – (a) Reator fotocatalítico (b) Fluxograma do aparato experimental



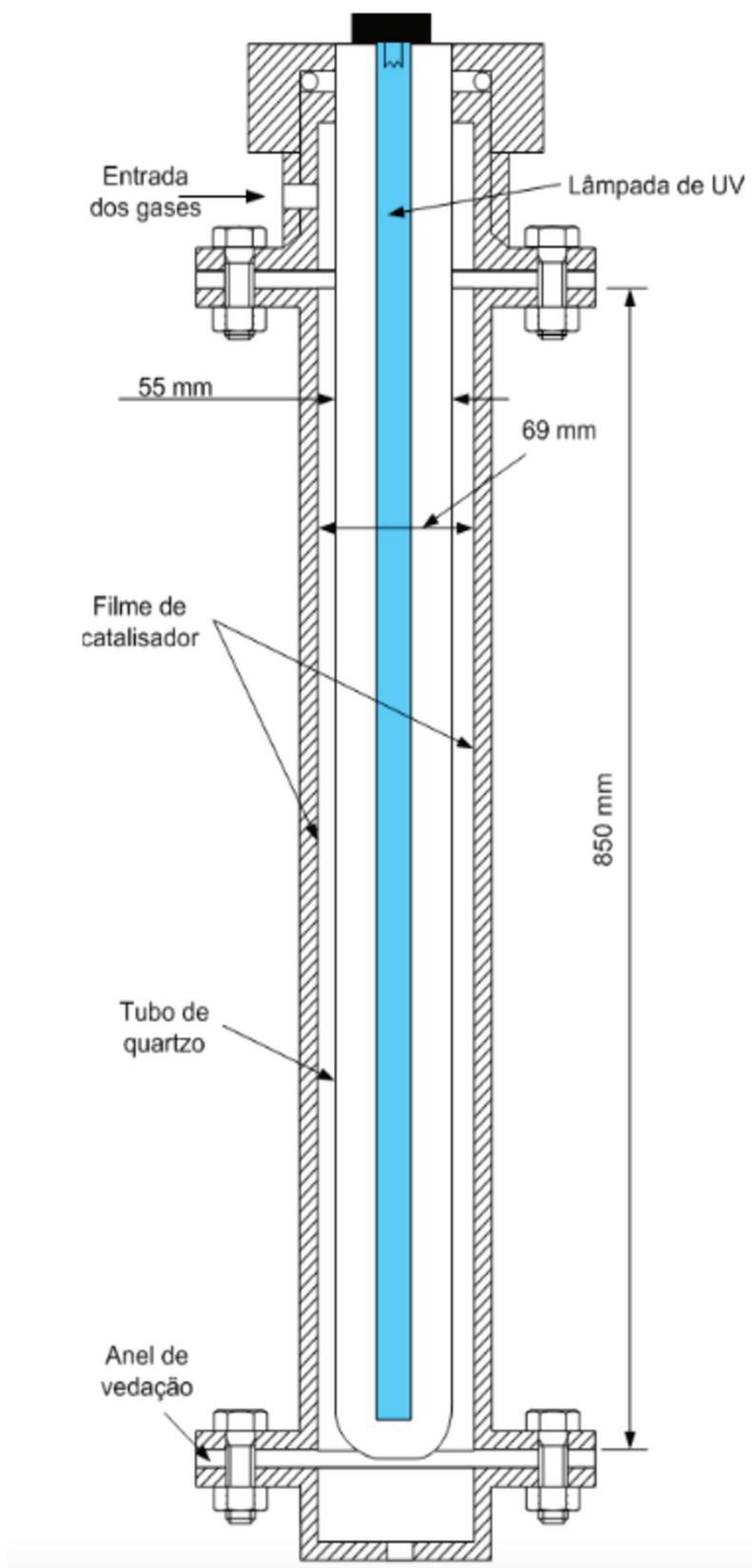
A lâmpada de UV é encaixada no interior do tubo de quartzo. A lâmpada utilizada é do tipo germicida de 100 W de potência, com emissão típica na banda UV-C, caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm (*Trojan Technologies Company*, nº 602654-004, modelo 602807). Como o quartzo não absorve radiação UV, os fótons provenientes da lâmpada atravessam o tubo até a superfície do reator, onde o catalisador é depositado, para dar início ao processo reacional.

O escoamento do gás a ser tratado é feito na região anular entre o reator cilíndrico e o tubo de quartzo. As concentrações de entrada e saída são analisadas por um monitoramento contínuo dos hidrocarbonetos por um detector de ionização de chama (FID). Este equipamento fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais presentes na amostra, portanto, mede a completa mineralização do composto orgânico (ROCHETTO, 2012)

O sistema experimental foi montado com a entrada da corrente contaminada com o COV por baixo do reator, com o intuito de evitar formação de caminhos preferenciais e a saída da corrente com os gases tratados na parte superior. As amostras de entrada e saída são feitas por uma purga nas respectivas correntes, regulado por duas válvulas.

Tabela 4 - Dados das dimensões do reator

d_{interno} (m)	d_{quartzo} (m)	Altura (m)	Volume (m³)	Área Superficial (m²)	Razão Área/Volume
0,069	0,055	0,85	1,16.10 ⁻³	0,1842	158,8

Figura 16 - Esquema do reator tubular

Fonte: Rochetto (2012)

3.5.1 Procedimento experimental

Para a realização do experimento seguiu-se alguns procedimentos importantes que serão descritos a seguir. O compressor deve ser ligado, para alimentar as linhas de diluição, umidade e arraste de octano e iso-octano. Sempre antes de realizar testes em um reator novo, é importante deixar o sistema condicionando, no caso desse experimento deixou-se aproximadamente por 12 horas, com uma corrente de entrada que simula as condições de análise, mas sem a necessidade de ligar a lâmpada e o monitor contínuo de hidrocarbonetos.

Depois de condicionar o reator, o recipiente que contém o composto orgânico a ser analisado deve ser reabastecido, e o monitor contínuo de hidrocarbonetos ligado. Nesse momento é importante ajustar as correntes de diluição e de arraste de COV, com o intuito de regular a concentração de entrada para próxima a 100 ppmv, concentração que foi estipulada nos testes apresentados por Rochetto (2012). Ainda sem ligar a lâmpada, portanto, sem o início da fotólise, é importante assegurar que a corrente de entrada apresente valor bem próximo ao da corrente de saída, garantindo que não há vazamento no reator.

Depois de checar se não há vazamentos, é importante deixar o reator condicionando por algumas horas antes de iniciar a tomada de dados, principalmente para eliminar possíveis contaminantes e ativar o catalisador.

Para as condições de operação do reator, é necessário que ele esteja em regime estacionário ($C_e = C_s$), o tempo de residência é igual ao tempo espacial, τ , que é definido por Fogler (2004) pela Equação 33:

$$\tau = \frac{V_{Reator}}{v_0} \frac{ml}{ml/s} \quad (33)$$

Sendo:

C_e = Concentração da corrente de entrada;

C_s = Concentração da corrente de saída;

τ = Tempo espacial;

v_0 = Vazão de operação do sistema.

Por meio da Equação 33, encontra-se o tempo espacial em segundos. Para que isso ocorra, é necessário controlar as vazões volumétricas através dos rotâmetros, com o intuito de deixar o sistema mais estável possível, e então pode-se obter o tempo médio que as moléculas levam para percorrer o reator. Pelo sistema montado, o maior tempo espacial com que foi possível trabalhar, mantendo a estabilidade do processo, foi de 40 segundos. Para um processo industrial, quanto menor o tempo espacial e maior a degradação dos COV, mais viável é a tecnologia.

Muitos estudos em sistemas gasosos apresentam dados de degradação de COV com elevadas taxas de conversão, mas com elevados tempos espaciais, o que dificulta a aplicabilidade da tecnologia. Para o sistema proposto, um tempo espacial de até 70 segundos é adequado.

Ao final de cada rodada de experimentos, o sistema deve ser mantido em funcionamento por 24 horas, com uma vazão entre os limites trabalhados, apenas na presença de ar e umidade, mantendo a luz UV ligada. Esse procedimento é necessário para prevenir a deposição de intermediários na superfície do catalisador e para limpar o reator.

Como definido anteriormente, três reatores com diferentes teores de paládio (0,4%, 0,7% e 1,0%) foram preparados e testados, e para melhor análise também foram coletados os dados do reator recoberto apenas com TiO₂ puro. Todos os testes foram feitos com um orgânico de cadeia linear, octano, e um de cadeia não linear, o iso-octano.

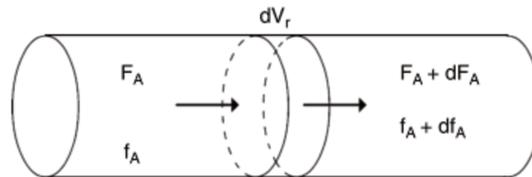
3.6 Estudo do modelo cinético da reação

Um reator tubular com escoamento anular, é um sistema aberto com um fluxo de entrada e saída de material, operado sob condições de estado estacionário, portanto não existe acúmulo de massa no reator.

Para fazer a modelagem de um reator tubular ideal e isotérmico, um balanço de massa é feito em um pequeno volume e algumas considerações devem ser feitas, são elas: (1) A mistura radial é extremamente rápida, de modo que cada camada de fluido a temperatura, pressão e composição são uniformes; (2) Não existe mistura no sentido longitudinal e (3) Todos elementos de volume se movem com a mesma velocidade. Esse

modelo é descrito por (Vannice 2005) pela Figura 17 e pela sequência de reações subsequente.

Figura 17 - Elemento de volume diferencial (dV_r) em um reator PFR



Fonte:(Vannice 2005)

Sendo:

F_A é a taxa de fluxo molar de A dentro do volume de controle;

$-r_A$ = Taxa de reação;

V_r = Volume de controle;

temos:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV_r \quad (34)$$

Sendo f_A a fração de conversão da reação;

Então:

$$dF_A = r_A dV_r = -F_{A0} df_A \quad (35)$$

$$F_A = F_{A0}(1 - f_A) \quad (36)$$

Rearranjando, temos:

$$\frac{dV_r}{F_{A0}} = \frac{df_A}{(-r_A)} \quad (37)$$

Integrando todo o volume do reator, temos:

$$V_r/F_{A0} = \int_{f_{Ae}}^{f_{As}} df_A/(-r_A) \quad (38)$$

Se a taxa de fluxo molar, V_0 , é referenciado como condição de entrada do reator, e C_{A0} a concentração inicial, então:

$$V_r/F_{A_0} = V_r/C_{A_0} \cdot V_0 = \frac{\tau}{C_{A_0}} \quad (39)$$

Combinando as Equações 38 e 39, temos:

$$\tau = V_r/V_0 = C_{A_0} \int_{f_{A_e}}^{f_{A_s}} df_A/(-r_A) \quad (40)$$

Considerando um sistema de volume constante, e onde C_{Ae} e C_{As} são as concentrações de entrada e saída, respectivamente, pode-se escrever:

$$\tau = - \int_{C_{Ae}}^{C_{As}} dC_A/(-r_A) \quad (41)$$

Os métodos cinéticos são fundamentais para a investigação de como a reação se processa, através do estudo das etapas elementares que culminam no mecanismo e também da determinação da constante de velocidade absoluta para uma reação ou suas etapas (ALBUQUERQUE, 2013). Para isso, avalia-se a dependência da velocidade em relação a cada componente de uma dada reação através de curvas de concentração por tempo.

Vários modelos cinéticos foram desenvolvidos, mas eles não conseguem levar em conta todos os parâmetros que afetam a taxa de degradação. O processo de adsorção ocorre antes da reação química, na superfície do catalisador e envolve um equilíbrio entre o fluido e as espécies adsorvidas (Zhao e Yang 2003).

Sendo:

K = Constante cinética;

k = Constante de adsorção.

Sabe-se que $-r_A$ é dado por:

$$r_A = -\frac{KkC}{1 + kC} \quad (42)$$

O mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood prevê a existência das etapas de adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção, sendo a etapa da reação superficial responsável pela cinética da reação (ESPINDOLA, 2010). Contudo, para baixas concentrações de reagente, a taxa de reação se aproxima de uma reação de primeira ordem, por isso é considerada uma reação de pseudo-primeira ordem, como pode ser visto pelas Equações 43 e 44.

$$\text{Para } C \downarrow: 1 + kC \approx 1 \rightarrow r_A = -\frac{KkC}{1 + kC} \approx -\frac{KkC}{1} \quad (43)$$

$$r_A = -K'C \quad (44)$$

Integrando-se os limites de entrada e saída, temos que os dados experimentais podem ser ajustados por meio de uma curva $\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$ em função de τ .

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) = K' \cdot \tau \quad (45)$$

Os cálculos de conversão do reator, X (%), são feitos a partir dos dados de concentração de entrada e saída de COV, respectivamente C_e (ppmv) e C_s (ppmv). A presente pesquisa foi feita com base em uma corrente de entrada próxima a 100 ppmv. Ao variar a corrente de diluição, faz-se necessário ajustar a vazão de COV para uma faixa de concentração de 100 ppmv para analisar como a conversão se comporta com a variação do tempo espacial (τ).

O cálculo da conversão é obtido pela Equação 46:

$$X (\%) = \frac{C_e - C_s}{C_e} \cdot 100 \quad (46)$$

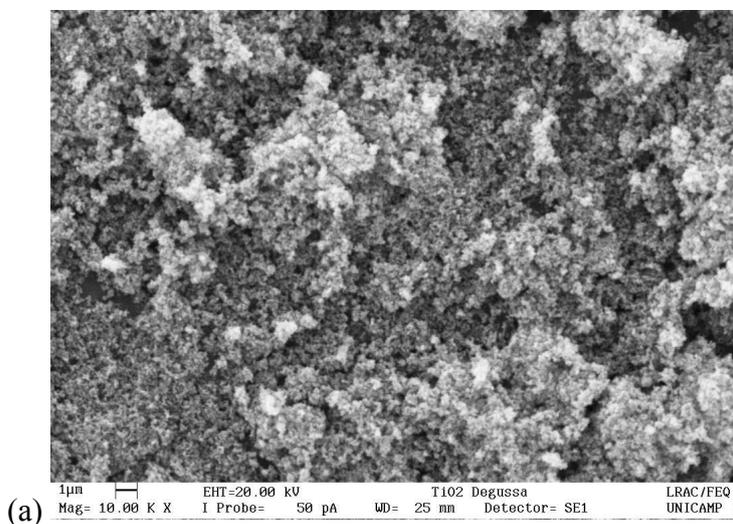
Capítulo 4: Análises e discussão dos resultados

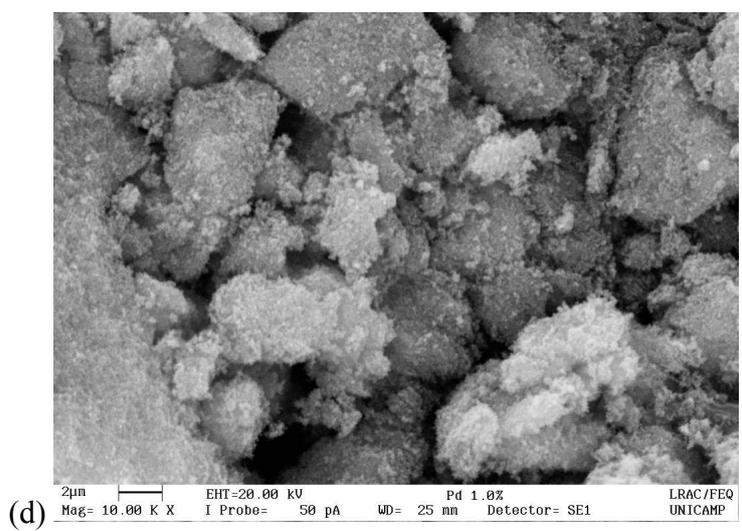
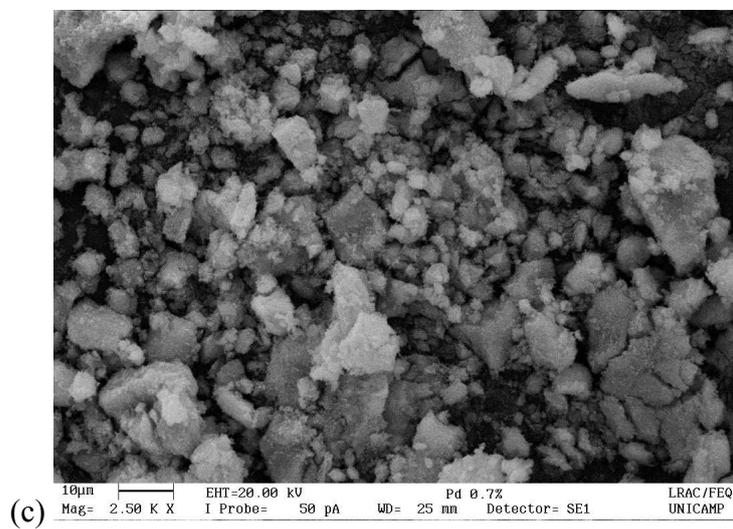
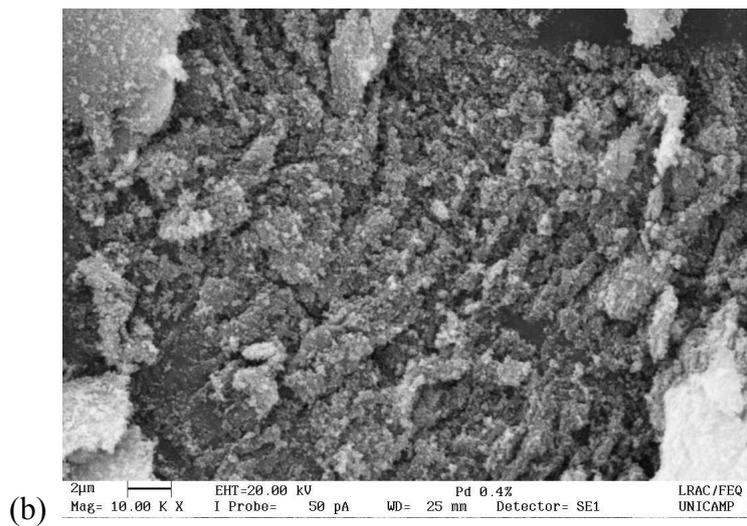
4.1 Análise e caracterização das amostras

4.1.1 MEV / EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens ilustradas da Figura 18 são resultados das análises das superfícies dos materiais estudados. Pelas imagens obtidas notou-se que a titânia virgem apresenta um aspecto uniforme, e que após o processo de redução química e impregnação do paládio, por meio das análises das imagens nota-se que mesmo com uma dificuldade de definir um grão, eles se mostram praticamente iguais em todas as amostras, ou seja, eles são morfologicamente semelhantes.

Figura 18 - Imagem de microscopia para (a) TiO_2 -P25, (b) 0,4%Pd/ TiO_2 , (c) 0,7%Pd/ TiO_2 e (d) 1,0%Pd/ TiO_2





Durante o processo de varredura da superfície foi feita a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) que permite identificar elementos químicos presentes na amostra como as partículas de Paládio e outras impurezas. Não foi possível detectar esses elementos porque o limite de detecção do equipamento 1%, superior, portanto, às concentrações do metal nas amostras.

