



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

BÁRBARA MARIA BORGES RIBEIRO

AVANÇOS NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM FASE GASOSA
EMPREGANDO TiO_2 , O_3 E RADIAÇÃO UV-C

Campinas

2021

BÁRBARA MARIA BORGES RIBEIRO

AVANÇOS NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM FASE GASOSA
EMPREGANDO TiO_2 , O_3 E RADIAÇÃO UV-C

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA BÁRBARA MARIA BORGES RIBEIRO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

Campinas

2021

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

R354e Ribeiro, Bárbara Maria Borges, 1990-
Avanços no processo de fotocatalise heterogênea para degradação de compostos aromáticos em fase gasosa empregando tio₂, o₃ e radiação uv-c / Bárbara Maria Borges Ribeiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

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

1. Compostos orgânicos voláteis. 2. Compostos aromáticos. 3. Dióxido de titânio. 4. Ozônio. 5. Processo oxidativo avançado. I. Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Advances in the heterogeneous photocatalysis process for degradation of aromatic compounds in gaseous phase using tio₂, o₃, and uv-c radiation

Palavras-chave em inglês:

Volatile organic compounds

Aromatic compounds

Titanium dioxide

Ozone

Advanced oxidation process

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]

Renato Falcão Dantas

José Roberto Guimarães

Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Wladir Nagel Schirmer

Data de defesa: 06-12-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0000-0981-392>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0719601243051855>

Tese de Doutorado defendida por BÁRBARA MARIA BORGES RIBEIRO e aprovada em 06 de dezembro de 2021 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores*:

Prof. Dr. Edson Tomaz – presidente e orientador

Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Faculdade de Tecnologia/UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo/UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Escola Politécnica da USP

Videoconferência

Prod. Dr. Waldir Nagel Schirmer

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO

Videoconferência

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

“Deus é bom o tempo todo”

AGRADECIMENTOS

São vários motivos pelos quais agradecer e sou grata a muitas pessoas!

Agradeço a Deus, a N.S. da Conceição do Bom Sucesso e à Santa Bárbara, a quem sempre peço que guiem meus passos e que me protejam. Tenho a certeza de que a graça divina me permitiu chegar até aqui e colocou pessoas maravilhosas em meu caminho, às quais também agradeço.

Agradeço a meus pais, Cleuza e Nestor, pelo amor incondicional, pelo apoio em todas as minhas decisões, pela paciência e por tudo que já fizeram, fazem e sei que ainda farão por mim e meus irmãos.

Agradeço a meus irmãos, Murilo e Filipe, pelo amor, pelo companheirismo e pela parceria de uma vida toda.

Agradeço aos meus avós, tios e primos, pelo carinho e pelo apoio.

Agradeço ao Renato, pelo companheirismo, pela paciência e por aguentar meus minis surtos, quando achei que não daria conta.

Agradeço aos amigos que estiveram sempre presentes: Marina, Heloísa, Míriam, Bárbara S., Gabriel, Bárbara C., Tânia, Luana, Bianca, Tatiane, Taciani, Alexandre (espero não ter me esquecido de ninguém; se esqueci perdoem-me).

Agradeço ao prof. Dr. Edson Tomaz, pelo conhecimento compartilhado, pelos ensinamentos, pelas orientações, pela amizade e pelas conversas, que tantas vezes fugiram do assunto da pesquisa, mas, com certeza, tornou este caminho mais leve.

Agradeço aos professores da Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UNICAMP), pelos ensinamentos compartilhados e sugestões dadas ao meu trabalho.

Agradeço a todos que passaram pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) e que acompanharam pelo menos parte do desenvolvimento desta tese.

Agradeço à equipe do Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) pelo atendimento e realização das análises.

Agradeço aos funcionários da FEQ pela assistência prestada.

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

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis (COVs) aromáticos são poluentes atmosféricos relacionados a alguns problemas ambientais e de saúde humana. Para reduzir a presença destes compostos na atmosfera, a fotocatalise heterogênea com TiO_2 tem sido estudada; entretanto, a degradação de COVs aromáticos leva à desativação do TiO_2 . Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi alcançar alta degradação de COVs aromáticos por fotocatalise heterogênea, evitando a desativação precoce do catalisador. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se TiO_2 como catalisador; lâmpada UV-C como fonte de radiação; umidade relativa (UR) para geração de radicais; ozônio como fonte adicional de radicais e como forma de evitar a desativação do catalisador; e, tolueno como representante dos aromáticos. Devido à adição de O_3 , o tubo de quartzo, ao redor da lâmpada, foi parcialmente recoberto com TiO_2 para permitir que os fótons UV-C alcançassem o seio do gás e gerassem radicais provenientes do O_3 . Sendo assim, foram estudadas diferentes frações de recobrimento do tubo de quartzo, três configurações do reator e diferentes concentrações das variáveis citadas para analisar sua influência na degradação de COVs. Posteriormente, a influência de múltiplas entradas de O_3 também foi analisada, assim como o perfil de degradação de tolueno ao longo do comprimento do reator. Por fim, um novo processo foi proposto fazendo-se a combinação de dois reatores em série: ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($\text{O}_3/\text{UV} + \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$). Adicionalmente, as degradações de xileno e etilbenzeno foram avaliadas nas melhores condições operacionais encontradas para o tolueno. Na configuração $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$, verificou-se que UR superior a 30 % afetou negativamente a degradação de tolueno e a melhor configuração de recobrimento de TiO_2 foi de 90 %. Nestas condições e com concentração de O_3 igual a 3,5 % e vazão total de 565 mL/min, a degradação de tolueno chegou a 99,2 %. Foi observado que ao utilizar o processo de reatores em série, $\text{O}_3/\text{UV} + \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$, foi possível manter a degradação de tolueno superior a 90 % mesmo aumentando-se a vazão total, apresentando um ganho ao processo. Também foi possível obter degradação de xileno e etilbenzeno superior a 80 %. Além disso, verificou-se que devido à presença de O_3 , a desativação precoce do TiO_2 foi evitada. Deste modo, as configurações propostas, nesta pesquisa, são passíveis de serem aplicadas para remoção de COVs aromáticos, tanto em ambientes internos quanto para tratamento de efluentes gasosos nos setores de serviço e industrial.

Palavras-chaves: compostos orgânicos voláteis, aromático, dióxido de titânio, reator, ozônio, processo oxidativo avançado

ABSTRACT

Aromatic volatile organic compounds (VOCs) are common atmospheric pollutants, and they are related to some environmental problems and human health issues. To reduce their presence in the atmosphere, heterogeneous photocatalysis with TiO_2 has been studied; however, aromatic VOCs degradation leads to TiO_2 deactivation. Thus, the objective of this work was reached high aromatics VOCs degradation by heterogeneous photocatalysis, avoiding the earlier catalyst deactivation. The experiments were conducted applying TiO_2 as catalyst; UV-C lamp as irradiation source; relative humidity (RH) to obtain radicals; ozone as additional radicals' source and a way to avoid the catalyst deactivation; and toluene as aromatic representative. Due to the O_3 addition, the quartz tube was partially coated with TiO_2 to allow the UV-C photons reached the gas bulk forming radicals from O_3 . In this sense, different coating fractions of quartz tube, three reactor configurations, and different concentrations of the variables cited were analysed to their influence on VOCs degradation. Then, the influence of multiple entrance of O_3 was also studied as well as the toluene degradation over the reactor length. Lastly, a new process was proposed doing the combination of two reactors in series: photolytic ozonation followed by heterogeneous photocatalysis assisted with O_3 ($\text{O}_3/\text{UV} + \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$). Xylene and ethylbenzene degradation was also evaluated for the better configurations achieved for toluene. In the process $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$, it was observed that RH higher than 30 % negatively affected toluene degradation and the best coating was 90 %. In these conditions and with O_3 concentration equal to 3.5 % and total flowrate of 565 mL/min, toluene degradation was 99.2 %. It was noted that it was possible to increase total flowrate maintaining toluene degradation higher than 90 % if the process $\text{O}_3/\text{UV} + \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ was used. Besides that, ethylbenzene and xylene degradation were superior to 80 %. Also, due to ozone presence the early catalyst deactivation was avoided. Therefore, the processes proposed in this work are possible to be applied to remove aromatic VOCs at indoor ambient and to treat gaseous effluent from service and industrial sectors.

Keywords: volatile organic compounds, aromatic, titanium dioxide, reactor, ozone, advanced oxidation process

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Processos de transferência de envolvidos na fotocatalise heterogênea de COVs com um catalisador não poroso (ZHONG, <i>et al.</i> , 2010, adaptado).....	27
Figura 2.2: Diagrama de energia de <i>band-gap</i> de uma partícula de dióxido de titânio esférica (ZHONG <i>et al.</i> , 2010, adaptado).....	29
Figura 3.1: Sistema experimental para degradação de COVs por fotocatalise heterogênea assistida por ozônio (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2020, adaptado).....	43
Figura 3.2: Representação do reator fotocatalítico com recobrimento parcial da parede externa do tubo de quartzo e da incidência da radiação UV-C sobre a superfície do catalisador e no seio do gás (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2020, adaptado).....	56
Figura 3.3: Representação das configurações dos reatores utilizados; (a) reator fotocatalítico O ₃ /TiO ₂ /UV; (b) reator fotocatalítico O ₃ /TiO ₂ /UV com múltiplas entradas de O ₃ ; (c) associação de reatores O ₃ /UV + O ₃ /TiO ₂ /UV.....	58
Figura 3.4: Sequência de experimentos a serem realizados.....	66
Figura 4.1: Difratoograma do TiO ₂ puro (antes do uso) obtido por DRX.....	68
Figura 4.2: Imagens obtidas por MEV de amostras de TiO ₂ : (a) antes do uso; (b) entrada do reator, após reações de fotocatalise de tolueno; (c) saída do reator, após reações de fotocatalise de tolueno.....	69
Figura 4.3: Curvas TG/DTG de TiO ₂ : (a) antes do uso; (b) entrada do reator, após reações de fotocatalise de tolueno; (c) saída do reator, após reações de fotocatalise de tolueno.	70
Figura 4.4: Curvas FT-IR para o TiO ₂ : (a) antes do uso; (b) entrada do reator, após reações de fotocatalise de tolueno; (c) saída do reator, após reações de fotocatalise de tolueno.	71
Figura 4.5: Influência da umidade relativa na degradação do tolueno para diferentes concentrações de O ₃ ; C ₀ = 100 ppmv, tempo espacial = 123s (565 mL/min). (art. 1)....	73
Figura 4.6: Influência da área de recobrimento catalítico e de diferentes concentrações de O ₃ na degradação do tolueno; C ₀ = 100 ppmv, tempo espacial = 123 s.	74
Figura 4.7: Influência do tempo espacial na degradação do tolueno (100 ppmv) para duas concentrações diferentes de ozônio: a) 2,4 % de O ₃ ; b) 3,5 % de O ₃	76