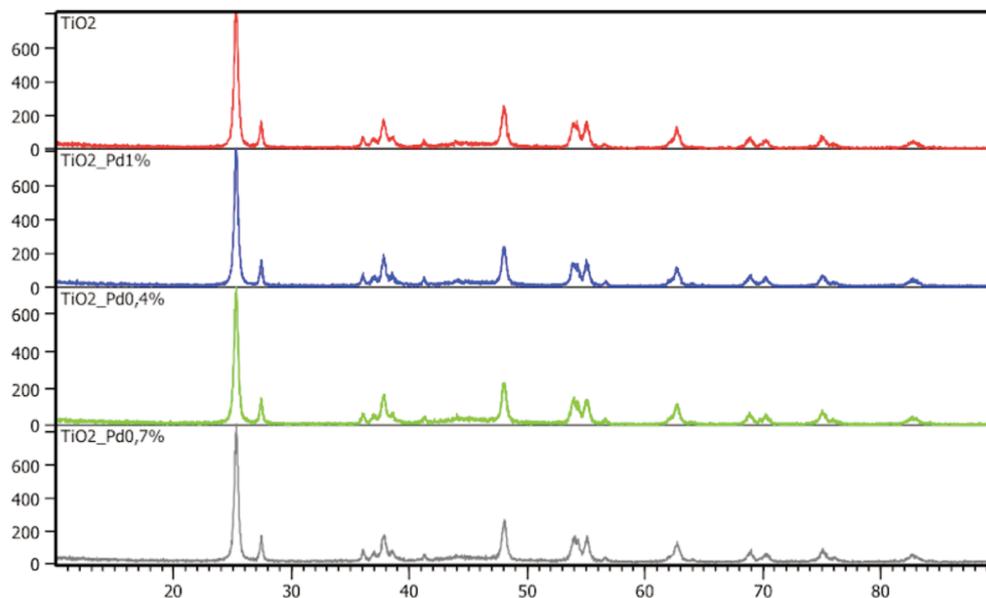
Pode-se observar uma distribuição larga do tamanho dos aglomerados, principalmente na imagem da amostra contendo 0,7% de paládio, o que comprova que os aglomerados apresentam tamanhos heterogêneos. Estes aglomerados com tamanho superior a 10 μm teriam características de aglomerados duros (formados por forças primárias) (Costa et al. 2006). Porém, observou-se, experimentalmente que os aglomerados de TiO_2 formados são de características moles (formados por forças fracas de Van der Waals), pois são facilmente desaglomerados em almofariz.

A análise permitiu apenas visualizar a morfologia dos óxidos que se encontram em maiores quantidades. Comprova-se, portanto, que mesmo se aglomerando, a técnica de redução não altera a morfologia do material. Desta forma, pelo fato da impregnação com o Paládio ocorrer em escala nanométrica, não é possível de ser detectada pelo MEV. Uma opção para melhorar a análise da superfície do material seria fazer a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que é uma técnica de microscopia que consegue fazer imagens em escalas muito maiores e com muito mais precisão.

4.1.2 DRX

No primeiro difratograma mostrado pela Figura 19, é apresentado as comparações entre os espectros das quatro amostras, que estão indicadas na primeira imagem. Todas as amostras apresentaram picos de difração bem definidos, o que indica uma fase cristalina bem definida. As amostras impregnadas com Paládio apresentam padrões muito semelhantes entre si e entre a amostra de titânia pura, o que indica que o método utilizado para redução e impregnação do metal na matriz do catalisador não modificou a estrutura cristalina do material.

Figura 19 - Espectro de difração de Raios-X para TiO₂-P25, 1,0%Pd/TiO₂, 0,4%Pd/TiO₂, 0,7%Pd/TiO₂



Ainda pela biblioteca de dados do sistema, não foi possível encontrar nenhum pico característico do Paládio. Na verdade, é bem conhecido que a técnica de DRX é limitada pelo tamanho das partículas. Uma vez que os cristais de paládio estão em escala nanométrica nenhum sinal mensurável foi obtido. O que demonstra que a técnica utilizada para obter o TiO₂ com paládio não foi a dopagem, já que a ausência do sinal de paládio confirma que não ocorreu nenhuma substituição na estrutura cristalina.

A partir da base de dados foi possível encontrar a proporção das fases anatase e rutilo, que foi encontrada em todas as amostras em proporções muito semelhantes, ou seja, 79% de anatase e 21% de rutilo. Como pode ser visto pelas Figuras 20, 21, 22 e 23 a seguir.

Foi possível também pelo próprio sistema de dados do programa quantificar a porcentagem de cada fase presente nas amostras, e encontrou-se uma fração muito maior da fase anatase do que da fase rutilo, como era de se esperar. A composição das amostras e apresentada na Tabela 5.

Figura 20 - Comparação do espectro do DRX de TiO₂-P25 com o espectro da anatase e rutilo

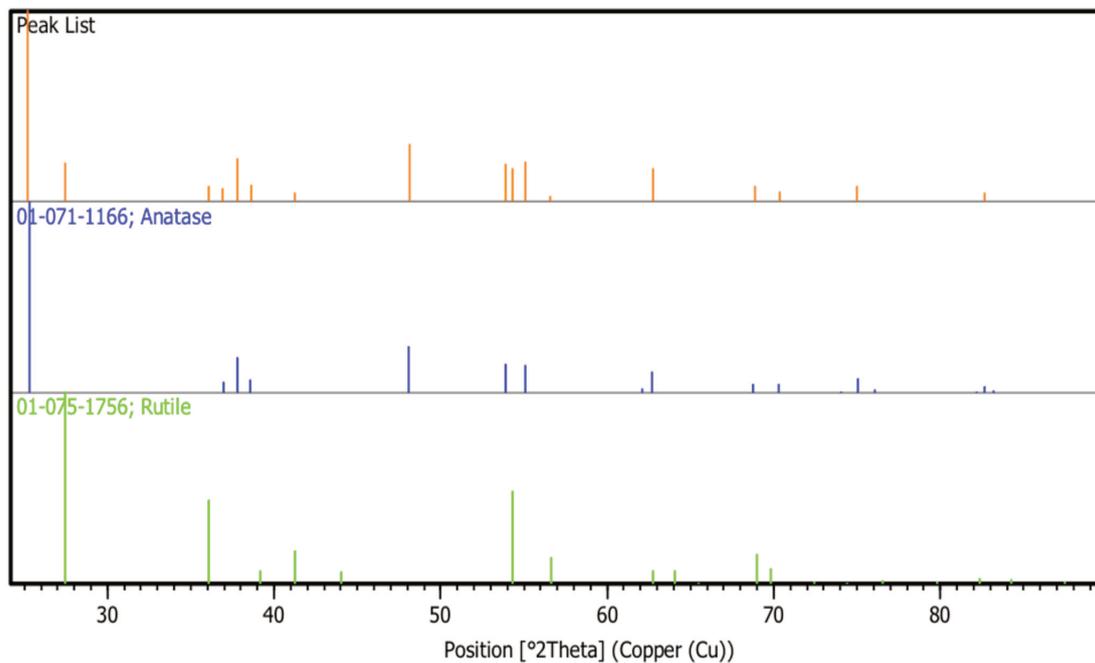


Figura 21 - Comparação do espectro do DRX de 0,4%Pd/TiO₂ puro com o espectro da anatase e rutilo

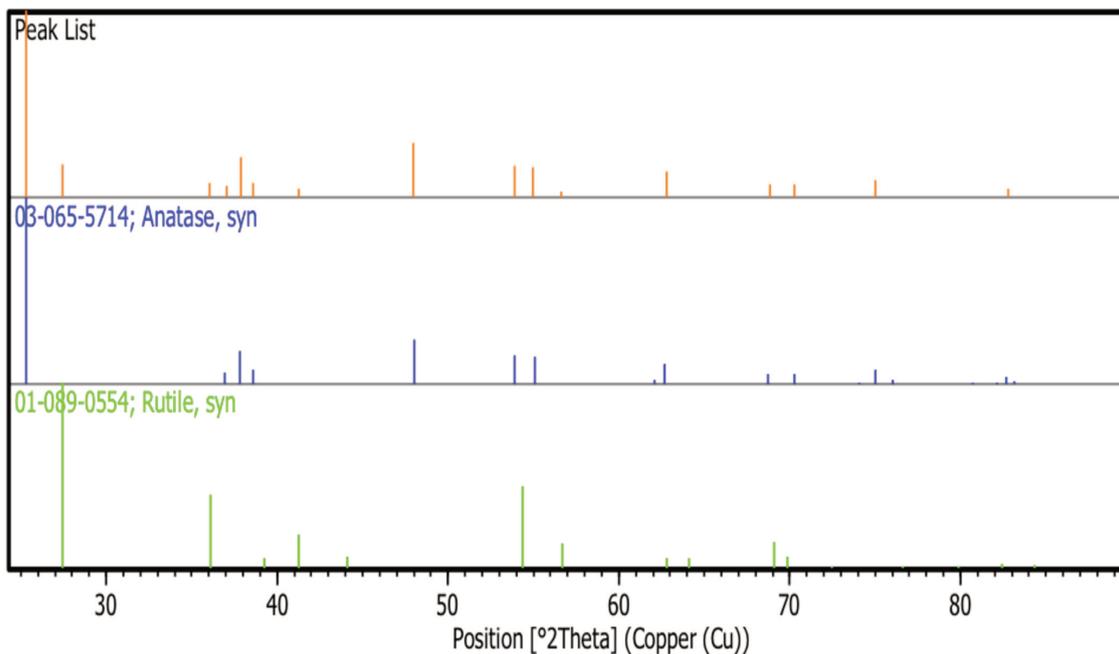


Figura 22 - Comparação do espectro do DRX de 0,7%Pd/TiO₂ puro com o espectro da anatase e rutilo

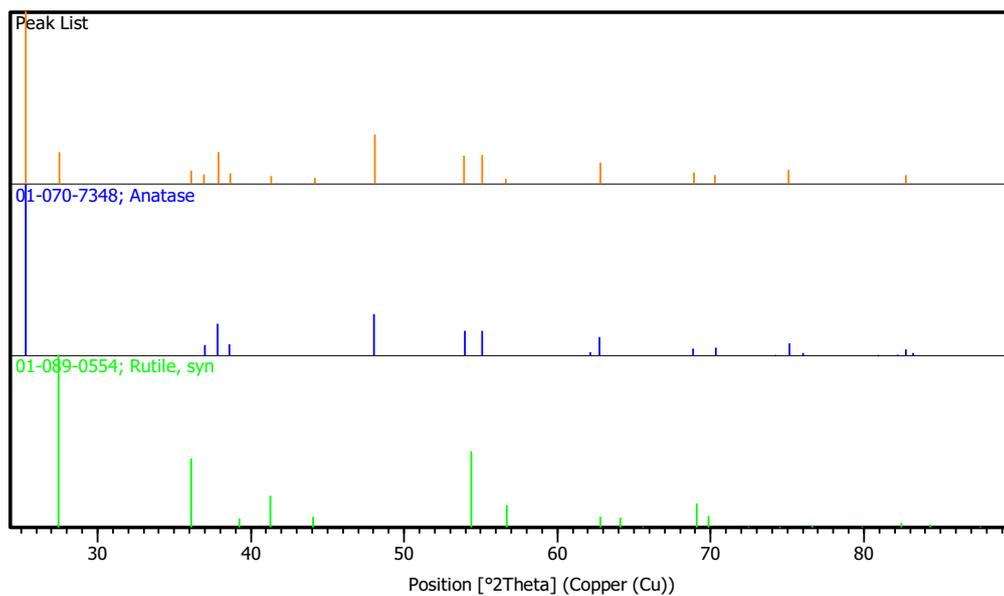
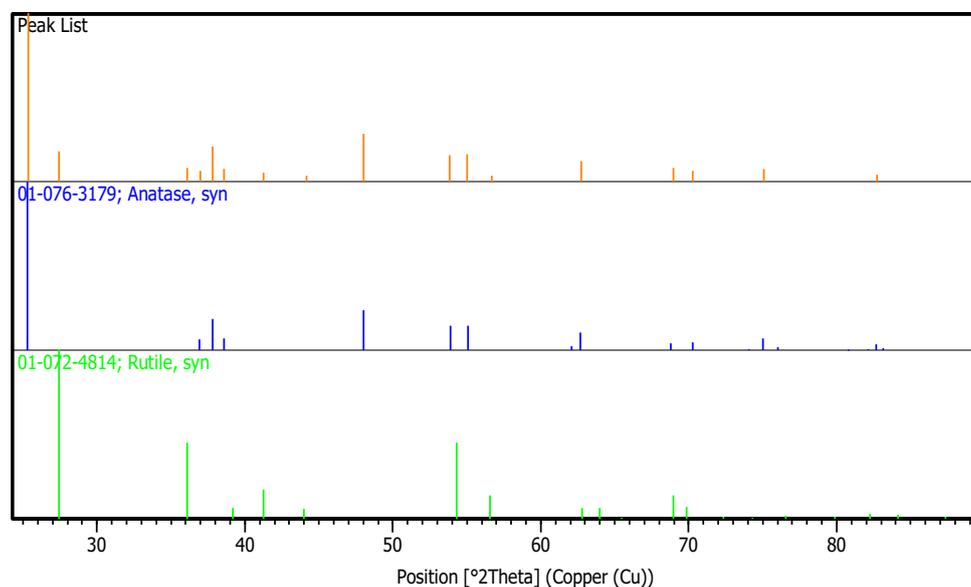


Figura 23 - Comparação do espectro do DRX de 1,0%Pd/TiO₂ puro com o espectro da anatase e rutilo



Pelos resultados, fica comprovado que a proporção das fases anatase e rutilo é bem próximos nas amostras, notando uma pequena diminuição da fase anatase para as amostras impregnadas com o metal. Isso pode ser explicado pelo tempo de forno que as amostras ficam para secar, que pode alterar a conformação da estrutura cristalina e transformar a estrutura anatase em rutilo.

Tabela 5 - Composição de cada amostra, de acordo com as fases Anatase e Rutilo

Amostra	Anatase	Rutilo
TiO ₂	79%	21%
0,4%Pd/TiO ₂	76%	24%
0,7%Pd/TiO ₂	76%	24%
1,0%Pd/TiO ₂	77%	23%

4.1.3 Espectroscopia foto-eletrônica de Raios-X (XPS)

Na Tabela 6 pode-se ver os dados de energia livre de ligação (V), a largura a meia altura dos principais picos e as áreas relativas, que permite quantificar uma espécie em relação a outra.

Tabela 6 - Dados de *Referência de Energia de Ligação (V) , () Largura a meia altura em (V) e [] Áreas Relativas para C1s, O1s e Pd3d

Amostras	C1s	O1s	Pd3d	Ti2p
0.4%Pd/TiO₂	284.6* 286.1 289.0 (2.1) (2.0) (2.1) [70] [18] [12]	529.9 531.2 (1.7) (2.3) [78] [22]	334.7 335.9 (1.9) (2.7) [48] [52]	458.5 (1.7)
0.7%Pd/TiO₂	284.6 286.1 288.5 (2.1) (2.1) (2.1) [57] [25] [18]	529.6 531.4 533.3 (1.8) (2.0) (2.0) [77] [19] [4]	334.5 335.7 (2.0) (2.7) [52] [48]	458.4 (1.7)
1.0%Pd/TiO₂	284.6 286.2 288.8 (2.1) (2.1) (2.0) [75] [16] [9]	529.6 531.5 (1.8) (2.1) [82] [18]	334.4 335.7 (1.8) (2.5) [61] [39]	458.4 (1.7)

4.1.3.1 Ti 2p

As Figuras 24, 25 e 26 mostram os picos característico do titânio encontrados nas amostras, em diferentes formas.

Figura 24 - Picos do elemento titânio na amostra 0,4% Pd/TiO₂

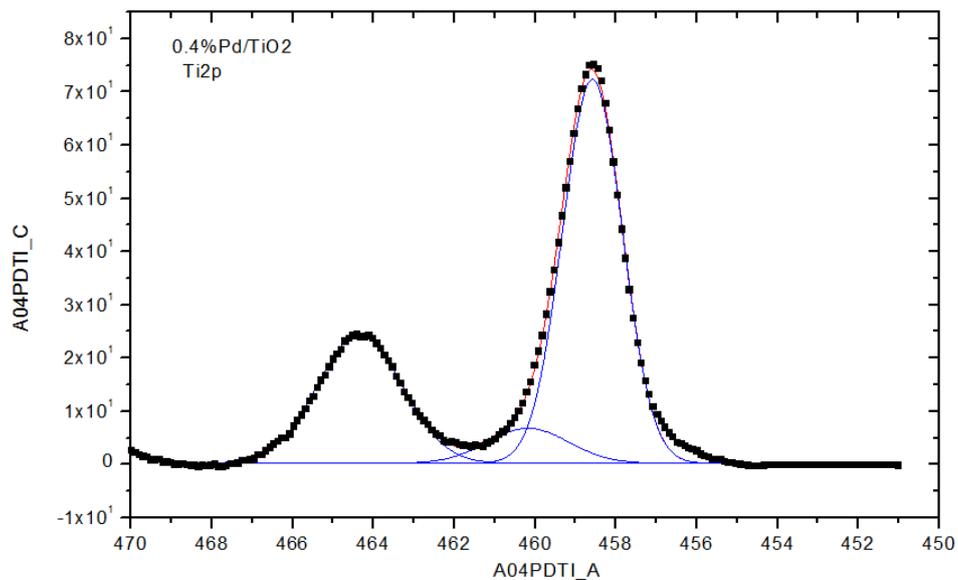


Figura 25 - Picos do elemento titânio na amostra 0,7% Pd/TiO₂

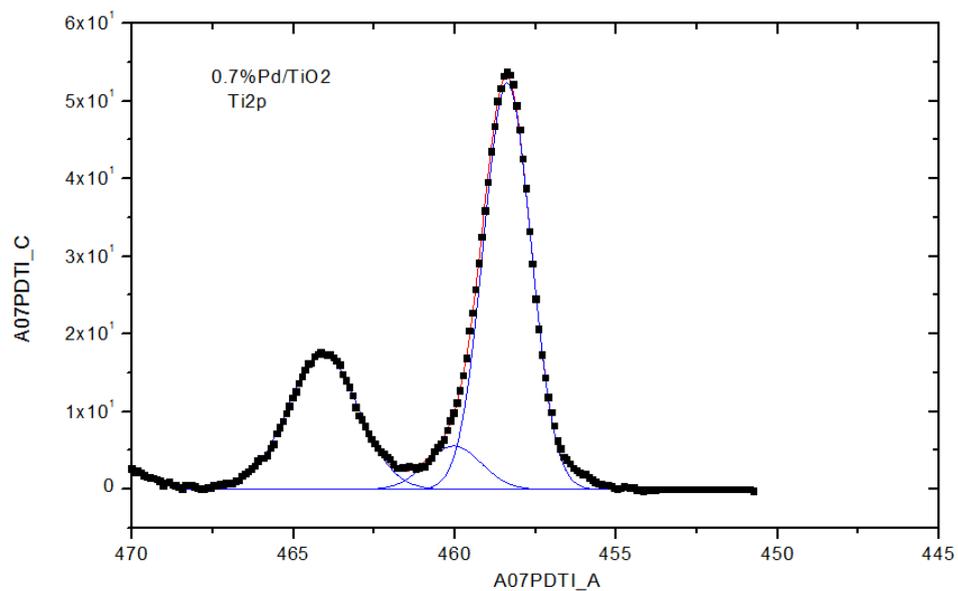
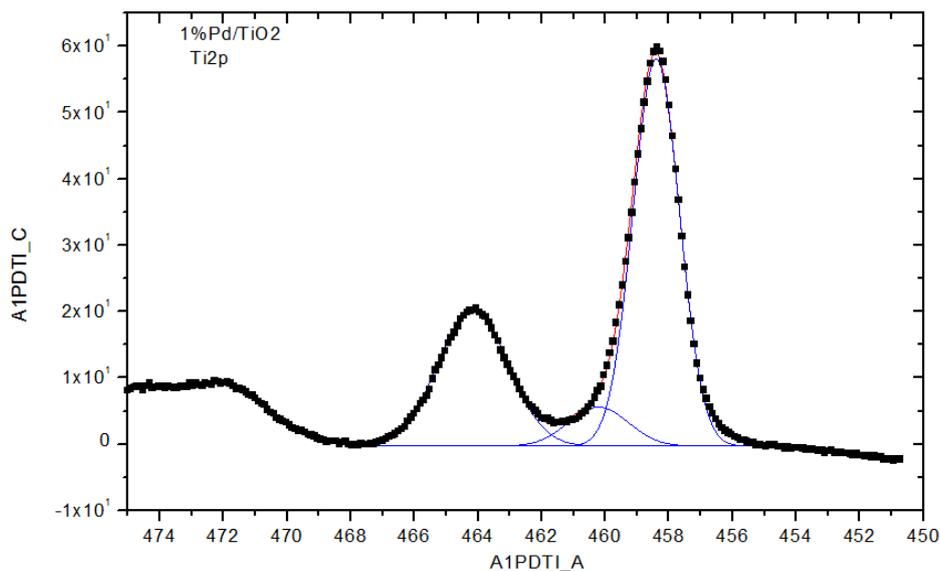