Figura 4.8: Degradação de COV em função do tempo espacial; tubo de quartzo 90% revestido com TiO ₂	77
Figura 4.9: <i>Time-on-stream</i> da degradação do tolueno; tubo de quartzo 90% recoberto com TiO ₂ , concentração de 2,4 % de O ₃ ; tempo espacial = 70 s.....	78
Figura 4.10: Ajuste de dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	81
Figura 4.11: Ajuste de dos experimentais ao modelo cinético de segunda ordem.....	82
Figura 4.12: Degradação do tolueno ao longo do comprimento do reator tubular para duas vazões totais: (a) O ₃ /UV e (b) TiO ₂ /O ₃ /UV.....	85
Figura 4.13: Degradação de tolueno TiO ₂ /O ₃ /UV ao longo do comprimento do reator tubular para diferentes posições e concentrações de entrada de O ₃ (tempo espacial de 48,8 s – 1425 mL/min).....	86
Figura 4.14: Degradação de tolueno utilizando o fotorreator O ₃ /TiO ₂ /UV em comparação com a concentração de ozônio ao longo do comprimento do reator tubular. Condições: [tolueno] = 100 ppm; [O ₃] = 96,6 mg/L; Revestimento de TiO ₂ : 90%; vazão total: 1425 mL/min (48,8 s).	89
Figura 4.15: Degradação de tolueno utilizando-se o fotorreator O ₃ /TiO ₂ /UV em comparação com a taxa de reação ao longo do comprimento do reator tubular. Condições: [tolueno] = 100 ppm; [O ₃] = 96,6 mg/L (5 %); Revestimento de TiO ₂ : 90%; vazão total: 1425 mL/min (48,8 s).	90
Figura 4.16: Comparação de diferentes POAs para degradação de tolueno com concentração de entrada de O ₃ variando de 0 a 7 %; condição operacional: C ₀ = 100 ppmv e vazão total = 1738 mL/min.....	92
Figura 4.17: Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a degradação de tolueno. (1) concentração de entrada de tolueno, (2) concentração de ozônio, (3) presença de TiO ₂ , (4) vazão total.....	93
Figura 4.18: Degradação do tolueno para diferentes concentrações iniciais de COV: concentração total de ozônio = 4% e vazão total = 1738 mL/min	95
Figura 4.19: Degradação do tolueno variando a vazão total: C ₀ = 100 ppmv e concentração total de ozônio = 4 %.	96

Figura 4.20: Influência da vazão total na degradação de tolueno, xileno e etilbenzeno pelo processo $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$: $C_0 = 100$ ppmv e concentração total de ozônio = 5%.97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Possíveis mecanismos de formação de oxidantes em diferentes processos (Yu and Lee 2007; Huang and Li 2011)	39
Tabela 3.1: Planejamento experimental.	60
Tabela 4.1: Resultados da degradação de tolueno no planejamento experimental.	94
Tabela 4.2: Principais resultados obtidos para degradação de COVs aromáticos comparados ao apresentado na literatura.	98

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmet e Teller
BC	banda de condução
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
BV	banda de valência
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Composto orgânico volátil
DRX	Difração de raios X
E_g	Energia de <i>bandgap</i>
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
h_ν	Energia dos fótons
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIOSH	<i>The National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NO _x	Óxidos de nitrogênio
POA	Processo oxidativo avançado
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
ppmv	Partes por milhão, base volumétrica
REL	Limite de exposição recomendado
RfC	Valor de concentração recomendada
TG/DTG	Análise termogravimétrica
THC-FID	Monitor contínuo de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chamas
TOS	<i>Time-on-stream</i>
UR	Umidade relativa
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Radiação ultravioleta
WHO	<i>World Health Organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos

C_A	Concentração do COV estudado (ppmv)
$C_{A.S}$	Concentração de A na superfície (mol/gcat)
$C_{B.S}$	Concentração de B na superfície (mol/gcat)
$C_{C.S}$	Concentração de C na superfície (mol/gcat)
$C_{D.S}$	Concentração de D na superfície (mol/gcat)
C_{freal}	Concentração real de COV na saída do reator (ppmv)
C_{0real}	Concentração real de COV na entrada do reator (ppmv)
$C_{THC-FID}$	Concentração fornecida pelo monitor de hidrocarbonetos totais (THC-FID) (ppmc)
C_V	Concentração de sítios vazios (mol/gcat)
e^-	Elétron
F_{O_3}	Vazão de ozônio produzida (mol/min)
$F_{O_3(teórico)}$	Vazão molar teórica de ozônio produzido para eficiência do ozonizador igual a 100 % (mol/min)
k_A	Constante de velocidade da reação de primeira ordem (s-1)
k'_A	Constante de velocidade da reação de segunda ordem (ppmv/s)
k_s	Constante de velocidade na superfície da reação direta (s-1, se sítio único; gcat/mol.s, se sítio duplo; 1/atm.s, se Eley-Rideal)
K_s	Constante de equilíbrio da reação na superfície (adimensional, se Lagmuir-Hinshelwood; 1/atm, se Eley-Rideal)
k_{-s}	Constante de velocidade na superfície da reação indireta (s-1)
I^+	Lacuna
$n^o_{carbonos}$	Quantidade de carbonos presente na molécula do COV analisado
$N_{Na_2S_2O_3}$	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,0243 mol/L)
$O_3[\%]$	Percentual de ozônio adicionado no reator
P_B	Pressão parcial de B, espécie na fase gasosa (atm)
$Q_{amostra}$	Vazão de amostra, de entrada ou saída do reator, enviada para análise (mL/min)
Q_{ar}	Vazão de ar atmosférico tratado que alimenta o ozonizador (mL/min)
$Q_{ar\ de\ diluição}$	Vazão de ar atmosférico tratado acrescentada na vazão de amostra para se obter o volume mínimo necessário para o THC-FID fazer a leitura (mL/min)
Q_{O_3}	Vazão de ozônio gerado (mL/min)

Q_T	Vazão total de alimentação do reator (mL/min)
$-r_A$	Velocidade de reação (ppmv/s)
r_s	Velocidade de reação na superfície (mol/gcat.s)
T	Tempo de borbulhamento de O_3 na solução de KI 2 % (min)
$V_{Na_2S_2O_3}$	Volume da solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação (mL)

Letras gregas

$\epsilon_{\text{ozonizador}}$	eficiência do ozonizador (%)
λ	comprimento de onda (nm)
τ	tempo espacial (s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivo.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Problema da poluição atmosférica.....	22
2.2	Compostos orgânicos voláteis	23
2.3	Fotocatálise heterogênea	27
2.3.1	Variáveis de processo	29
2.3.2	Formação de subprodutos.....	33
2.3.3	Vantagens e desvantagens do processo.....	34
2.3.4	Estado da arte	35
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1	Processo experimental	41
3.1.1	Montagem experimental	41
3.1.2	Compostos selecionados	43
3.1.3	Catalisador selecionado	44
3.1.4	Fonte de radiação.....	44
3.1.5	Fotorreator.....	44
3.1.6	Análise de hidrocarbonetos totais.....	45
3.1.7	Monitoramento da temperatura	47
3.2	Caracterização do catalisador.....	48
3.2.1	Fisissorção de Nitrogênio	48
3.2.2	Difração de raios X (DRX)	48
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.2.4	Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	49
3.2.5	FT-IR	49

3.3	Influência das variáveis de processo e de projeto	50
3.3.1	Concentração de ozônio.....	50
3.3.2	Umidade relativa.....	53
3.3.3	Concentração de COV	53
3.3.4	Vazão total de alimentação do reator	54
3.3.5	Área de quartzo recoberta e incidência de radiação no seio do gás	54
3.3.6	Configurações do fotorreator.....	56
3.4	Análise ao longo do comprimento do reator	58
3.5	Planejamento experimental	59
3.6	Ajuste de modelo matemático para equação da taxa	61
3.7	Determinação da estabilidade do catalisador (<i>time-on-stream</i>).....	65
3.8	Sequência experimental	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	Fotocatálise heterogênea assistida por ozônio (TiO ₂ /O ₃ /UV)	67
4.1.1	Caracterização do catalisador	67
4.1.2	Influência das variáveis de processo na degradação de tolueno	71
4.1.3	Degradação de etilbenzeno e xileno	76
4.1.4	Determinação da vida útil do catalisador (<i>time-on-stream</i> do tolueno).....	78
4.1.5	Ajuste de modelo matemático para equação da taxa.....	79
4.2	Fotocatálise heterogênea assistida por ozônio (TiO ₂ /O ₃ /UV): análise ao longo do comprimento do reator	82
4.2.1	Perfil de degradação de tolueno.....	83
4.2.2	Influência de entradas adicionais de ozônio no reator.....	86
4.2.3	Perfil de consumo de tolueno e de ozônio.....	87
4.2.4	Análise da taxa de reação	89

4.3 Ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio (O ₃ /UV + O ₃ /TiO ₂ /UV)	90
4.3.1 Influência da concentração de ozônio	90
4.3.2 Planejamento experimental	92
4.3.3 Influência da vazão total e da concentração de entrada de COV	94
4.3.4 Comparação da degradação de COVs	96
5 CONCLUSÃO	103
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	106
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	107
APÊNDICE A	123

1 INTRODUÇÃO

A temática da poluição atmosférica vem sendo discutida há tempos, uma vez que seus efeitos estão diretos ou indiretamente relacionados a problemas ambientais (redução da camada de ozônio e aumento do efeito estufa) e a problemas de saúde (problemas respiratórios, neurológicos, entre outros).

Os poluentes que contribuem para a intensificação destes podem ser divididos em diferentes classes: compostos de enxofre, compostos halogenados, monóxido de carbono, compostos de nitrogênio, material particulado, oxidantes fotoquímicos e compostos orgânicos voláteis (COVs) (CETESB, 2018). Dentre estes, os COVs têm destaque, uma vez que afetam diretamente à saúde da população próxima a suas fontes de emissão (CRUMP, 1995; DERWENT, 1995; KHANCHI *et al.*, 2015) e, na atmosfera em presença de luz solar, reagem com óxidos de nitrogênio (NO_x) gerando o ozônio troposférico, considerado um poluente (DUNCAN *et al.*, 2010; WHO, 2005).