Figura 26 - Picos do elemento titânio na amostra 1,0% Pd/TiO₂



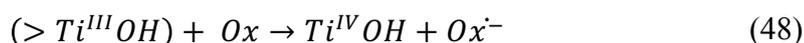
Como pode-se confirmar pelas Figuras 24, 25 e 26, as amostras apresentam o duplete característico do Ti 2p. Nos trabalhos de (Ribeiro, Francisco, e Gonçalves 2003), o pico centrado em 459,0 V é observado em todos os casos. Quando os óxidos são excitados pela linha K α do Mg, os espectros dos óxidos apresentam somente o segundo pico 2p_{3/2} (459,0 V). Os autores observaram que o pico em 462,0 V, formalmente atribuído ao Ti⁺⁴ em ambiente tetraédrico no TiO₂, deve-se ao oxigênio O 1s da sílica excitado pela fonte K β do Al (1556,3 V).

As energias de ligação para Ti 2p_{2/3}, que podem ser vistas nos gráficos correspondentes, mostram um pico predominante próximo a 459 V. Há evidências que os íons Ti no estado de oxidação Ti³⁺ geram sinal perto de 457,5 V (YANG, CHANG, e IDRIS 2006), enquanto no estado de oxidação Ti⁴⁺ geral sinal próximo a 459 V. Nas amostras o pico predominante é típico do titânio no estado de oxidação IV em uma simetria octaédrica.

4.1.3.2 O 1s

Existem dois picos de níveis de 1s do oxigênio um próximo a 529,6 \pm 0,3 V e outro próximo a 531,4 \pm 0,3 V. Pelo trabalho de (Kumar, Badrinarayanan, e Sastry 2000) o maior pico de energia, no valor de 529,6 é referentes às ligações Ti⁴⁺-O.

As amostras que apresentam energia de ligação no valor de 528,3 e 531,1 V, pode conter Ti^{2+} ou Ti^{3+} , respectivamente. Como esse pico está em uma energia de ligação de 531,1 V, possivelmente o Ti^{3+} está ligado ao radical hidroxila, $Ti^{3+}-OH$, ocupando um sítio octaédrico, juntamente com $Ti^{4+}-O$, em uma estrutura tetraédrica. O que faz sentido, já que nas reações de superfície os grupos OH estão ligados ao titânio nessas formas, como é mostrado por (Zhang et al. 1998) nas reações abaixo.



Por outro lado, a única amostra que apresentou pico em 533,3 V foi a amostra 07%Pd/TiO₂, esse pico corresponde a molécula de H₂O adsorvida na matriz do catalisador.

Figura 27 - Picos do elemento oxigênio na amostra 0,4%Pd/TiO₂

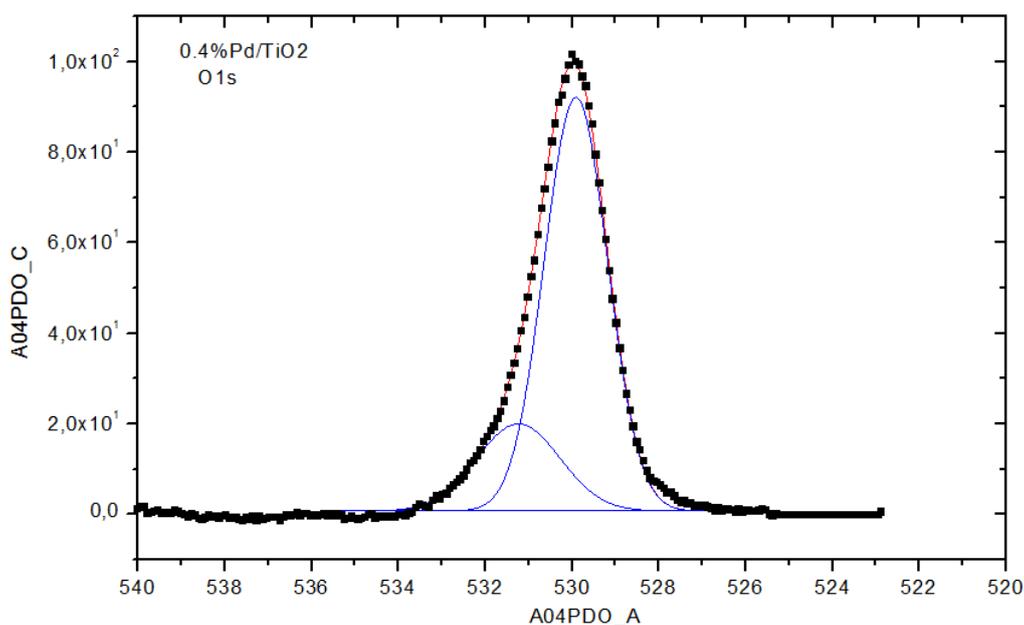
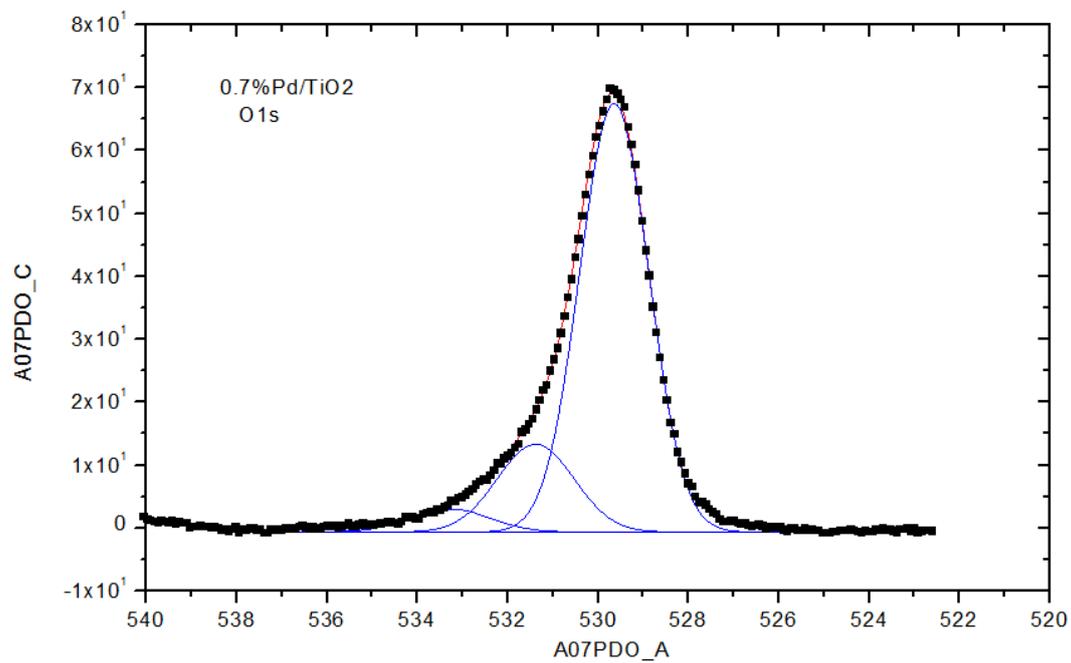
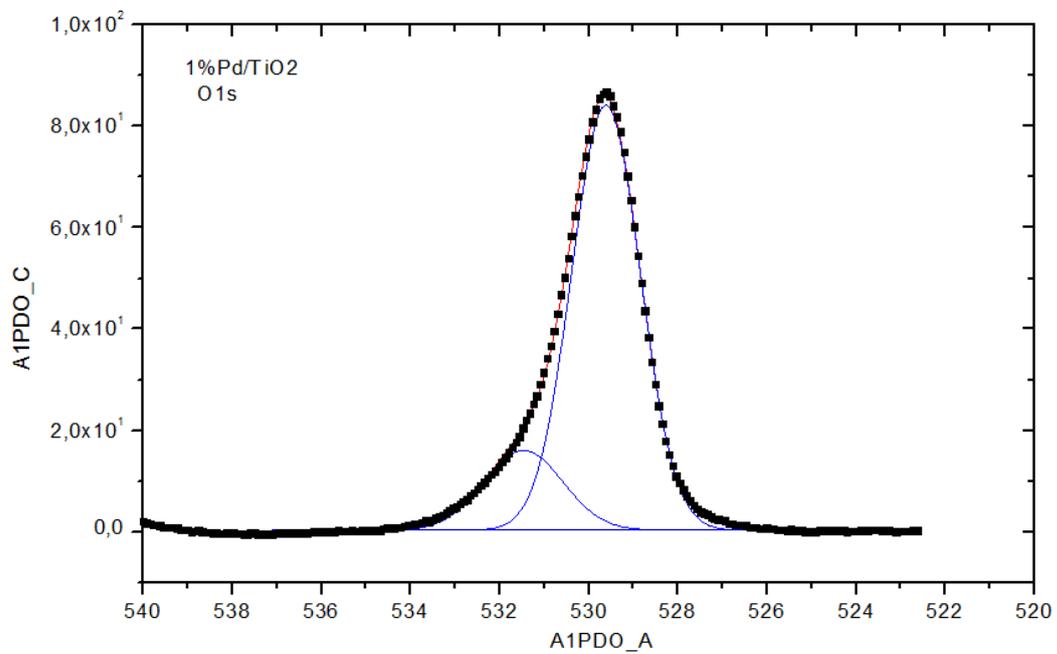


Figura 28 - Picos do elemento oxigênio na amostra 0,7%Pd/TiO₂**Figura 29 - Picos do elemento oxigênio na amostra 1,0% Pd/TiO₂**

4.1.3.3 Pd 3d

Nas Figuras 30, 31 e 32 pode-se identificar os picos característicos para as formas em que o paládio se encontra nas amostras.

Figura 30 - Picos do elemento paládio na amostra 0,4%Pd/TiO₂

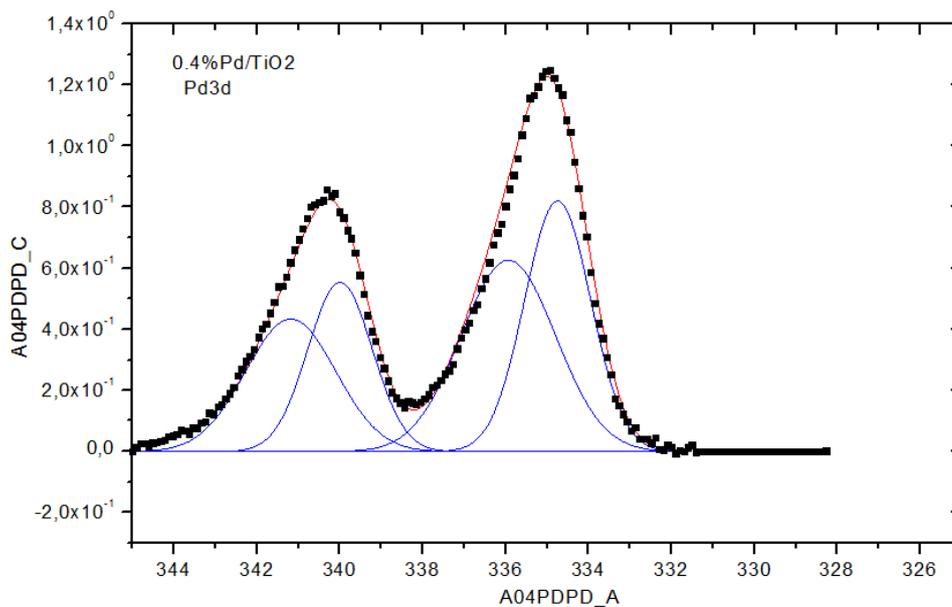
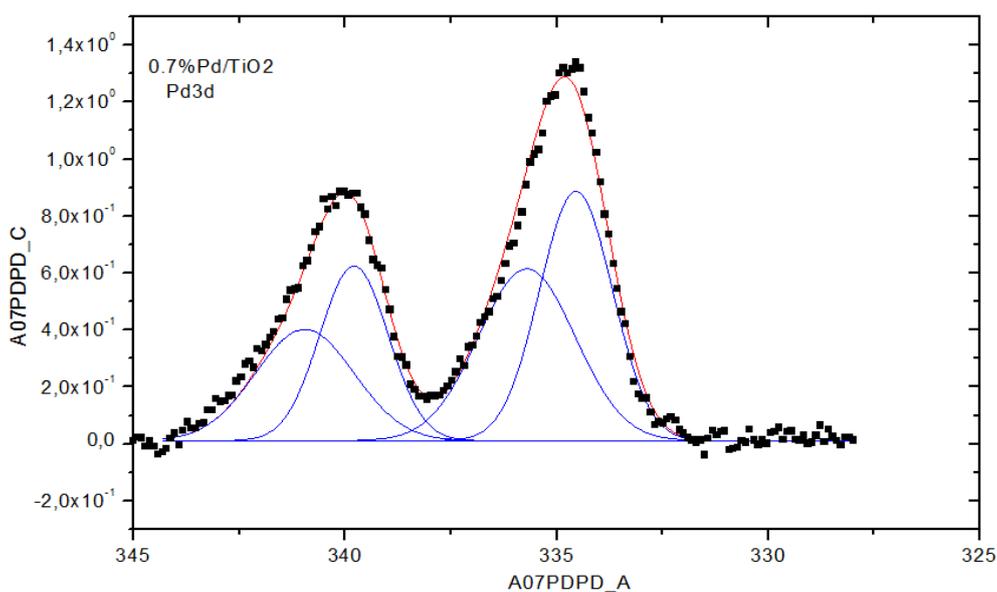
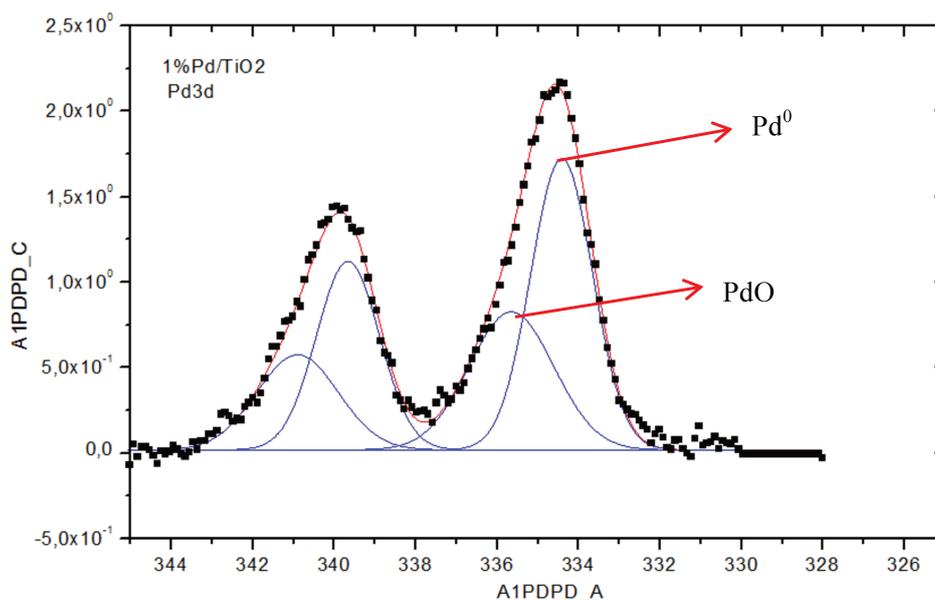


Figura 31 - Picos do elemento paládio na amostra 0,7%Pd/TiO₂



O duplete do paládio 3d foi decomposto em dois dubletos 3d, Pd 3d_{3/2} e Pd 3d_{5/2}, como era esperado. No duplete Pd 3d_{5/2} existe um pico de maior intensidade, com energia próxima a 334,5 V, que é correspondente ao sinal do paládio metálico (Pd⁰), e existe um pico menor, com energia próxima a 336,5 V que está associado ao óxido de paládio, PdO, em estado de oxidação Pd²⁺.

Figura 32 - Picos do elemento paládio na amostra 1,0%Pd/TiO₂



A oxidação do paládio provavelmente ocorreu devido a sua exposição ao ar atmosférico após a produção do catalisador. Segundo (Wojcieszak et al. 2010), é bem conhecido que o metal reduzido pode facilmente ser oxidado em contato com o ar atmosférico. Essa oxidação pode acontecer no *bulk*, ou seja, completa, ou apenas na superfície do metal, em que o oxigênio adsorvido reage na superfície com o paládio para formar PdO, o que faz com que o metal perca as características eletroquímicas em sua superfície. Para as amostras, o grau de oxidação de Pd⁰ para Pd²⁺, em proporção é relativamente elevado, isso confirma a hipótese da ocorrência da passivação do metal na presença do oxigênio.