Apesar dos danos causados pelos COVs, estes compostos são muito utilizados pelas indústrias (combustíveis, solventes, formulação de cosméticos e medicamentos, formulação de tintas e vernizes e outros), setores de serviço (como postos de combustíveis) e estão presentes nos produtos utilizados diariamente (produtos de limpeza, produtos de cuidados pessoais, amaciante de roupas, entre outros) (CRUMP, 1995; GOMES; VORSAK; HEIL, 2005; KAMAL; RAS-MALLORQUÍ; MARCÉ-RECASENS; BORRULL-BALLARÍN, 2007; RAZZAK; HOSSAIN, 2016). Tendo em vista seu amplo uso e problemas associados à sua emissão, justifica-se a necessidade de tratamento desses compostos. Entre as técnicas de tratamentos destrutivos de COVs, a incineração térmica é a mais utilizada, porém necessita de uma grande quantidade de energia, resultando em custo elevado de operação, além de haver formação de óxidos de nitrogênio (EVERAERT; BAEYENS, 2004; VAN DER VAART; VATAVUK; WEHE, 1991). Por outro lado, novas tecnologias têm sido estudadas com o objetivo de obter um processo simples, de baixo custo e eficiente. Dentre eles encontra-se a fotocatalise heterogênea, objeto de estudo de vários trabalhos publicados na literatura nos últimos anos.

Esta técnica tem se demonstrado promissora à baixa temperatura de operação e baixa concentração de entrada de COVs, pois possui baixo custo de

operação, atingindo altas conversões dos compostos tratados e evitando a formação de NO_x (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ROCHETTO; TOMAZ, 2015). Entretanto, os métodos já estudados não são eficientes para o tratamento de compostos orgânicos aromáticos que levam à desativação dos catalisadores. Algumas alterações no processo já foram estudadas, como a incorporação de metais ao catalisador que, além de não alcançar o resultado esperado, eleva o custo do processo e a complexidade da preparação do catalisador (KOROLOGOS *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015). Uma alternativa é a adição de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio e ozônio, ao processo fotocatalítico (HUANG; LI, 2011; MARCHIORI *et al.*, 2019; PENGYI *et al.*, 2003).

A partir do exposto, este trabalho é apresentado com a proposta de avaliar a fotocatalise heterogênea para degradação de compostos orgânicos aromáticos, buscando-se um processo com baixo custo energético, simplicidade de operação e alta conversão sem a desativação precoce do catalisador.

Nos próximos capítulos estão apresentados: Revisão Bibliográfica, abordando a problemática da poluição atmosférica, relacionada, principalmente, aos COVs, possíveis técnicas de tratamento destes compostos, especialmente a fotocatalise heterogênea; Material e Métodos, descrevendo o processo estudado; Resultados e Discussões, apresentado os resultados obtidos experimentalmente; Conclusões e, sugestões para trabalhos futuros.

1.1 Objetivo

O objetivo desta pesquisa foi alcançar alta degradação (superior a 95 %) de COVs aromáticos (tolueno, etilbenzeno e xileno) por fotocatalise heterogênea, empregando TiO_2 e radiação UV-C, assistida por ozônio, evitando a desativação precoce do catalisador. Para isto, este trabalho teve como objetivos secundários: estudar a influência das variáveis de processo de fotocatalise heterogênea (umidade relativa, concentração de ozônio, concentração de entrada de COV e vazão total) e de parâmetros de projeto (fração de recobrimento do catalisador/fração de passagem de

luz UV e combinação de reatores em série) sobre a taxa de degradação (oxidação completa) dos compostos avaliados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problema da poluição atmosférica

A Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981) define poluição ambiental como a redução da qualidade ambiental devido a atividades que prejudiquem segurança, saúde e bem-estar da população, assim como cria condições que prejudiquem as condições sociais e econômicas; além disso, também afeta negativamente a fauna e a flora.

Essa alteração pode ocorrer em diferentes meios e são observados cinco principais tipos de poluição: sonora, visual, do solo, das águas e do ar. Sendo que esta última tem despertado grande interesse nos meios acadêmicos, pois a poluição atmosférica está relacionada a outros fenômenos como redução da camada de ozônio, aumento do efeito estufa e chuva ácida.

Considera-se poluição atmosférica a condição em que, além dos compostos normalmente encontrados na composição da atmosfera, há presença de outros (chamados de poluentes) ou os compostos naturais da atmosfera estão em concentrações diferentes das condições normais. De acordo com a Resolução CONAMA nº 491 de 19/11/2018, Art. 2º, parágrafo I, poluente atmosférico é:

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

Neste contexto, poluentes atmosféricos são divididos em classes, a saber: compostos de nitrogênio (NO, NO₂, NH₃, nitratos), compostos de enxofre (SO₂, SO₃, sulfatos), compostos halogenados (HCl, HF, cloretos, fluoretos), monóxido de carbono, compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, cetonas), material particulado, metais potencialmente tóxicos (Pb, Cd, As) e oxidantes fotoquímicos (O₃, formaldeído, acroleína) (CETESB, 2018). As concentrações destes poluentes na atmosfera dependem da emissão das fontes poluidoras e das condições meteorológicas,

responsáveis pela transformação transporte e dispersão dos poluentes, resultando em uma maior ou menor diluição dos mesmos (CETESB, 2018).

Em meio à classificação de poluentes supracitada, os compostos orgânicos voláteis (COVs) têm sua importância, pois, uma vez presentes na atmosfera, reagem com óxidos de nitrogênio (NO_x), na presença de radiação solar, gerando os poluentes secundários, como o ozônio troposférico e outros oxidantes que formam o *smog* fotoquímico (DUNCAN *et al.*, 2010; WHO, 2005). Além disso, os COVs podem prejudicar a saúde humana, uma vez que muitos destes compostos possuem características mutagênicas e/ou carcinogênicas (CRUMP, 1995; DERWENT, 1995; KHANCHI *et al.*, 2015).