O estudo apresentado por Sheng et al. (2008), onde fica demonstrado que o óxido de paládio formado na superfície da partícula do metal, se reduz a paládio metálico na presença de luz UV. Essa tese é reforçada com os dados obtidos no atual trabalho, visto que os reatores que continham paládio na matriz de titânia apresentaram maior

capacidade de degradação de COV, e para isso acontecer é necessário que o paládio esteja na forma metálica.

Outro dado importante obtido pelo XPS foi a porcentagem atômica da forma Pd3d nas amostras. A Tabela 7 mostra que a porcentagem de paládio na amostra respeita a relação esperada, ou seja, o aumento da relação porcentagem de paládio (m/m) utilizado nas reações de redução são detectados nos resultados como aumento da porcentagem atômica de paládio na amostra. Mesmo que os dados não apresentem uma precisão elevada, consegue-se estimar a porcentagem de metal na amostra.

Tabela 7 - Porcentagem atômica e intensidade do grupo Pd3d nas amostras

Amostras	Intensidade	Faixa de % Atômica
0,4%Pd - Pd3d	2,07	0,41-0,53
0,7%Pd - Pd3d	2,18	0,65-0,80
1,0%Pd - Pd3d	3,27	0,85-1,01

A porcentagem atômica obtida não é precisa porque a porcentagem de Pd3d é fornecida com apenas um algarismo significativo, mas é possível calcular a faixa que se encontra o teor de paládio considerando a incerteza, esta pode ser vista na Tabela 7. É constatado, portanto, que a relação do teor de paládio é respeitada nas amostras obtidas, ou seja, o aumento de paládio utilizado na técnica de impregnação foi detectado na matriz de TiO₂ pelo método de XPS, ratificando a eficiência da metodologia aplicada.

Outro fator que esses dados sugerem é que com o aumento da concentração de metal, a intensidade do sinal aumenta, o que significa que a dispersão do metal na amostra é favorecida.

4.1.4 Área superficial (BET)

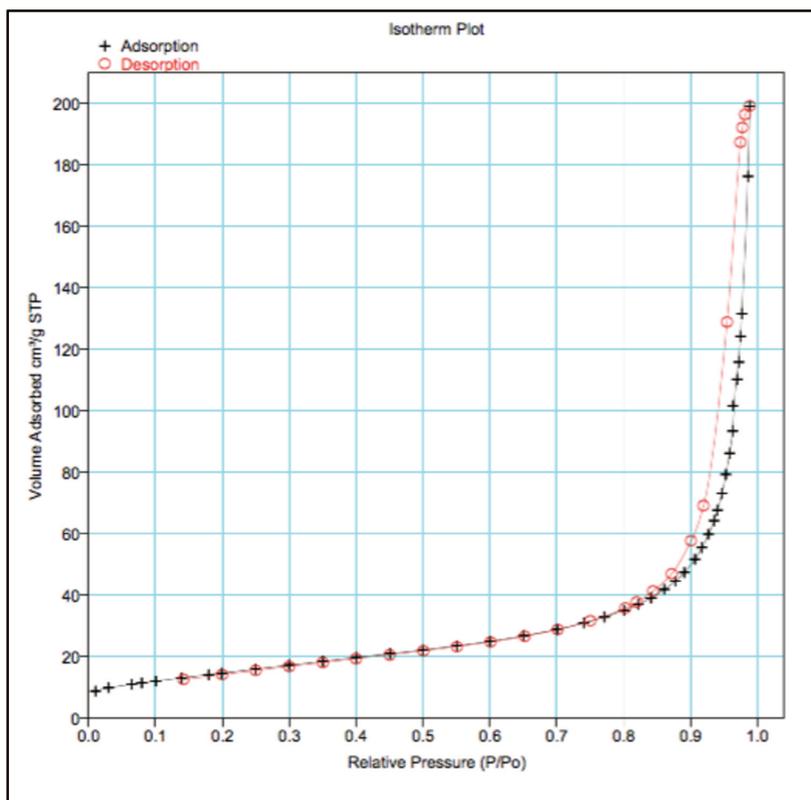
Na Tabela 8 abaixo, estão os dados área superficial e diâmetro de poros e, logo em seguida, as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras, de 0,4% Pd/TiO₂; 0,7% Pd/TiO₂; 1,0% Pd/TiO₂ e TiO₂-P25.

Tabela 8 - Características físicas das amostras

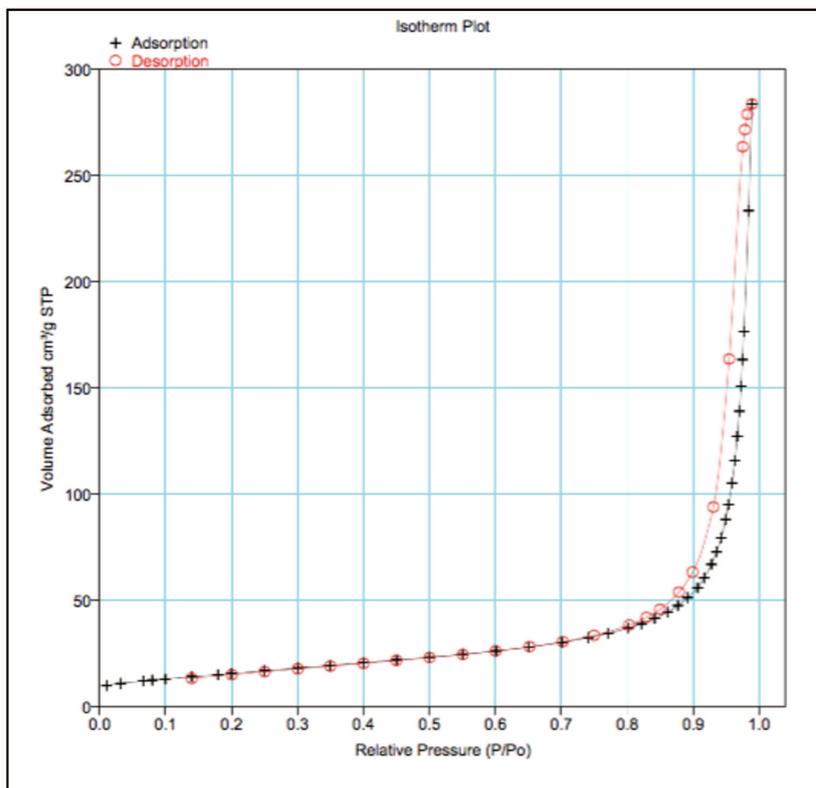
Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Langmuir} (m ² /g)	D _m de poros (Å)
TiO ₂ - P25	52,21	73,20	132
0,4%Pd/TiO ₂	53,95	76,06	215
0,7%Pd/TiO ₂	56,75	79,5	287
1,0%Pd/TiO ₂	56,95	80,76	212

Segundo os dados do fabricante Degussa, da AEROXIDE[®] TiO₂ P25, a área superficial específica varia entre 35 e 65 m²/g. Os dados de caracterização mostram que o cálculo da área superficial pelo método BET fornece valores entre 52 e 57 m²/g, o que compreende a faixa da área superficial fornecida pelo fabricante. Portanto se apresenta como um melhor método para analisar a área superficial do material frente ao método de Langmuir.

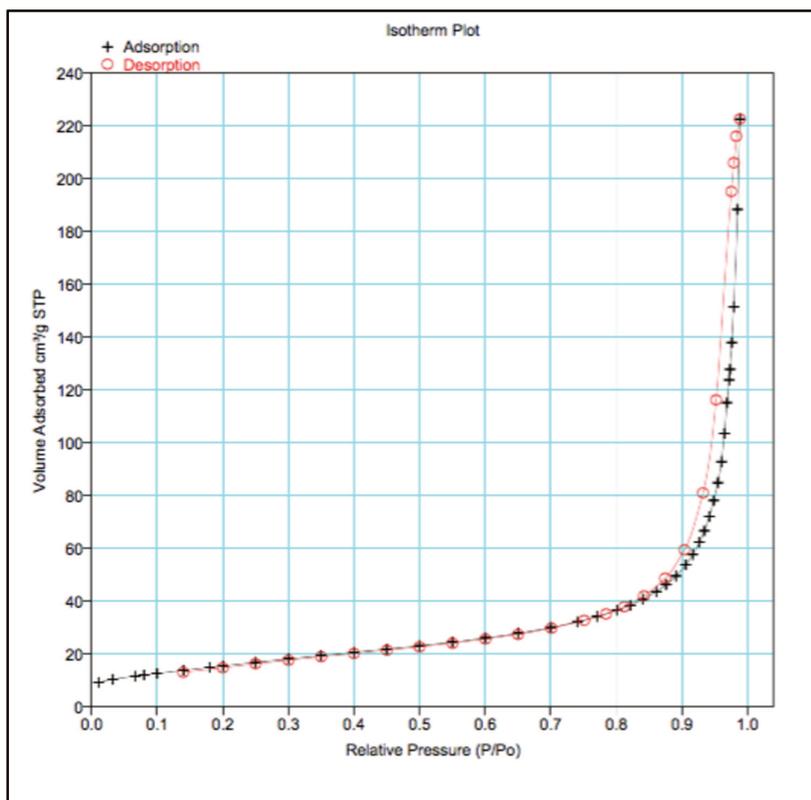
Pela classificação da IUPAC, as amostras que passaram pelo processo de redução neste trabalho podem ser classificadas como um material mesoporoso, do tipo IV, pois os valores de diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 8 estão na faixa de 20 a 500 Å. Os dados apresentados nas Figuras 33 e 34 corroboram os resultados apresentados na Tabela 8, onde a faixa de distribuição de tamanho de poros está localizada na região mesoporosa. E um pequeno incremento do passo das isotermas, em torno de P/P₀= 0,9, indica uma condensação capilar nos mesoporos (Hosseini et al. 2007), característica da isoterma do tipo IV, onde ocorre a formação de monocamada seguida da adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma.

Figura 33 - Isotermas para (a) $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e (b) $0,4\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ 

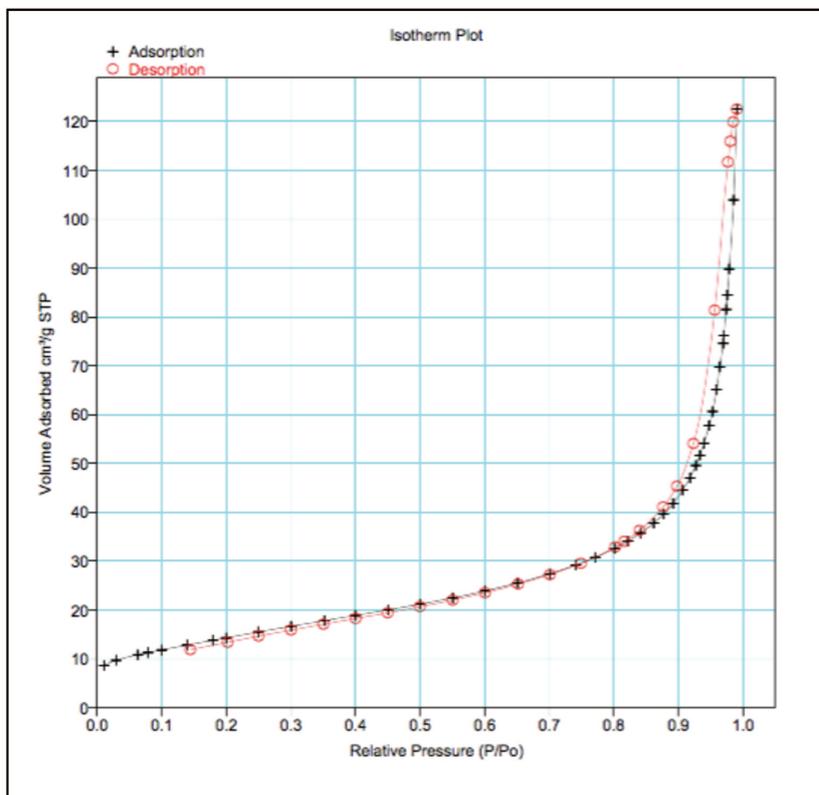
(a)



(b)

Figura 34 - Isotermas para (c) 0,7%Pd/TiO₂ e (d) 1,0%Pd/TiO₂

(c)



(d)

Ao se observar a Tabela 8, percebe-se que as amostras que passaram pelo processo de redução registraram um aumento da área superficial, ou seja o método de preparação resulta em uma área superficial maior que a comparada com a matriz de titânia pura, e os diâmetros de poros também sofrem um aumento bem significativo, com variações entre 60-117%.

Para a catálise a medida da área superficial é mais importante do que para a fotocatalise, visto que a incidência de luz é um fator limitante. Portanto, não basta ter uma área superficial maior mas os sítios ativos devem estar mais expostos à radiação UV. Mas por outro lado uma maior área superficial pode facilitar a adsorção de radicais importantes para as reações, como H₂O e O₂.

4.1.5 UV-Vis

A análise do UV-vis é importante na investigação do cálculo do *band gap* do catalisador, visto que em reações envolvendo fotocatalise esse valor é importante por quantificar a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, onde as reações acontecem.

Os espectros de absorção de UV e luz visível para as amostras impregnadas com paládio e TiO₂ puro podem ser vistos na Figura 35.

Observa-se que entre 200 e 350 nm, faixa de comprimento de onda do espectro UV, as amostras analisadas absorvem luz na mesma intensidade, de aproximadamente 87,5%. A partir de 350 nm, já próximo da faixa de absorção da luz visível, a amostra de TiO₂ absorve em uma intensidade entre 5 e 10%, enquanto as amostras impregnadas com paládio absorvem entre 65 e 75%. Isso sugere que o TiO₂ impregnado com metal é mais adequado para experimentos que utilizam também a luz solar, já que nessa faixa os elétrons desses catalisadores são excitados mais facilmente.

Banerjee, Hamnabard and Joo (2016) mostram que os catalisadores impregnados com paládio reduzem o *band gap* por gerarem defeitos próximo à banda de condução. Como consequência da geração de níveis que apresentam esses defeitos, aumenta-se o tempo de vida dos pares elétron-lacuna fotoexcitados e, portanto, ocorre uma redução na taxa de recombinação, melhorando a atividade fotocatalítica e aumentando a absorção da radiação visível nas amostras dopadas com paládio.

Figura 35 - Espectro de absorbância de luz UV e visível para as amostras contendo paládio e para TiO₂ pura

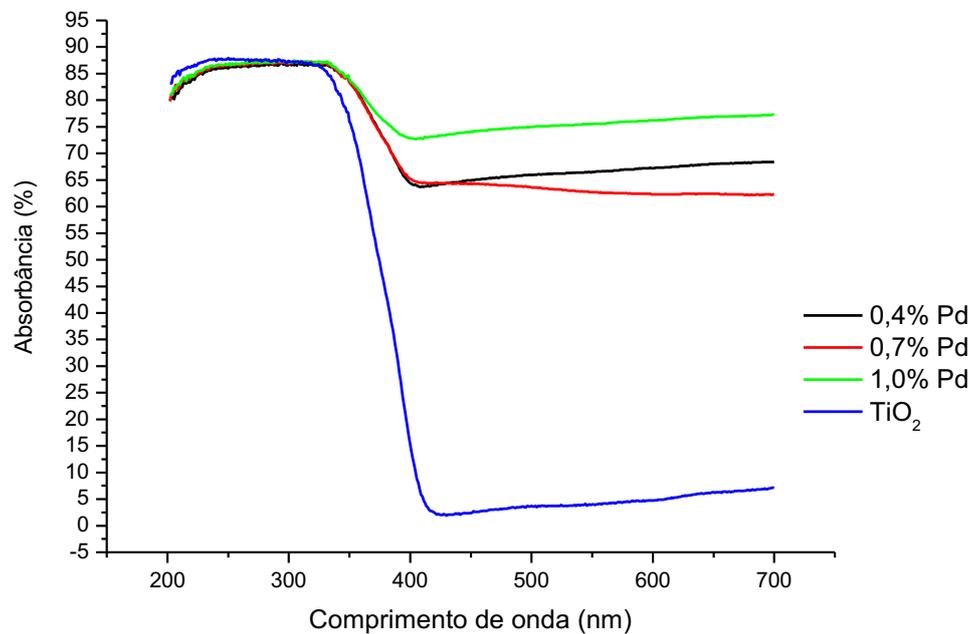
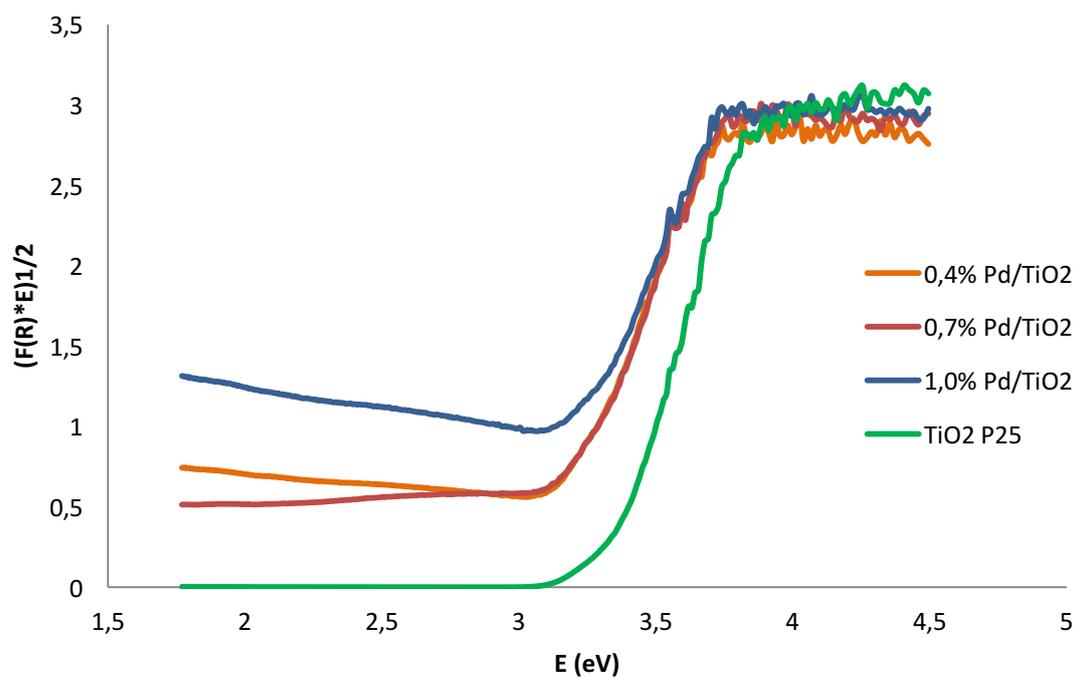


Figura 36 - Aplicação do método de Kubelka-Munk para os catalisadores



Ao se calcular a energia de fóton pela Equação 32, os espectros de UV-vis são transformados a partir da relação de Kubelka-Munk, onde a interseção linear entre o ajuste linear e o eixo de energia do fóton (E_g) como mostrado da Figura 36, fornece o valor do *band gap* das amostras impregnadas com diferentes teores de paládio (Kim et al. 2016).

Pelo método apresentado, foi possível realizar a linearização do intervalo de transição e obter o valor do *band gap*. Na Tabela 9 estão presentes os coeficientes lineares e angulares e os valores de *band gap* obtidos.