2.2 Compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis são definidos pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2018) como:

“qualquer composto químico orgânico cuja composição torna a evaporação possível em condições atmosféricas normais de temperatura e pressão, sendo qualquer composto de carbono que participa ativamente de reações fotoquímicas na atmosfera, exceto carbono, monóxido de carbono, gás carbônico, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio.”

Os COVs representam uma importante classe de poluentes atmosféricos, pois possuem múltiplas fontes de emissão as quais podem ser naturais ou antropogênicas. Dentre as fontes de origem natural estão: queimadas naturais, plantas e processos anaeróbios em pântanos (DERWENT, 1995). Os principais compostos químicos emitidos são isopreno, mono- e sesquiterpenos emitidos da vegetação (AKSOYOGLU *et al.*, 2017).

Com relação às emissões oriundas das atividades humanas estão seu uso industrial e doméstico. Os COVs são amplamente utilizados nas indústrias em

diferentes processos como formulação de tintas, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, detergentes, produtos de limpeza, desinfetantes, materiais de construção, adesivos plásticos e outros (CRUMP, 1995; GOMES; VORSAK; HEIL, 2005; KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; LORA, 2000). Nas indústrias sua emissão se dá a partir dos processos químicos, tanques de estocagem, transporte e área de resíduos (RAS-MALLORQUÍ; MARCÉ-RECASENS; BORRULL-BALLARÍN, 2007), bem como emissões fugitivas. Esses compostos também estão presentes na atividade veicular (combustíveis), por exemplo, a gasolina é uma mistura complexa de vários COVs como etano, eteno, acetileno, isobutano, n-butano, isopentano, além de benzeno, composto classificado como carcinogênico (WATSON; CHOW; FUJITA, 2001). Essas fontes de emissão citadas ocorrem principalmente no ambiente externo e, podem afetar a qualidade do ar em ambientes internos (NA; MOON; KIM, 2005). Entretanto, também há emissões de COVs em ambientes internos, adesivos e fumaça de tabaco são fontes significativas, além destas, vários produtos de limpeza, refrigerantes, tintas armazenadas, vernizes, cosméticos e impressoras são outras fontes internas destes compostos (RAYSONI *et al.*, 2017).

A presença de COVs na atmosfera pode afetar a saúde humana ocasionando problemas neurológicos e hematológicos, irritação nos olhos e garganta, dentre outros sintomas (CRUMP, 1995; DERWENT, 1995). Alguns destes compostos apresentam características carcinogênicas e/ou mutagênicas (KHANCHI *et al.*, 2015). Por exemplo, benzeno é comprovadamente carcinogênico (WHO, 2010). Devido a isso, *The National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) tem valores de limites de exposição recomendados (RELs) e a USEPA tem valores de concentrações recomendadas (RfCs) para diferentes COVs. Por exemplo, para etilbenzeno, tolueno e xileno, REL é 100 partes por milhão em volume (ppmv) (NIOSH, 2019); e os RfCs são 0,23 ppmv, 18 ppmv e 0,023 ppmv, respectivamente (USEPA, 2019). A exposição ao tolueno pode causar irritação nos olhos e nariz, dor de cabeça, fadiga muscular, cansaço, tontura, confusão, ansiedade, insônia, inflamação da pele e danos nos nervos, fígado e rins (NIOSH, 2021b). A exposição ao xileno pode causar irritação na pele, olhos, nariz e garganta. Além disso, pode levar à confusão, tontura, dor de cabeça, perda de coordenação muscular e morte (em altas doses) (NIOSH, 2021c). A exposição

ao etilbenzeno pode causar irritação nos olhos, pele e mucosas, dermatite, dor de cabeça, narcose e até coma (NIOSH, 2021a).

Além disso, quando presentes na atmosfera, os COVs podem formar o ozônio troposférico, como apresentado previamente, e que pode causar problemas respiratórios ao homem, toxicidade às plantas (prejudicando a agricultura), danos aos materiais, redução da visibilidade, além de ser considerado um gás de efeito estufa. (AINSWORTH *et al.*, 2012; WHO, 2005, 2014). Acrescenta-se aos efeitos indiretos causados por alguns COVs a intensificação do efeito estufa, a contribuição para a redução da camada de ozônio e, ainda, o fato de suas moléculas se acumularem e persistirem no ambiente (DERWENT, 1995; WHO, 2014). Como exemplo de COVs presentes na atmosfera urbana, destacam-se os compostos aromáticos monocíclicos, principalmente benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) (ALBUQUERQUE, 2007), os quais também são apontados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2018).

Tendo em vista as múltiplas fontes de emissão de COVs, os efeitos negativos que causam à população nas proximidades destas fontes e os efeitos adversos causados ao meio ambiente, torna-se fundamental realizar o controle destes compostos de modo a minimizar os danos causados por eles, embora ainda não exista uma legislação específica para regulamentar seu lançamento direto ao meio ambiente.