Tabela 9-Dados de band gap obtidos pela linearização gráfica

Amostras	Coefficiente angular	Coefficiente linear	Band gap (V)
0,4% Pd/TiO₂	3,8235	-11,477	3,00
0,7% Pd/TiO₂	3,8526	-11,575	3,00
1,0% Pd/TiO₂	3,3549	-9,6898	2,88
TiO₂ P-25	5,2938	-17,436	3,30

As amostras impregnadas com 0,4% e 0,7% de paládio apresentam um valor de *band gap* de aproximadamente de 3,0 V, a amostra impregnada com 1,0% de paládio apresenta um valor próximo de 2,88 V e a amostra de TiO₂ pura um valor de 3,3 V, este último é próximo ao valor relatado por Nagaveni et al. (2004).

Verifica-se que a amostra de 1,0% Pd apresentou E_g menor quando comparada com as amostras de 0,4% Pd e 0,7% Pd. Esse fenômeno também foi observado por Kuvarega et al. (2011), que constatou que existe uma redução gradual no valor de *band gap* com a quantidade crescente de paládio, para as amostras com até 1,0% desse metal, já que quanto mais metal incorporado à matriz do TiO₂ faz com que o semicondutor se aproxime mais das características de um condutor, reduzindo o *band gap*.

4.2 Ensaio de degradação

4.2.1 Dados de conversão

Os testes de degradação foram realizados para a avaliação da atividade do sistema reacional e constituem o objetivo principal desta pesquisa. Para avaliar a influência do teor de paládio na titânia, foram realizados experimentos em reatores impregnados com diferentes teores de paládio, 0,4, 0,7 e 1,0% (m/m), que foram comparados com o reator que continha apenas TiO_2 puro.

Pelos dados obtidos no sistema experimental, pôde-se obter a concentração da corrente de entrada e saída do reator, e conseqüentemente saber a quantidade de composto orgânico que foi mineralizado, uma vez que o detector de hidrocarbonetos totais (FID) detecta qualquer ligação carbono-hidrogênio. A vantagem deste equipamento é que ele fornece o valor da concentração instantaneamente, e funciona como um cromatógrafo contínuo. A sua rapidez na detecção possibilita checar a estabilidade do sistema, bem como o atingimento do estado estacionário dos pontos coletados, dando agilidade na realização dos testes.

A definição da concentração da corrente de entrada teve como base os trabalhos de Rochetto (2012) e Fujimoto (2014). Segundo as autoras, a concentração da corrente de entrada do reator, rica em COV, influencia diretamente o sistema reacional e conseqüentemente a degradação desses compostos. Nesses trabalhos, os quais foram realizados com condições operacionais semelhantes, foram analisadas a influência da concentração de entrada em uma faixa entre 50 e 400 ppmv. Percebeu-se que quando a concentração aumentava significativamente e ficava próxima de 400 ppmv a mineralização dos poluentes caía consideravelmente, esse fenômeno pode ser explicado pela competição entre os subprodutos formados e os reagentes, uma vez que havia um aumento no número de moléculas que participavam do sistema reacional, mas o número de sítios ativos do catalisador permanecia o mesmo.

Diante desse fator, foi definido uma concentração a ser utilizada nessa pesquisa, que foi de 100 ppmv, já que para concentrações maiores a eficiência do sistema diminui, e como se trata de uma tecnologia de destruição dos COV é pertinente se trabalhar com uma faixa de concentração mais baixa, e que possa abranger grande parte das correntes a serem tratadas na indústria por essa tecnologia.

Observou-se também que o aumento na vazão de entrada diminui a degradação dos COV, fator que ocorre devido a diminuição do tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos do catalisador. Portanto todos os dados apresentados serão em função do tempo de residência, que está diretamente ligado à velocidade de escoamento dos gases. Assim o intuito é obter a melhor conversão em um menor tempo de residência, o que indica uma melhor eficiência no processo.

Em sistemas heterogêneos é muito comum encontrar a conversão em função da massa do catalisador ou da área superficial, já que as moléculas de gás interagem com a superfície do catalisador sólido (Fogler 2004). Não se utilizou essa relação, uma vez que o catalisador sólido de TiO_2 é depositado na superfície metálica do reator por um método simples de aderência, e com isso fica mais difícil contabilizar com exatidão a massa do catalisador que é excitada pelo UV no reator. Uma outra maneira de expressar a conversão, seria pela área iluminada do reator, já que essa é condição necessária para a ativação do processo reacional.

Quando a mistura gasosa é injetada no reator e recebe iluminação UV, os fótons da banda de valência são excitados com uma energia próxima a 3,2 eV, ao mesmo tempo os pares elétron/lacuna são gerados e as reações de oxirredução na superfície começam a acontecer.

Os experimentos foram conduzidos em reatores impregnados com paládio em teor de 0,4%, 0,7% e 1,0% (m/m) e foram comparados com o reator sem impregnação de metal, apenas com TiO_2 -P25 pura. A oxidação foi monitorada pelo detector de hidrocarbonetos totais, onde era fornecido instantaneamente a concentração da corrente de entrada e saída, sendo possível construir as curvas de conversão, como podem ser vistas a seguir.

Na sequência são apresentados os gráficos comparativos entre os quatro reatores preparados, para o estudo da degradação de dois compostos orgânicos utilizados, o n-octano e o iso-octano.

4.2.1.1 Octano

As Figuras 37, 38 e 39 exibidas a seguir, mostram a conversão de octano para os reatores de 0,4%, 0,7% e 1,0%, respectivamente.

Trabalhos anteriores como o de Fujimoto (2014); Sheng et al. (2008); Ponczek (2014) e Sakthivel et al. (2004) já demonstraram que todos os sistemas reacionais que utilizaram um metal nobre para impregnar o TiO_2 exibiram uma performance melhor do que os sistemas que utilizaram apenas TiO_2 puro para decompor os COV.

Figura 37 - Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,4% de paládio e o reator com TiO_2 puro

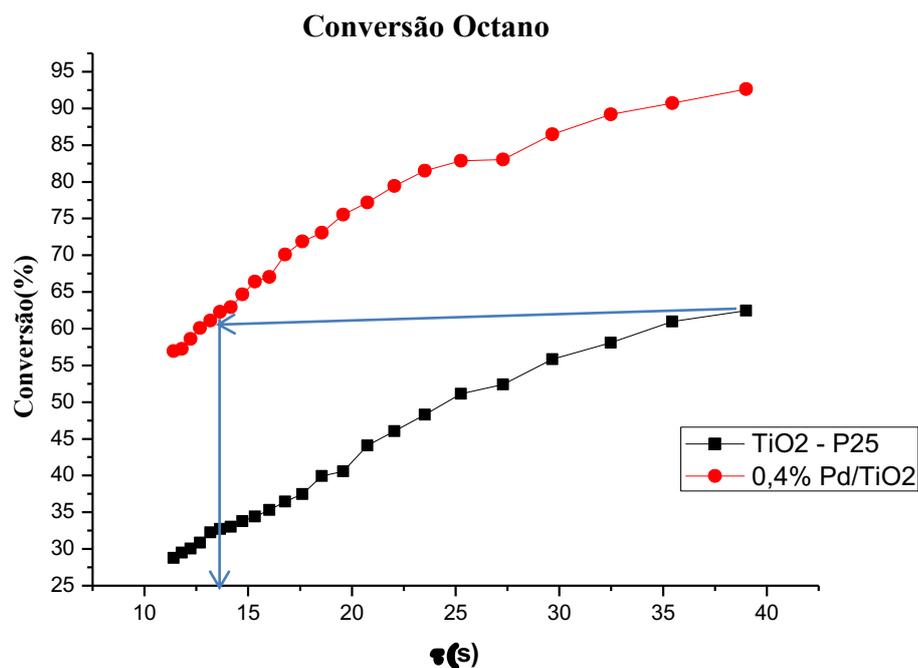


Figura 38 - Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,7% de paládio e o reator com TiO_2 puro

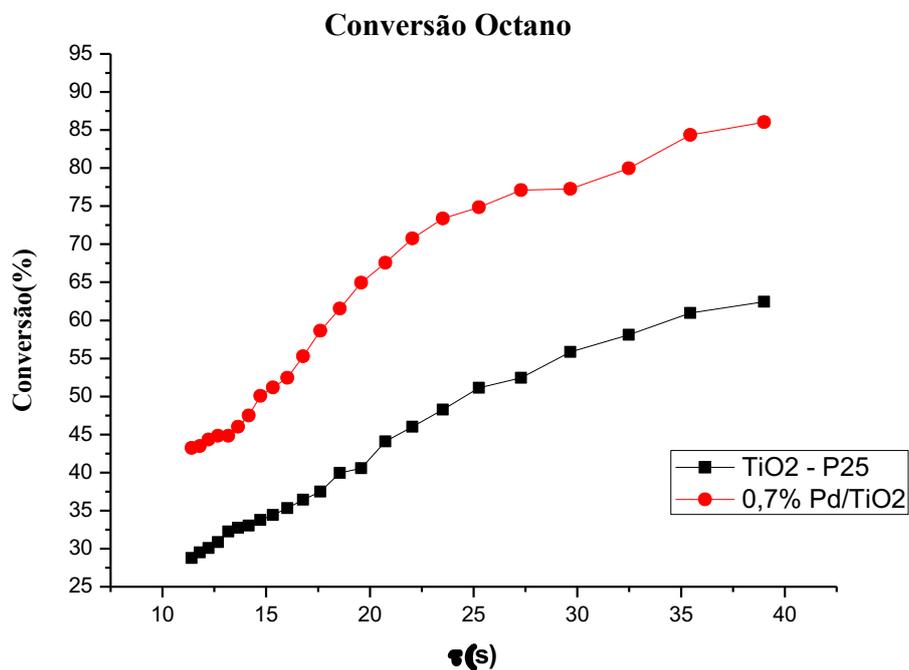
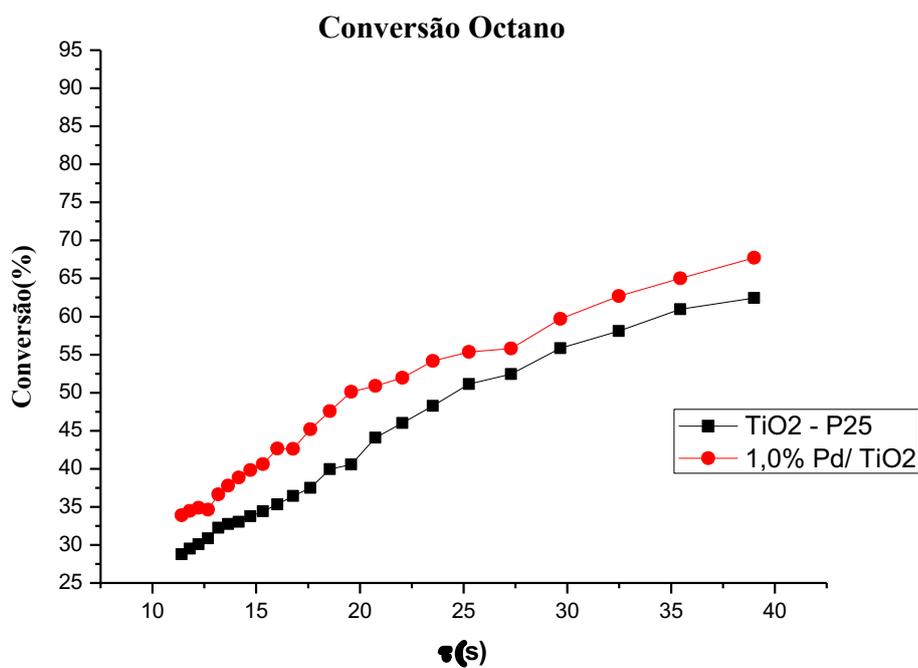


Figura 39- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 1,0% de paládio e o reator com TiO_2 puro



No atual trabalho encontrou-se também um aumento da eficiência do processo fotocatalítico nos reatores impregnados com o paládio e pode ser visto pela Tabela 10.

Tabela 10: Fração máxima de conversão de octano para $t = 40s$

TiO₂-P25	0,4%Pd/TiO₂	0,7%Pd/TiO₂	1,0%Pd/TiO₂
62%	92,6%	86%	67%

Outra característica do sistema reacional que deve ser levado em consideração é o volume ocupado pelo reator, já que a otimização do processo facilita a aplicabilidade da tecnologia. Para analisar o ganho em volume com a impregnação de paládio, deve-se traçar uma linha paralela ao eixo x do ponto de conversão máxima do reator com TiO₂ puro até o valor correspondente à essa mesma conversão na curva experimental correspondente ao reator impregnado com paládio, como pode ser visto na Figura 37. Com a diferença dos tempos espacial é possível calcular o ganho em volume, e os volumes correspondentes ao reator sem impregnação de metal são mostrados na Tabela 10.

Como é apresentado pela Tabela 11, embora o ganho em conversão para o reator de 0,4% Pd/TiO₂ seja de aproximadamente 50%, o mesmo reator apresenta um volume correspondente três vezes menor do que o reator que não recebeu paládio na matriz do catalisador.

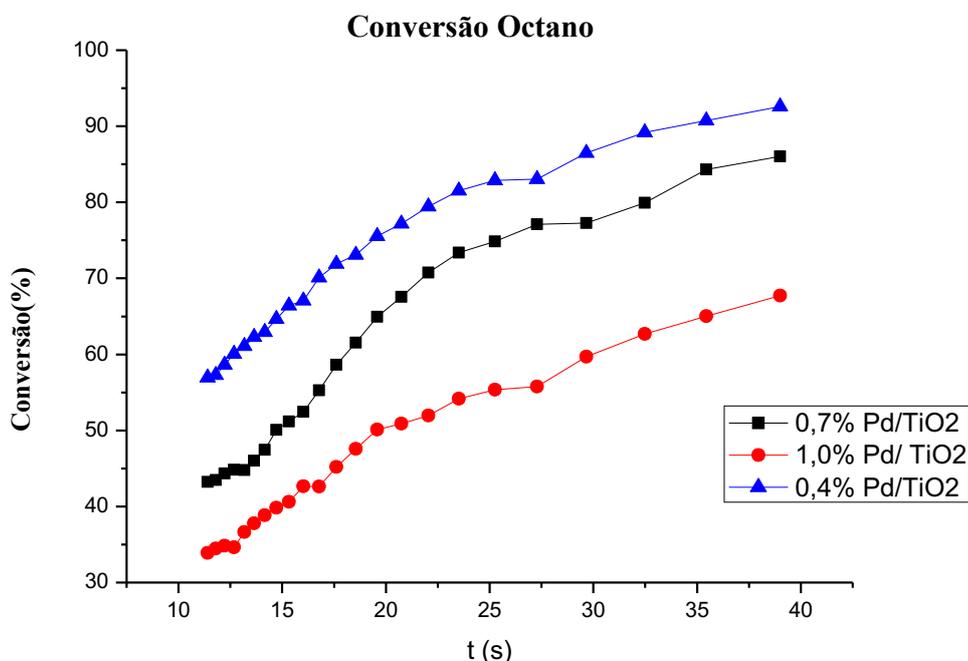
Tabela 11: Volume correspondente para os reatores impregnados com metal

	TiO₂	0,4% Pd/TiO₂	0,7% Pd/TiO₂	1,0% Pd/TiO₂
Volume correspondente (mL)	1160	376	521	941

A Figura 40 permite a comparação dos dados experimentais para os três teores estudados.

Ao se adicionar um metal nobre à matriz do TiO_2 ocorre uma redução da energia de *band gap*, e como pode ser visto pela Figura 36 quanto maior o teor de metal utilizado, menor é a energia necessária para excitar um elétron para a banda de condução. Ao mesmo tempo, a adição de metal também aumenta a concentração de elétrons nas regiões onde se encontram as partículas metálicas, o que pode causar um aumento da repulsão eletrostática da superfície do catalisador com as moléculas que participam das reações fotoquímicas. Portanto o iso-octano e o octano se comportam de maneira distinta diante desses dois fenômenos.

Figura 40- Comparação da conversão de n-octano nos reatores impregnados com 0,4%, 0,7% e 1,0% de paládio



Como pode ser observado pela Figura 40, entre todos os reatores o que mostrou melhores resultados de conversão entre eles foi o que tinha a menor teor de metal, que neste estudo foi o reator de 0,4% Pd/TiO₂. Por estas curvas, quanto menor a porcentagem de paládio maior é a conversão. Isso demonstra que para o octano, a diminuição da concentração do paládio favorece as reações de oxirredução do sistema, provavelmente porque o ganho de eficiência com a diminuição do *band gap* compensa a repulsão gerada pelo aumento de elétrons na superfície, que ocorre pela adição do metal.

4.2.1.2 Iso-Octano

Pelas Figuras 41, 42 e 43 pode-se analisar as curvas de degradação do iso-octano para os reatores de 0,4%, 0,7% e 1,0%/Pd, respectivamente.

Assim como para o n-octano, as degradações do iso-octano em todos os reatores impregnados com paládio exibiram performances melhores do que o reator apenas com o depósito de titânia. O que nos mostra que para os compostos orgânicos voláteis de oito carbonos, nesse caso o n-octano e o iso-octano, um de cadeia linear e o outro de cadeia não linear, ambos sofreram maior mineralização com a matriz de titânia impregnada com o paládio.

A partir dos resultados observa-se que a eficiência do processo de degradação do iso-octano aumenta com o aumento do teor de paládio

Já na comparação entre os reatores impregnados, obteve-se a melhor performance o reator com 0,7% de paládio, como pode ser visto pela Figura 44. Assim, não necessariamente a diminuição da concentração do metal aumentou a conversão do composto. Nesse caso, o reator de 0,4% apresentou as piores taxas de conversão, enquanto os reatores de 0,7% e 1,0% apresentaram melhores taxas. Apesar do reator de 0,7% apresentar o melhor desempenho, para tempos de residência acima de 35 s e abaixo de 15 s, ambos apresentaram resultados bem próximos.