Assim, para minimizar os efeitos negativos causados pelos COVs, podem ser aplicadas algumas técnicas para o controle e tratamento antes de seu lançamento para a atmosfera. Entre as técnicas para evitar a emissão desses compostos tem-se a manutenção constante dos equipamentos do processo para evitar ou minimizar emissões fugitivas e pode-se optar por reformular os produtos, trocando os COVs por outros compostos químicos menos nocivos (PASSANT, 1995). Entretanto, nem sempre estes métodos são suficientes ou possíveis de serem realizados. Sendo assim, devem ser aplicadas técnicas de pós-tratamento (*end-of-pipe*), as quais podem ser recuperativas ou destrutivas. Nas que são do tipo recuperativas, os COVs são transferidos da fase gasosa para a fase sólida ou líquida, neste caso podem ser utilizadas condensação, adsorção, absorção ou separação por membranas. E as que são do tipo degradativas (ou não regenerativas) visam sua completa oxidação

(mineralização), neste caso são utilizadas incineração térmica, incineração catalítica e processos oxidativos avançados (POAs) (KHAN; KR. GHOSHAL, 2000).

As técnicas de pós-tratamento mais utilizadas são adsorção e incineração térmica. Na adsorção, o composto é transferido de fase, em que o vapor é adsorvido em um sólido, normalmente carvão ativado. Embora este método apresente boa eficiência de remoção de COV, possui algumas desvantagens como necessidade de um pós tratamento e o risco ao fogo devido ao estoque de carvão ativado, uma vez que adsorvente e adsorbato são combustíveis. O processo de incineração térmica tem alta eficiência de degradação de COVs, porém, requer altas temperaturas (acima de 800 °C). Além disso, neste processo pode haver formação de NO_x devido à temperatura utilizada e seu custo de operação é elevado (EVERAERT; BAEYENS, 2004; VAN DER VAART; VATAVUK; WEHE, 1991). O processo de oxidação catalítica tem alta eficiência de conversão de COVs e opera a temperaturas mais baixas que o processo de incineração térmica, isso diminui o custo energético com o processo e evita a formação de NO_x. Porém, este processo é mais eficiente quando a corrente a ser tratada possui alta concentração de COVs (MARÇOLA, 2018; RIBEIRO, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2019).

Como alternativa aos processos tradicionais, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado. Estes possuem como características o uso de agentes oxidantes para desencadear as reações de oxidação transformando os COVs em compostos químicos menos nocivos ou até mesmo obtendo sua completa mineralização, convertendo-os em gás carbônico e água (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ROCHETTO; TOMAZ, 2015). São exemplos das espécies químicas oxidantes: flúor (F₂), ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (ROCHETTO, 2012). Dentre os diferentes tipos de POAs existentes, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada e tem apresentado bons resultados para a degradação de compostos orgânicos voláteis (BOULAMANTI; KOROLOGOS; PHILIPPOPOULOS, 2008; FUJIMOTO, Tânia M *et al.*, 2017; MARCHIORI, L.A. *et al.*, 2019; NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ROCHETTO; TOMAZ, 2015).

2.3 Fotocatálise heterogênea

O processo de fotocatalise heterogênea inclui uma variedade de reações: oxidação parcial ou total, remoção de poluentes gasosos, desidrogenação, transferência de hidrogênio, desintoxicação de água e outros. A fotocatalise heterogênea pode ser realizada em vários meios: fase gasosa, fases líquidas orgânicas puras ou soluções aquosas (HERRMANN, 1999).

Todo o processo de fotocatalise heterogênea pode ser dividido em seis processos (Figura 2.1), que ocorrem em série (ZHONG, Lexuan *et al.*, 2010):

- 1) advecção (COVs e espécies precursoras são transportadas por fluxos de ar),
- 2) difusão externa de espécies reagentes através da camada limite (CL) em torno do catalisador,
- 3) adsorção na superfície do catalisador,
- 4) reação química na superfície do catalisador,
- 5) dessorção do(s) produto(s) da reação, e
- 6) difusão da camada limite do(s) produto(s) na vazão principal

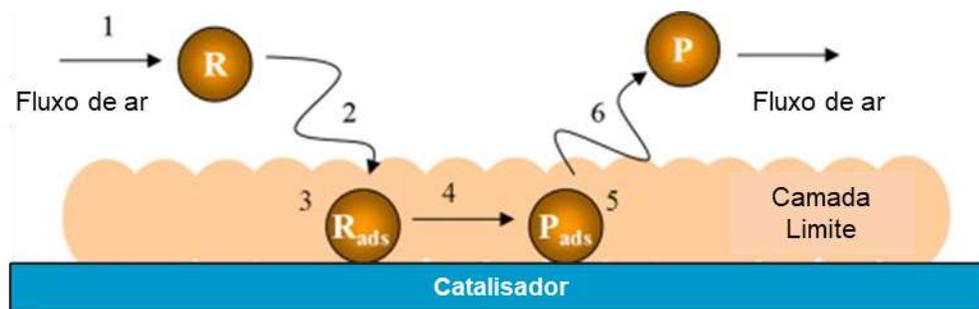
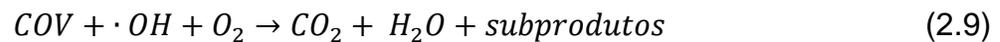
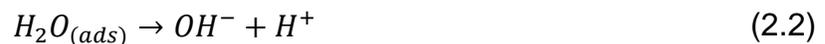


Figura 2.1: Processos de transferência envolvidos na fotocatalise heterogênea de COVs com um catalisador não poroso (ZHONG, *et al.*, 2010, adaptado).