Figura 41- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,4% de paládio e o reator com TiO_2 puro

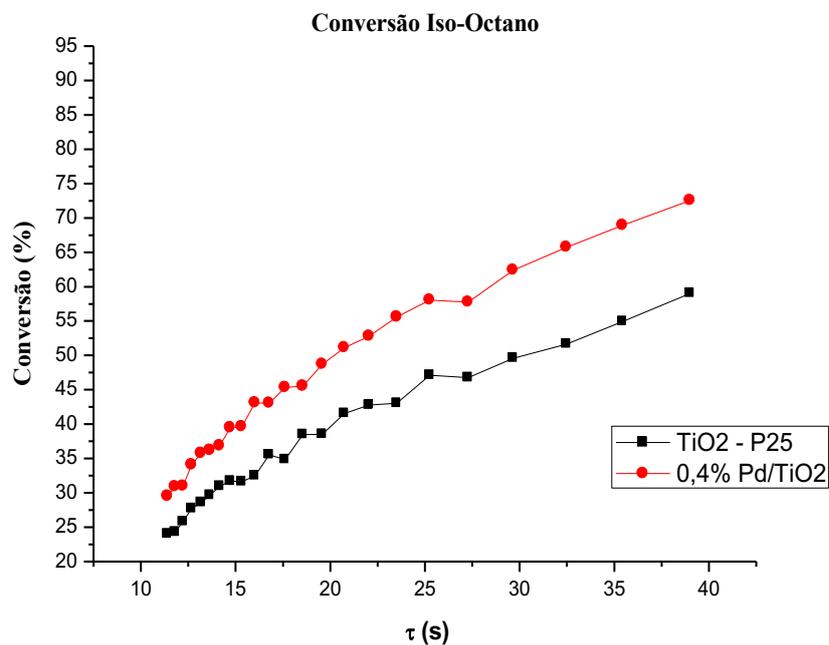


Figura 42- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 0,7% de paládio e o reator com TiO_2 puro

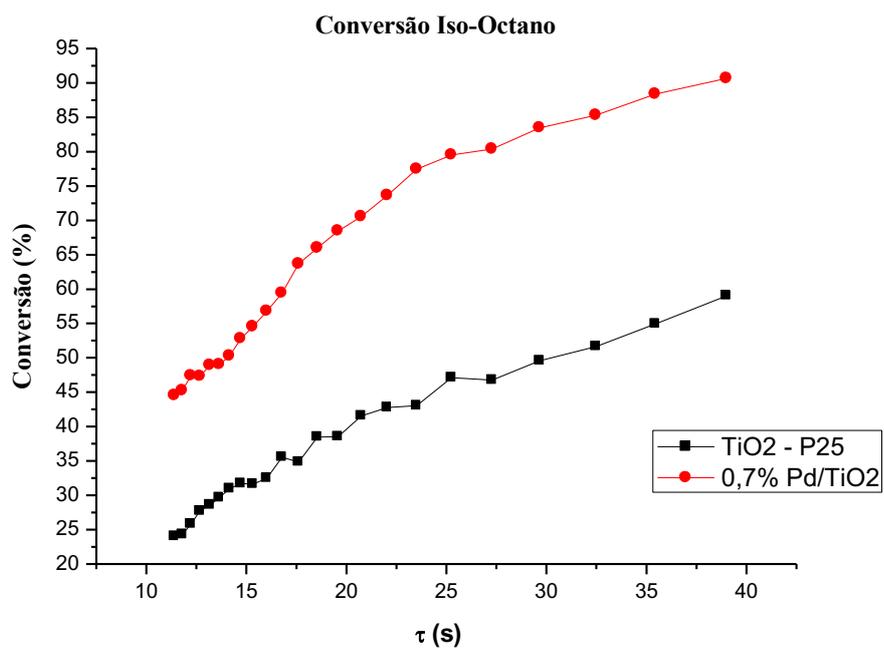
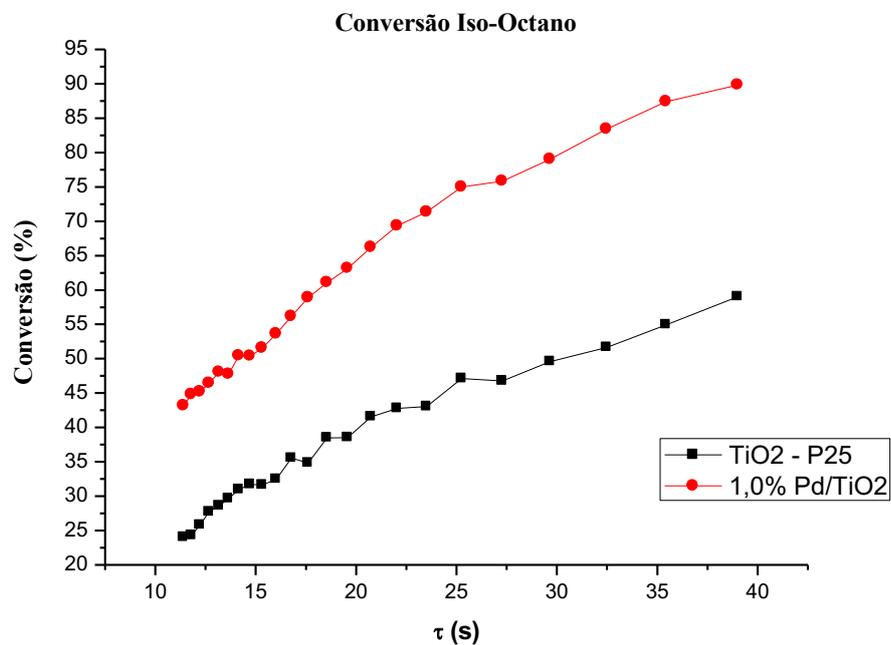


Figura 43- Comparação da conversão entre o reator impregnado com 1,0% de paládio e o reator com TiO₂ puro



Fazendo uma análise similar para o iso-octano. A Tabela 12 apresenta as frações de conversão para as condições de operação do sistema.

Tabela 12: Fração máxima de conversão de octano para t= 40s

TiO ₂ -P25	0,4% Pd/TiO ₂	0,7% Pd/TiO ₂	1,0% Pd/TiO ₂
59%	72,6%	90,6%	89,6%

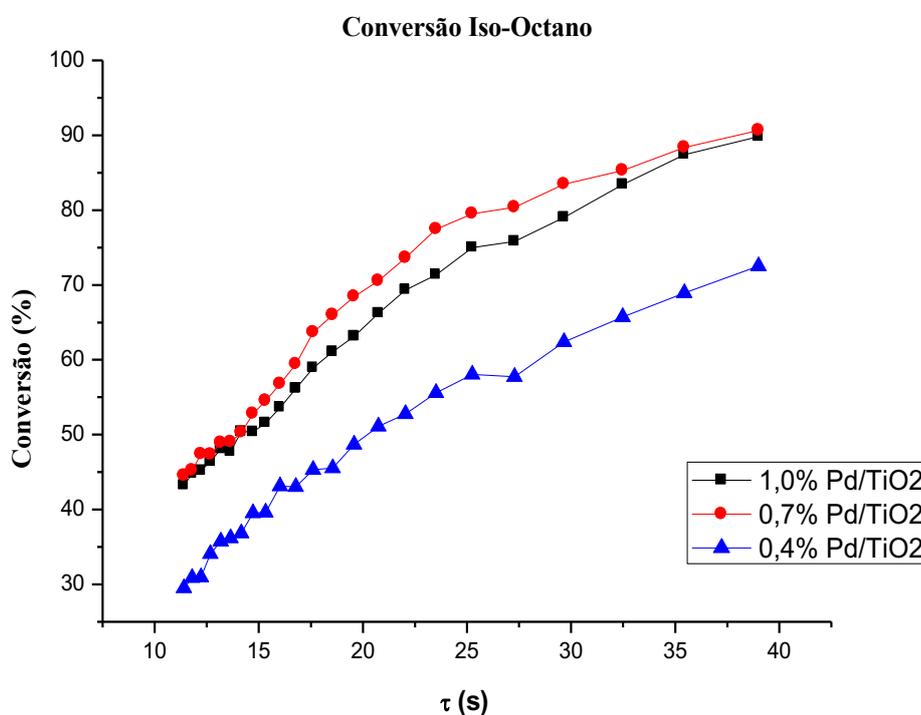
Pela Tabela 13 é possível perceber os ganhos em redução de volume dos sistemas operados com TiO₂ impregnado com paládio.

Tabela 13: Volume correspondente para os reatores impregnados com metal

	TiO ₂	0,4% Pd/TiO ₂	0,7% Pd/TiO ₂	1,0% Pd/TiO ₂
Volume correspondente (mL)	1160	780	463	521

Os sistemas que convertem o iso-octano também apresentam ganhos significativos de volume de reator. O reator de 0,7% Pd/TiO₂ apresentou melhor desempenho e converteu 53% a mais de iso-octano do que o reator com TiO₂ puro, e ao mesmo tempo o volume correspondente é 2,5 vezes menor. Os reatores de 0,7% e 1,0% apresentam conversões bem próximas, sugerindo que o teor ótimo de operação é próximo a 0,7%.

Figura 44- Comparação da conversão de iso-octano nos reatores impregnados com 0,4%, 0,7% e 1,0% de paládio



Portanto o que se observa pela Figura 44 é que a eficiência do processo de degradação do iso-octano aumenta até certo teor de paládio, quando atinge uma conversão ótima e começar a diminuir. Segundo Li e Li (2002) isso ocorre porque o excesso de partículas metálicas podem formar acúmulos de carga e cobrir os sítios ativos na superfície do semicondutor, provocando uma redução da concentração de oxigênio adsorvido e conseqüentemente uma diminuição da eficiência fotocatalítica. Portanto, para a degradação do iso-octano o teor ótimo de paládio está em torno de 0,7%.

4.2.1.3 Relação de conversão entre Octano e Iso-Octano

Nos dados apresentados pelas Figuras 45-47 a seguir, foi feita uma comparação entre a conversão dos dois COV utilizados, o iso-octano e o octano, para cada reator impregnado com diferentes teores de paládio.

O comportamento dos dados experimentais sugere que o aumento do teor de paládio na matriz do catalisador favorece a conversão do iso-octano e desfavorece a conversão do octano. Pela Figura 46 é possível perceber quando a conversão do iso-octano supera a do octano.

A análise deixa claro que assim como a maior parte das tecnologias desenvolvidas, é muito difícil desenvolver uma única tecnologia que seja universal, ou que se comporte da mesma forma para diferentes parâmetros. Portanto, os diferentes compostos estudados se comportam de maneira distinta à variação do teor de metal impregnados no catalisador.

Como os mecanismos de degradação da fotocatalise e os parâmetros que influenciam na interação entre os agentes participantes das reações, não são bem conhecidos, fica difícil prever como o sistema se comporta, mas alguns estudos consolidados podem indicar um caminho para se entender as particularidades de cada sistema.

Aparentemente as únicas diferenças entre os sistemas são a concentração de paládio na impregnação de TiO_2 e os compostos degradados. Por serem compostos bem parecidos estruturalmente, esperava-se um comportamento similar da oxidação fotocatalítica com a variação do teor de metal.

Figura 45- Comparação da conversão entre o iso-octano e o n-octano no reator de 0,4% Pd/TiO₂

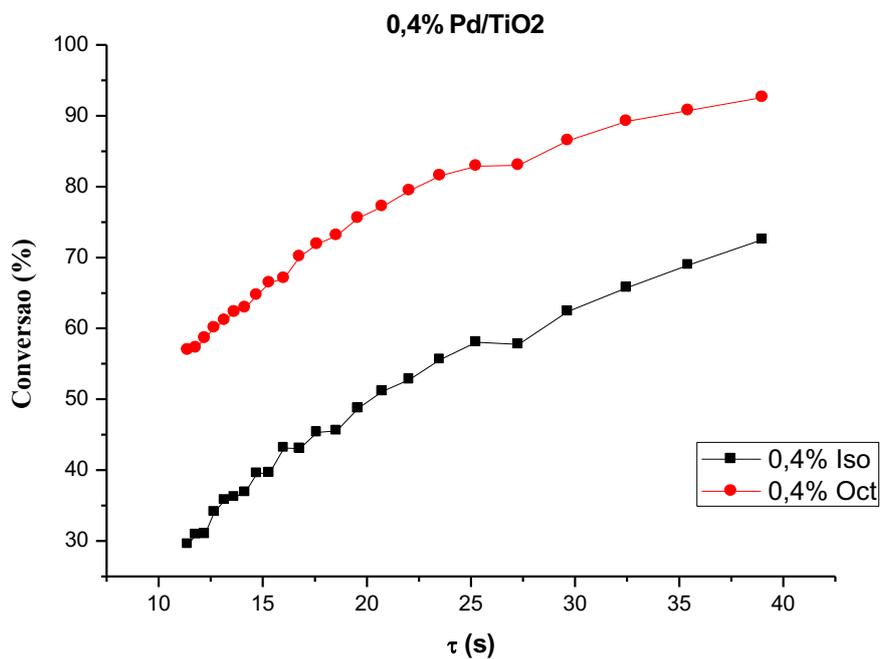


Figura 46- Comparação da conversão entre o iso-octano e o n-octano no reator de 0,7% Pd/TiO₂

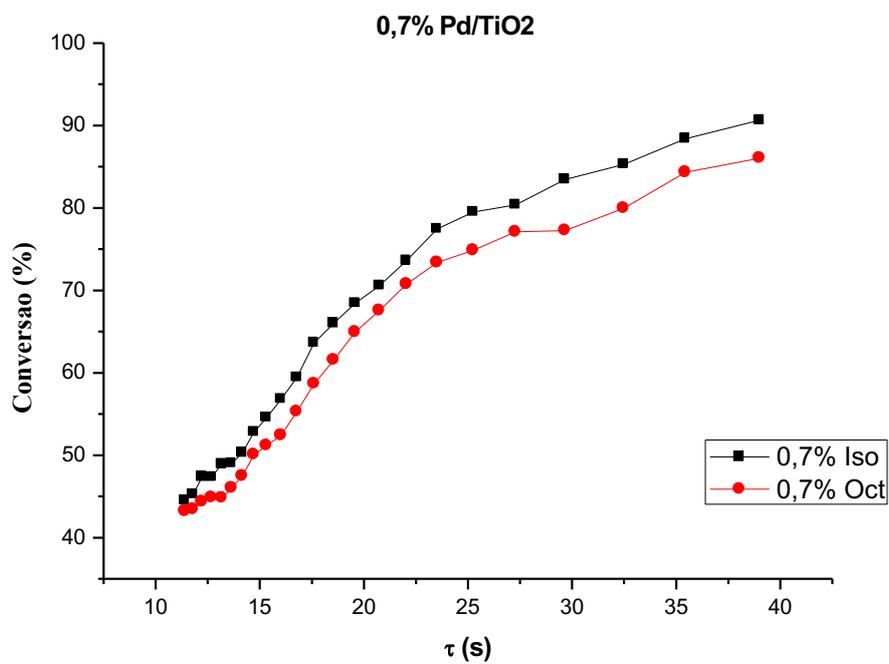
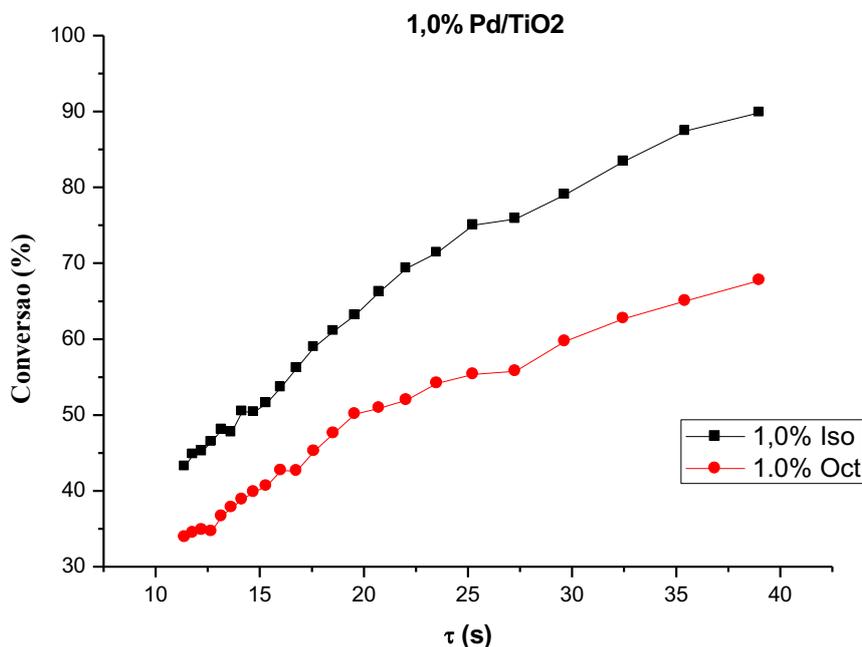


Figura 47- Comparação da conversão entre o iso-octano e o n-octano no reator de 1,0% Pd/TiO₂



Outros dois fatores que influenciam diretamente o meio reacional é a umidade relativa e a concentração inicial dos reagentes, e como foi mostrado pelo trabalho de Mo et al. (2013), a formação de produtos e subprodutos e ser influenciada por eles. Embora não tenha sido medido para o sistema com diferentes teores de paládio, trabalhos anteriores como de Rochetto (2012), mostram que a umidade não deve ter uma grande influência nas condições que foram desenvolvidos no presente trabalho.

A diferença no comportamento dos compostos frente ao teor de paládio pode ser explicada pela formação de diferentes produtos e subprodutos, já que pelos dados obtidos nota-se que a medida que o teor de paládio aumenta, a degradação do iso-octano é favorecida e a degradação do octano é desfavorecida. Nota-se que para o reator impregnado com 0,7% de paládio as curvas para os dois compostos são próximas, sugerindo que para esse teor de paládio a conversão de ambos compostos é bem próxima, como se fosse um ponto de inversão no comportamento dos sistemas. Portanto o octano é melhor oxidado em reatores com teor entre 0,7-1,0% de paládio, e o iso-octano melhor oxidado em reatores com teor entre 0,7-0,4% de paládio.

As conversões máximas encontradas no presente trabalho são próximas às conversões encontradas anteriormente por Fujimoto (2014), que para o iso-octano atingiu uma conversão de 91% e para octano uma conversão de 92%, ambos para $\tau = 40$ s.

Alberici (1997) fez uso apenas de TiO_2 puro como catalisador do meio reacional, e atingiu uma conversão de 95% para o iso-octano, mas com um tempo de residência e concentração de entrada superiores, $\tau = 120$ s e 400 ppmv respectivamente.

Belver et al (2003) e Zhong et al (2009) utilizam paládio na matriz do TiO_2 , mas estudaram a degradação de COV, que apresentam dificuldade no processo fotocatalítico por desativarem o catalisador. Em ambas as pesquisas é utilizado luz negra como fonte de luz e apresentam baixas conversões para altos tempos de residência. Na Tabela 14 são apresentados resultados obtidos na literatura e seus respectivos parâmetros operacionais.

Fujimoto (2014) apresenta um sistema bem semelhante ao desenvolvido pelo atual trabalho, e uma das poucas diferenças é que a titânia utilizada era da marca Sigma Aldrich. Na atual pesquisa conseguiu-se atingir valores de conversão bem próximos aos atingidos por este trabalho, utilizando-se uma menor quantidade de paládio no processo de impregnação, fator muito importante já que o paládio tem um valor comercial muito superior quando comparado com os outros materiais utilizados na síntese do catalisador.

Ao se comparar os resultados obtidos, percebe-se que Alberici (1996) atinge uma conversão bem semelhante, mas com tempo de residência três vezes maior que do atual trabalho. Elevados tempo de residência é uma característica observada nas pesquisas de Belver et al (2003) e Zhong et al (2009) e é muito comum nos trabalhos de fotocatalise, e se mostra como um fator limitante já que dificulta a aplicabilidade da tecnologia.

A tecnologia de fotocatalise heterogênea ainda não está bem consolidada, por não se ter muita clareza de como cada parâmetro influencia na oxidação dos compostos, mas muitos trabalhos já apontam que a modificação da superfície do catalisador com a adição do paládio potencializa a eficiência do processo.

Tabela 14: Comparação na literatura, das principais variáveis e parâmetros experimentais

	Catalisador	Composto	Fonte de luz	τ (s)	Conversão
Atual Pesquisa	0,7% Pd/TiO ₂	Iso-octano	Lâmpada germicida	40 s	90,6 %
	0,4% Pd/TiO ₂	Octano	($\lambda = 254$ nm)		92,6 %
Fujimoto (2014)	1,0% Pd/TiO ₂	Iso-octano	Lâmpada germicida	40 s	92 %
	1,0% Pd/TiO ₂	Octano	($\lambda = 254$ nm)		91 %
Alberici (1996)	TiO ₂	Iso-octano	Lâmpada germicida ($\lambda = 254$ nm)	120 s	95 %
Zhong et al (2009)	0,25% Pd/TiO ₂	Benzeno	Luz negra ($\lambda = 365$ nm)	360 min	65 %
Belver (2003)	1,0% Pd/TiO ₂	Tolueno	Luz negra ($\lambda = 365$ nm)	200 min	13 %

De uma maneira geral, o estudo da influência do teor de metal já é um caminho para um aprofundamento da otimização do processo, que tem o intuito de reduzir custo, tempo e volume de operação.

4.2.2 Estudo cinético

O estudo cinético do sistema não é o objetivo principal deste trabalho, uma vez que os mecanismos envolvidos nas reações de fotocatalise ainda são pouco conhecidos por serem muito complexos. Assim, é muito difícil desenvolver um modelo para a dependência da taxa de degradação fotocatalítica sobre todos os parâmetros experimentais que envolvem esse processo.

Pelo que pode ser visto nos gráficos de conversão, a velocidade de degradação não é constante ao longo do tempo, por isso é necessário encontrar um modelo cinético, o qual o sistema melhor se encaixe, visando facilitar a reprodução e a sua otimização. Portanto, obter esses parâmetros cinéticos são importantes para uma possível comparação com outros trabalhos desenvolvidos, mesmo que esses utilizem parâmetros operacionais diferentes

O modelo de Langmuir-Hinshelwood é o mais utilizado para descrever a expressão cinética de processos catalíticos heterogêneos. Nesse caso onde se trabalha com concentrações baixas, o modelo de Langmuir passa a ser um modelo de pseudo primeira ordem ou de primeira ordem modificado, por isso serão apresentados os resultados gráficos para essa modelagem, conforme descrito na seção 4.7. Os gráficos compreendem os dados cinéticos para os reatores com TiO_2 puro e impregnados com teor de paládio de 0,4%; 0,7% e 1,0%, para os compostos octano e iso-octano.

Os experimentos foram realizados variando o tempo espacial por meio da vazão de entrada, e mantendo a concentração de entrada sempre próxima a 100 ppm para a realização do estudo cinético dos reatores.

Como ficou demonstrado na seção 4.7, o modelo cinético de primeira ordem modificada ou pseudo primeira ordem é originária do modelo de Langmuir-Hinshelwood para reações fotocatalíticas que trabalham com concentrações baixas. Assim os dados experimentais coletados foram plotados por meio de uma curva $\ln(C_0/C)$ em função de τ , e o valor da constante cinética (K') é obtido pelo coeficiente angular da reta.

Nas Figuras 48, 49, 50 e 51 estão apresentados os ajustes ao modelo cinético de primeira ordem modificado e na Tabela 15 estão os valores obtidos das constantes cinéticas e dos coeficientes de correlação para os diferentes reatores.

4.2.2.1 Octano

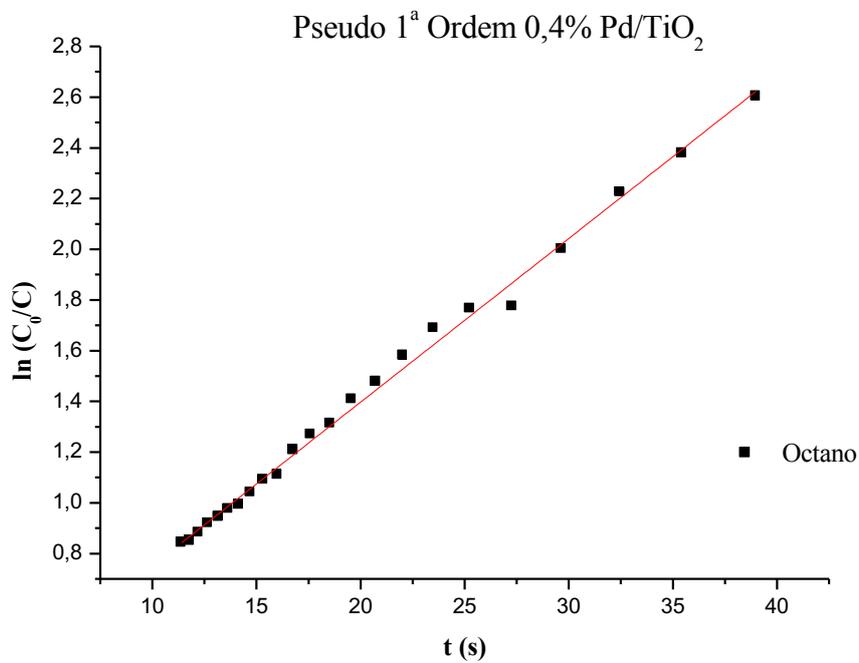
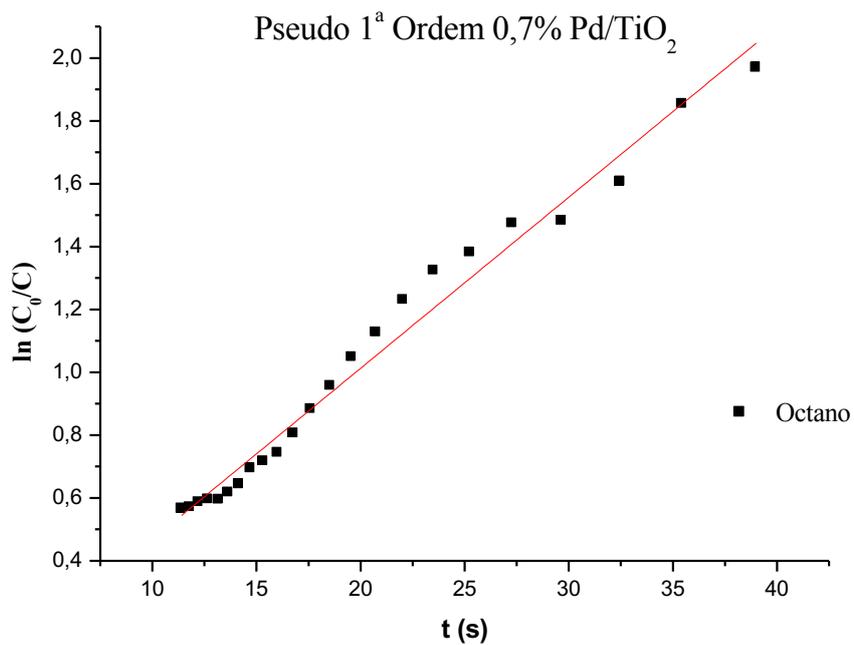
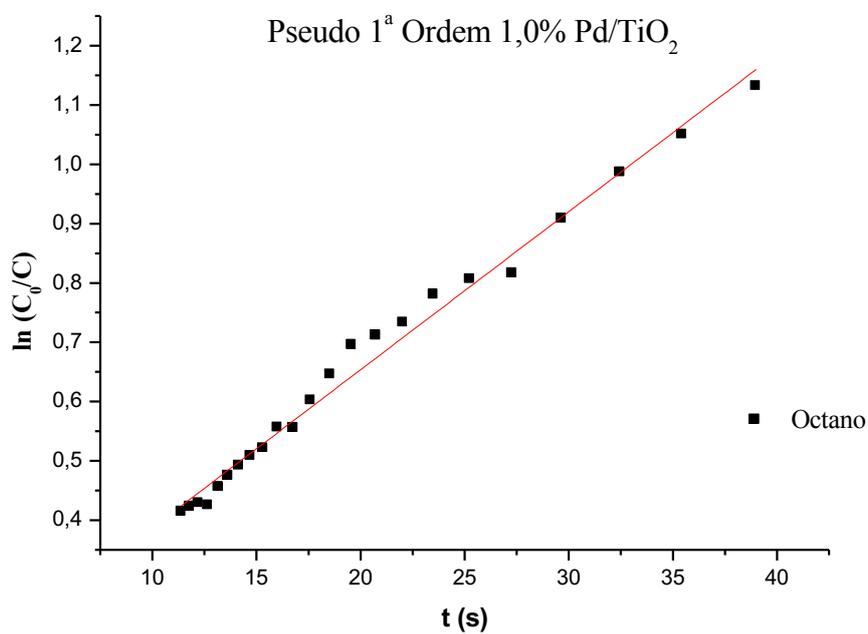
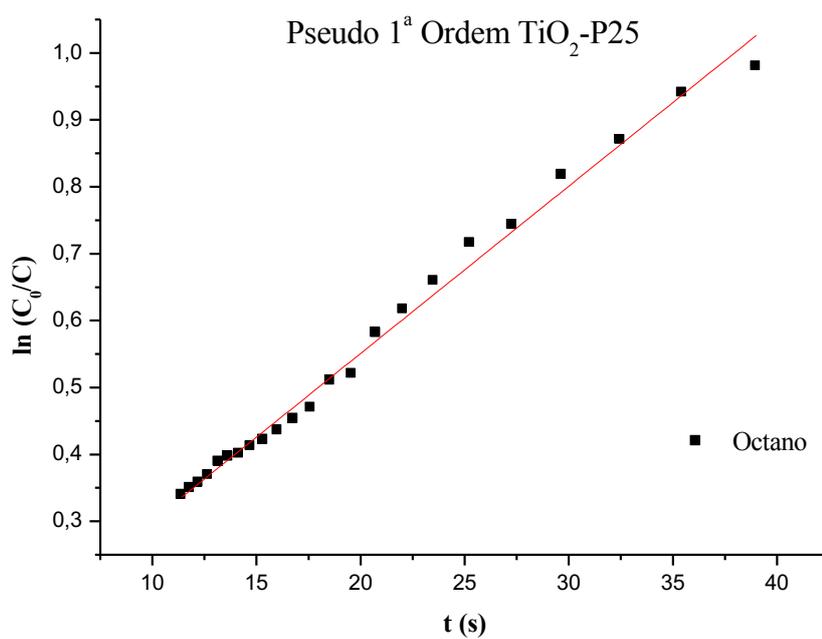
Figura 48- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,4%Pd/TiO₂ para o octanoFigura 49- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,7%Pd/TiO₂ para o octano

Figura 50- Cinética de pseudo 1ª ordem em 1,0%Pd/TiO₂ para o octano**Figura 51- Cinética de pseudo 1ª ordem em TiO₂-P25 para o octano**

Na Tabela 15 podem ser vistos os dados obtidos para os ajustes lineares do modelo de pseudo primeira ordem da fotodegradação do octano. Os ajustes apresentam coeficientes de correlação próximos a 0,99 para todos os reatores, e demonstra que o modelo escolhido representa bem o sistema de reação de fotocatalise para o octano.

Tabela 15: Dados do ajuste cinético de pseudo primeira ordem para o octano

Reator	Coefficiente de correlação (R^2)	K'(s^{-1})	Coef. linear
0,4% Pd/TiO₂	0,996	0,0645	0,1065
0,7% Pd/TiO₂	0,982	0,0544	-0,0762
1,0% Pd/TiO₂	0,988	0,0266	0,1209
TiO₂ – P25	0,993	0,0250	0,0507

No trabalho de Fujimoto (2014), as condições de operação foram bem semelhantes às utilizadas nesta pesquisa. Nele TiO₂ é impregnado com 1% de paládio e são analisados ajustes para três modelos cinéticos diferentes. Além do modelo de pseudo primeira ordem foi apresentado também os ajustes para segunda ordem e Langmuir-Hinshelwood, e observa-se que o primeiro modelo foi o que mostrou melhores ajustes aos dados experimentais.

Os valores das constantes baseadas no modelo de primeira ordem modificado está de acordo com os outros valores encontrados na literatura, e dentre os reatores estudados todos que utilizaram paládio na matriz do catalisador apresentaram maiores constantes cinéticas. Fujimoto (2014) sugere um valor de K' igual à 0,067 (s^{-1}) na degradação do n-octano, valor próximo ao encontrado neste trabalho para o reator impregnado com 0,4% de paládio.

4.2.2.2 Iso-Octano

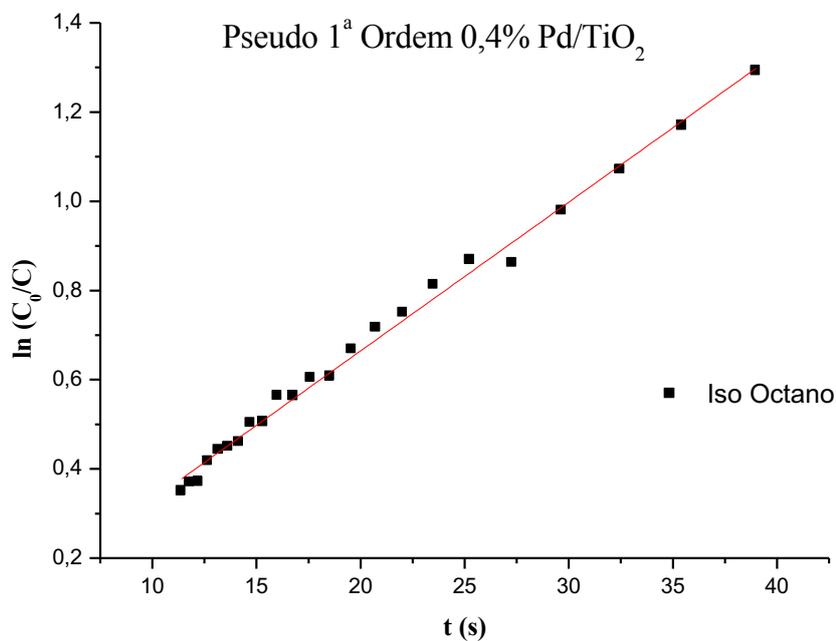
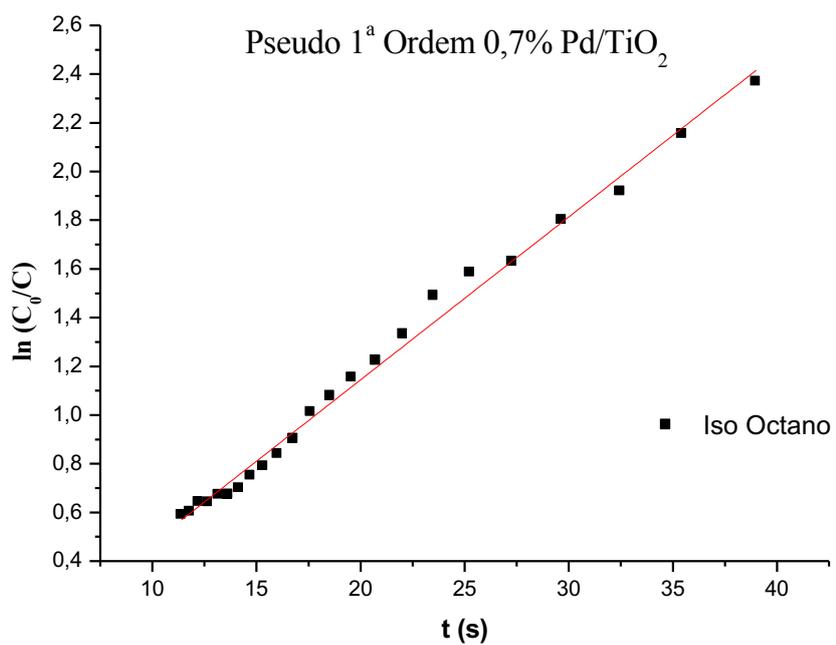
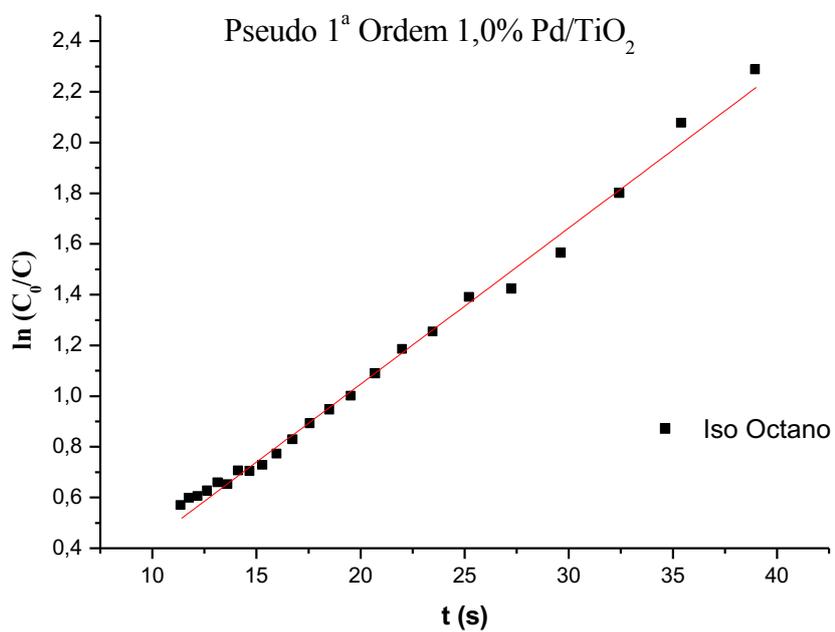
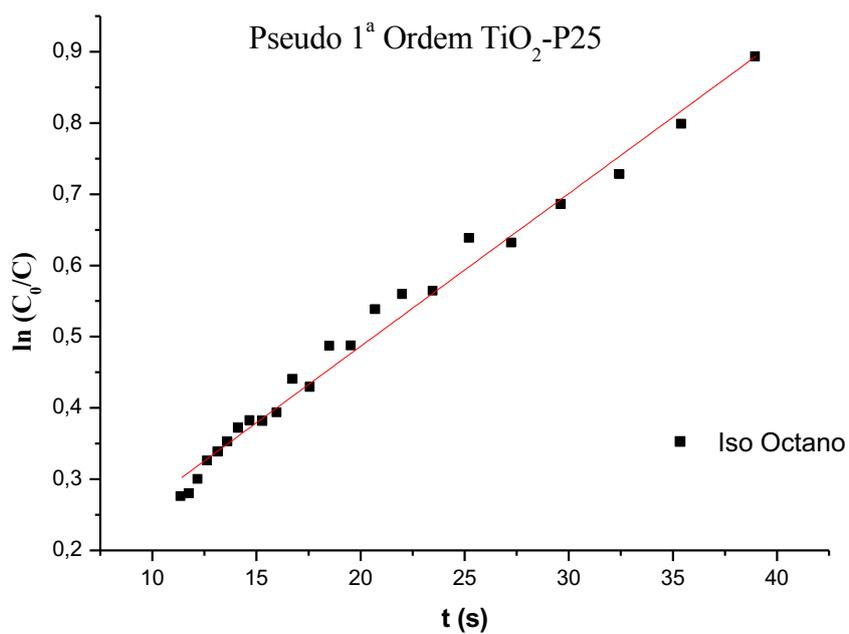
Figura 52- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,4% Pd/TiO₂ para o iso-octanoFigura 53- Cinética de pseudo 1ª ordem em 0,7% Pd/TiO₂ para o iso-octano

Figura 54 - Cinética de pseudo 1ª ordem em 1,0% Pd/TiO₂ para o iso-octano**Figura 55- Cinética de pseudo 1ª ordem em TiO₂-P25 para o iso-octano**

Nas Figuras 52, 53, 54 e 55 são mostrados os dados de ajuste cinético de primeira ordem modificado para a degradação do iso-octano. O iso-octano também apresenta um bom ajuste a esse modelo, com valores de R^2 em torno de 0,99 e constantes cinéticas próximas às encontradas na literatura.

Tabela 16: Dados do ajuste cinético de pseudo primeira ordem para o iso-octano

Reator	Coefficiente de correlação (R^2)	$K'(s^{-1})$	Coef. linear
0,4% Pd/TiO ₂	0,994	0,0334	-0,0025
0,7% Pd/TiO ₂	0,993	0,0669	-0,0193
1,0% Pd/TiO ₂	0,993	0,0616	-0,1839
TiO ₂ – P25	0,986	0,0214	0,0576

Os dados cinéticos para a degradação do iso-octano permitem concluir que o reator com 0,7% de paládio apresentou maior constante cinética, portanto provavelmente existe um teor ótimo de paládio que está próximo a 0,7%Pd. Para o reator impregnado com 1,0% de paládio, (Fujimoto 2014) encontrou K' igual a 0,051, valor inferior ao encontrado neste trabalho que foi de 0,061.

Quando os ajustes são bons é interessante comparar os valores das constantes cinéticas, pois facilita a visualização de como o sistema se comporta com a variação do teor de metal. Devido ao fato da matéria prima utilizada para se obter o metal reduzido ter alto valor comercial, as constantes auxiliam na escolha do sistema mais eficiente e consequentemente na análise de custo do projeto.

Apesar do sistema se ajustar bem ao modelo, percebe-se que não é totalmente linear, o que faz com que alguns coeficientes lineares sejam negativos.

Capítulo 5: Conclusão

Os dados obtidos no presente trabalho demonstram que a fotocatalise heterogênea gás-sólido é uma boa alternativa para os processos de degradação de *n*-octano e iso-octano, por apresentar altos valores de conversão em um sistema relativamente simples de ser montado.

A impregnação da matriz de TiO₂ com paládio resultou em aumentos significativos de conversão. Para o octano em reator impregnado com 0,4% de paládio o aumento da conversão foi de 30%, frente ao reator com TiO₂ puro. Para o iso-octano o aumento foi de 32%, quando utilizado o reator impregnado com 0,7% de paládio.

Outro fator observado é que a degradação dos compostos se comporta de maneira distinta para o octano e o iso-octano. Para o octano o menor teor de paládio apresentou melhores resultados, já para o iso-octano os maiores teores resultaram em melhores conversões. Isso demonstra que a eficiência do processo varia de acordo com a interação entre os reagentes, subprodutos e produtos, que varia de composto para composto. Um exemplo disso é a dificuldade encontrada para degradar compostos aromáticos, que desativam o catalisador facilmente, devido a formação de subprodutos que bloqueiam os sítos ativos do catalisador.

A conversão máxima foi encontrada para os menores tempos espaciais, com $\tau = 40$ s. Esse tempo de espacial é inferior quando comparado com outras literaturas, como é o caso do trabalho de Alberici (1996) que atinge conversões acima de 90% para tempos superiores a dois minutos.

Essa diminuição nos tempos de residência interfere diretamente no volume dos reatores, que é um aspecto importante na aplicabilidade da tecnologia. Assim, como os reatores impregnados com metal apresentam maiores conversões frente ao reator com TiO₂ puro, eles também apresentam volumes correspondentes menores, ou seja, para atingir uma mesma conversão os reatores com paládio podem ser construídos com volumes menores. Para o octano o reator de 0,4% Pd/TiO₂ apresenta um volume correspondente 3 vezes menor que o reator TiO₂ puro, e para o iso-octano esse volume é 2,5 vezes menor.

A avaliação do estudo cinético mostra que os dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo primeira ordem para concentrações de entrada próximas a 100 ppmv.

O método utilizado para impregnação de paládio em matriz de TiO_2 , utilizando NaBH_4 como agente redutor se mostrou eficiente pela análise das técnicas de caracterização.

Pelo DRX foi possível constatar que o processo de redução não promoveu modificações na estrutura cristalina do catalisador, mantendo as proporções das fases anatase e rutilo. Com a análise do XPS permitiu-se constatar a presença de Pd^0 e Pd^{2+} na superfície Pd- TiO_2 , fator primordial já que a interação das impurezas de Pd e a superfície cristalina do TiO_2 é umas das razões para o aumento da eficiência do processo fotocatalítico.

A caracterização pelo método de UV-vis permitiu o cálculo do valor do *band gap* pelo método desenvolvido por Kubelka-Munk. Os valores de *band gap* obtidos para o TiO_2 puro foi de 3,25 V e para os catalisadores impregnado com paládio observou-se uma redução nesse valor com o aumento do teor de paládio. Para a amostra impregnada com 1,0% de paládio foi encontrado um band gap de 2,95 V e para as amostras com 0,4 e 0,7% o valor encontrado foi de 3,05 V. Constatou-se também que a partir de 400 nm, correspondente à faixa de luz visível, o TiO_2 impregnado com paládio apresenta absorvância bem superior ao TiO_2 puro.

Os resultados encontrados para as áreas superficiais pelo método BET dos catalisadores analisados, são próximos entre si e corresponde ao valor fornecido pelo fabricante, o que permite concluir que o método de impregnação adotado não altera a área superficial do catalisador.

Ao final do trabalho, conclui-se que a adição à estrutura do catalisador (TiO_2) pelo método de redução com NaBH_4 gera uma significativa melhora na eficiência fotocatalítica nas reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis. Deve-se, portanto, investigar o melhor teor de metal para o determinado composto a ser degradado, visando diminuir os custos de implementação da tecnologia e otimizar o sistema.

Sugestões de trabalhos futuros

- Analisar o escoamento dentro do reator, afim de minimizar os efeitos de transferência de massa e/ou possíveis regiões mortas.
- Analisar o efeito da adição de ozônio como forte agente oxidante, que pode aumentar a eficiência do sistema fotocatalítico, principalmente em sistemas que degradam compostos aromáticos.
- Para os óxidos metálicos como TiO_2 , em regimes heterogêneos têm sido muito difícil determinar o rendimento quântico, que é dado pela relação da taxa de reação por taxa de absorção de reação (Gaya e Abdullah 2008), por isso é importante a investigação e avaliação dos parâmetros de incidência da fonte luminosa com o rendimento da fotocatalise. Analisar os dados de conversão pela área iluminada seria uma alternativa.
- Analisar diferentes tipos de lâmpadas como fonte luminosa. Muitos trabalhos utilizam luz UV-C (200-280 nm), entretanto a iluminação UV-A pode ser uma alternativa com melhor custo benefício (Mo et al. 2013).
- Pelos trabalhos apresentados por (Liotta 2010) os processos fotocatalíticos, suportados por diferentes metais, apresentam uma temperatura ótima de operação acima de 55 °C. Portanto, seria interessante estudar lâmpadas de diferentes potências para analisar a influencia da temperatura no sistema reacional.
- Estudar um sistema que degrade uma mistura COV, afim de aproximar as condições experimentais das condições operacionais industriais.

Capítulo 6: Referências Bibliográficas

ALAM, M. Z. et al. Direct and indirect inactivation of *Microcystis aeruginosa* by UV-radiation. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1008–1014, 2001.

ALBUQUERQUE, B. **Estudos Cinéticos de uma Reação de Heck Intramolecular em Meio Aquoso Catalisadas por Nanopartículas de Paládio Suportadas em Polietilenoimina Ramificada**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

ALVIM, D. S. et al. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 190, 2011.

ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

ARTAXO, P. et al. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 185–196, 2005.

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

ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. SUPPL., p. 200–240, 2007.

AUGUGLIARO, V. et al. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on TiO₂ catalysts: mechanistic aspects and FTIR investigation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, p. 15–27, 1999.

AUGUSTO, J.; CASTRO, S. DE. **Análise em instalação piloto da dispersão de microrganismos, compostos orgânicos voláteis e aspectos toxicológicos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação de mestrado-Universidade Tecnica de Lisboa, 2008.

AVERY, R. J. Reactivity-based VOC control for solvent products: More efficient ozone reduction strategies. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 16, p. 4845–4850, 2006.

ÁVILA, P. et al. Influence of the methods of TiO₂ incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 271–278, 2002.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. Fourth ed. New York: Clancy Marshall, 2008.

BANERJEE, A. N.; HAMNABARD, N.; JOO, S. W. A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol–gel derived anatase TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12010–12026, 2016.

BELTRÁN, F. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. First edit ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

BELVER, C. et al. Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 3, p. 497–509, 2003.

BERNARD, S. M. et al. The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the United States. **Environmental health perspectives**, v. 109 Suppl, n. May, p. 199–209, 2001.

BHATTACHARYA, K. et al. Titanium dioxide nanoparticles induce oxidative stress and DNA-adduct formation but not DNA-breakage in human lung cells. **Particle and fibre toxicology**, v. 6, p. 17, 2009.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. Dissertação de mestrado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CAO, L. et al. Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 2, p. 253–261, 2000.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CHEN, H.; NANAYAKKARA, C. E.; GRASSIAN, V. H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5919–5948, 2012.

CHEN, J. et al. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 661–668, fev. 1999.

CHEN, S.-P. et al. Optimizing the emission inventory of volatile organic compounds (VOCs) based on network observations. **Atmospheric Environment**, v. 84, p. 1–8, 2014.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2006.

CUNHA, R.; PRATES, C. P. T. O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado. **BNDS Setorial**, v. 21, p. 5–30, 2005.

DALLAROSA, J. B. **Estudo da formação e dispersão de ozônio troposférico em áreas de atividade de processamento de carvão aplicando modelos numéricos**. Dissertação de mestrado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

DAMIANI, P. F.; PETER, P.; TATSCH, J. X Rays Photoelectron Spectroscopy Xps / Esca. p. 54, 2000.

DOGONADZE, R. Kinetics and Catalysis, Vol. 5 Kinetics of Heterogeneous Chemical Reactions in Solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 299–300, 12 nov. 1979.

DUNN, R. F.; EL-HALWAGI, M. M. Selection of optimal VOC-condensation systems. **Waste Management**, v. 14, n. 2, p. 103–113, 1994.

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

EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. Improvement of Catalyst Durability by Deposition of Rh on TiO₂ in Photooxidation of Aromatic Compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 285–289, 2004.

ESPINDOLA, J. D. S. **PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE SOLUÇÕES DE ETANOL EM ÁGUA**. Dissertação de mestardo-Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2010.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, fev. 2002.

FINLAYSON-PITTS, B. J. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1045–1051, 16 maio 1997.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. Third ed. New Delhi: Perosn Education, 2004.

FORZATTI, P. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, v. 52, n. 2–3, p. 165–181, 14 set. 1999.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. Sexta ediç ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

FUJIMOTO, T. M. **Tratamento de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com catalisador TiO₂/Pd e luz UV**. Dissertação de mestrado-Universidade de Campinas, 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, mar. 2008.

GLASSFORD, K. M.; CHELIKOWSKY, J. R. Optical properties of titanium dioxide in the rutile structure. **Physical Review B**, v. 45, n. 7, p. 3874–3877, 15 fev. 1992.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, mar. 2004.

GONÇALVES, A. C. **Tratamento de Efluentes Contendo Cianeto Livre Através do Sistema H₂O₂/UV**. Dissertação de mestrado-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.

GULO, L. M. P. **Compostos Orgânicos Voláteis em tintas imobiliárias: caracterização e efeitos sobre a qualidade do ar em ambientes internos construídos**. Dissertação de mestrado-Universidade de Sao Paulo, 2013.

GUO, T. et al. Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 2, p. 171–178, 2008.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, jun. 2011.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1–4, p. 49–65, 2005.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Dissertação de mestrado-Universidade de São Paulo, 2011.

HOSSEINI, M. et al. Promotional effect of gold added to palladium supported on a new mesoporous TiO₂ for total oxidation of volatile organic compounds. **Catalysis Today**, v. 122, n. 3–4, p. 391–396, abr. 2007.

ILIEV, V. et al. Photooxidation of xylenol orange in the presence of palladium-modified TiO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 12, p. 759–763, dez. 2004.

JACOBSON, M. Z. **Air pollution and global warning**. Second edi ed. New York: Cambridge University Press, 2012.

JOY, D. C.; HOWITT, D. G. Scanning Electron Microscopy A2 - Meyers, Robert A. BT - Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition). In: New York: Academic Press, 2003. p. 457–467.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 2, p. 362–367, jan. 2008.

KHAN, F. I.; KR. GHOSHAL, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, n. 6, p. 527–545, nov. 2000.

KIM, Y. et al. Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy bandgap reduced TiO₂. **Scientific Reports**, v. 6, n. April, p. 25212, 2016.

KUMAR, P. M.; BADRINARAYANAN, S.; SASTRY, M. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. **Thin Solid Films**, v. 358, n. 1–2, p. 122–130, jan. 2000.

KUVAREGA, A. T.; KRAUSE, R. W. M.; MAMBA, B. B. Nitrogen/Palladium-Codoped TiO₂ for Efficient Visible Light Photocatalytic Dye Degradation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 45, p. 22110–22120, 17 nov. 2011.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, mar. 1993.

LI, F. B.; LI, X. Z. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p. 1103–1111, 2002.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, maio 1995.

LIOTTA, L. F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 3–4, p. 403–412, 20 out. 2010.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 6, p. 990–1003, ago. 2010.

MARECKA, A. **Application of activated carbons for the removal of volatile organic compounds in the automotive sector**. Faculty of Energy and Fuels, AGH – University of Science and Technology, Krakow, Poland, 2010.

MARTRA, G. et al. The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 53, n. 4, p. 695–702, nov. 1999.

MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. **Introdução à gestão ambiental de resíduos**. Brasília. Disponível em: <http://www.cff.org.br/sistemas/geral/revista/pdf/77/i04-aintroducao.pdf>. Acesso em 15 de Janeiro de 2016.

MEHROTRA, K.; YABLONSKY, G. S.; RAY, A. K. Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1427–1436, 2005.

MELO, M. A. et al. PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E OURO: UM MÉTODO SIMPLES PARA A INTRODUÇÃO DA NANOCIÊNCIA EM LABORATÓRIO DE ENSINO. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q. Effect of water vapor on the by-products and decomposition rate of ppb-level toluene by photocatalytic oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132–133, p. 212–218, 2013.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação de mestrado- Universidade de Sao Paulo, 2002.

MOZETO, A. A. **Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças**. Caderno Temáticos de Química Nova na Escola. São Carlos, 2001.

NAGAVENI, K. et al. Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2900–2907, mar. 2004.

NERIS, A. D. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFeO₄TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado**. Dissertação de mestrado- Universidade Federal da Paraíba, 2014.

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

OHNO, T. et al. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82–86, 2001.

OHTANI, B. et al. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 179–182, dez. 2010.

OMER, A. M. Energy, environment and sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 9, p. 2265–2300, 2008.

PARMAR, G. R.; RAO, N. N. Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 41–78, 31 dez. 2008.

PASSANT, N. R. **Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds**. London, 2002.

PONCZEK, M. **Tratamento de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com catalisador TiO₂/Pd e luz UV**. Dissertação de mestrado- Universidade de Campinas, 2014.

QOURZAL, S. et al. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 2, p. 621–626, jun. 2005.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, p. 1–23, 2003.

ROCHETTO, U. **Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatalise Heterogênea**. Dissertação de mestrado- Univesidade de Campinas, 2012.

SAKTHIVEL, S. et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3001–3008, 2004.

SCHEFFER, F. R. **Nanoestruturas de TiO₂: síntese, caracterização e aplicação**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química**. Segunda ed ed. Rio de Janeiro: Editora SYNERGIA, 2009.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 8 out. 2014.

SEBASTIAN, V. et al. Selective oxidation of CO in the presence of H₂, CO₂ and H₂O, on different zeolite-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 2, p. 242–251, set. 2009.

SEKIYA, T. et al. Structure dependence of reflection spectra of TiO₂ single crystals¹. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 92, n. 1–3, p. 247–250, maio 1998.

SHAMELI, K. et al. Synthesis and characterization of silver nanocomposites using the wet chemical reduction method. **International Journal of Nanomedicine**, v. 5, n. 1, p. 743, set. 2010.

SHENG, Z. et al. Gas-phase photocatalytic oxidation of NO over palladium modified TiO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 9, p. 1941–1944, 2008.

SPIVBY, J. J.; BUTT, J. B. Literature Review: Deactivation of Catalysts in the Oxidation of Volatile Organic Compounds. **Elsevier Science Publishers B.V**, v. 11, p. 465–599, 1992.

SPIVEY, J. J. Complete catalytic oxidation of volatile organics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 11, p. 2165–2180, 1987.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 15, p. 4943–4950, 1 abr. 2004.

SUDNICK, J. J.; CORWIN, D. L. VOC Control techniques. **Hazardous waste and hazardous materials**, v. 11, n. 1, p. 129–143, 1994.

SUNG-SUH, H. M. et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 1–2, p. 37–44, abr. 2004.

SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 5, p. 1397–1405, maio 1984.

UEDA, A. C. **Estudo de Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera da Região Metropolitana de Campinas**. Dissertação de mestrado-Universidade de Campinas, 2010.

VANNICE, M. A. **Kinetics of Catalytic Reactions**. First edit ed. Boston, MA: Springer US, 2005.

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987–2991, 1973.

WOJCIESZAK, R. et al. Determination of the Size of Supported Pd Nanoparticles by X-ray Photoelectron Spectroscopy. Comparison with X-ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, and H₂ Chemisorption Methods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 39, p. 16677–16684, 7 out. 2010.

WU, N. et al. Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 19, p. 6679–6685, 19 maio 2010.

YANG, Y.; CHANG, C.; IDRIS, H. Photo-catalytic production of hydrogen form ethanol over M/TiO₂ catalysts (M=Pd, Pt or Rh). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 3–4, p. 217–222, 5 out. 2006.

YUI, T. et al. Photochemical Reduction of CO₂ Using TiO₂: Effects of Organic Adsorbates on TiO₂ and Deposition of Pd onto TiO₂. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2594–2600, 27 jul. 2011.

ZHANG, Q. et al. Article A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates : Is Citrate a “ Magic ” Reagent ? A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates : Is Citrate a “ Magic ” Reagent ? **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 18931–18939, 2011.

ZHANG, Z. et al. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10871–10878, 1998.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**, v. 38, n. 5, p. 645–654, maio 2003.