O mecanismo químico que ocorre na superfície do catalisador (etapa 4) está representado na Figura 2.2. O semicondutor recebe energia dos fótons ($h\nu$) provenientes da fonte de radiação. Esta energia deve ser maior ou igual à energia de *bandgap* (E_g) do catalisador para gerar uma transição eletrônica (excitação), ou seja, os elétrons passam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Quando

um elétron (e^-) deixa a banda de valência forma-se uma lacuna positiva (h^+) em seu lugar, desse modo são formados vários pares e^-/h^+ (FUJIMOTO, 2014; MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1996; PONCZEK, 2014; ROCHETTO; TOMAZ, 2015). Esses pares formados podem se recombinar para produzir calor ou oxidar espécies químicas na superfície do semiconductor. As lacunas positivas reagem com a água adsorvida para formar radicais hidroxila altamente reativos ($\cdot OH$), que podem iniciar a oxidação dos COVs adsorvidos. Em condições ótimas de reação, os poluentes orgânicos podem ser completamente oxidados para formar dióxido de carbono e água como produtos. As Equações (2.1), (2.2), (2.3), (2.4), (2.5), (2.6), (2.7), (2.8) e (2.9) descrevem uma possível via de reação usando dióxido de titânio (TiO_2) como semiconductor (ZHONG *et al.*, 2010).



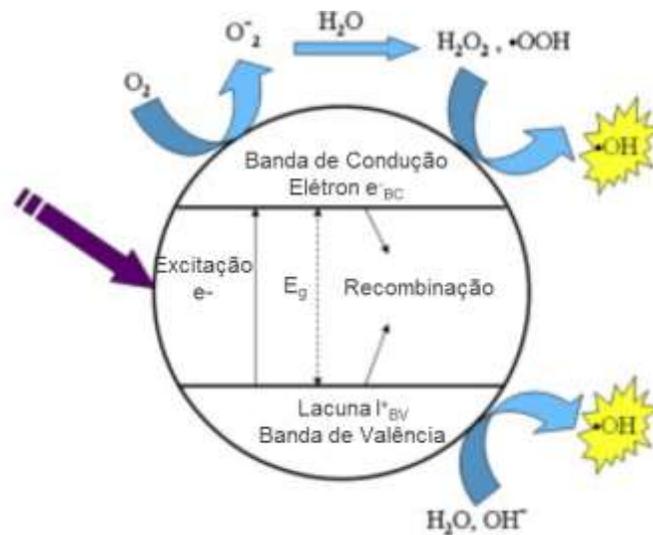


Figura 2.2: Diagrama de energia de *band-gap* de uma partícula de dióxido de titânio esférica (ZHONG *et al.*, 2010, adaptado).

2.3.1 Fatores que influenciam no processo

No processo de fotocatalise heterogênea existem diferentes variáveis que podem influenciar a eficiência de degradação dos compostos químicos. Dentre as possíveis variáveis estão: características químicas e físicas do fotocatalisador, intensidade e comprimento de onda da fonte de radiação, presença de oxigênio, teor de umidade relativa (UR), temperatura, concentração de entrada de COV e tempo espacial (vazão total). A importância de cada variável está explanada a seguir.

2.3.1.1 Fotocatalisador

Diferentes fotocatalisadores têm sido utilizados nos processos de fotocatalise heterogênea, por exemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS e outros (HERRMANN, 1999). Entre eles, o dióxido de titânio é o semiconductor mais empregado, devido às suas características como alta fotorreatividade, estabilidade química, baixa toxicidade, baixo custo e a capacidade de degradar diferentes espécies de COVs (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017; NAKATA; FUJISHIMA, 2012; SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018).

O TiO_2 possui diversas aplicações como na composição de tintas, de cosméticos e de alimentos (FUJIMOTO, 2014; WEIR *et al.*, 2012). Este composto é

encontrado em três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. Seu desempenho fotocatalítico depende de vários fatores, incluindo cristalinidade, fase cristalina, tamanho do cristal, área de superfície acessível, estrutura de poros, tamanho dos poros e capacidade de adsorção (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017).

Anatase e rutilo são as principais estruturas cristalinas do TiO_2 estudadas e possuem energia de *bandgap* de 3,23 e 3,02 eV, respectivamente. Esta energia corresponde à absorção de um comprimento de onda do fóton menor que 388 nm ($\lambda < 388$ nm), ou seja, na região da radiação ultravioleta (UV) (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018).

A fase anatase é mais ativa que a fase rutilo, o que pode ser atribuído às propriedades: melhor geração de pares e^-/h^+ ; maior afinidade em relação ao O_2 devido ao potencial redox mais negativo da banda de condução; maior quantidade de hidroxilas na superfície, o que melhora as propriedades de quimissorção; e menor taxa de recombinação que a fase rutilo (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017).

A combinação das fases rutilo e anatase tem sido recomendada para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Desta maneira, o TiO_2 Evonik P25 (antigo Degussa P25), composto por 75% de anatase e 25% de rutilo, é um catalisador comercial amplamente utilizado em fotocatalise heterogênea (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018). Entretanto, a atividade fotocatalítica do semicondutor pode ser reduzida devido à formação de compostos intermediários que, ao serem adsorvidos na superfície do catalisador, reduzem o alcance dos sítios ativos pelos COVs a serem tratados (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018). Durante a desativação ocorrem o aparecimento de material amarelo na superfície do TiO_2 e diminuição da taxa de reação do processo de oxidação fotocatalítica. É possível recuperar o catalisador, para isto duas abordagens podem ser utilizadas: exposição da superfície do catalisador ao ar úmido sob radiação UV ou irradiação do catalisador na presença de peróxido de hidrogênio (ZHONG *et al.*, 2010).

2.3.1.2 Fonte de radiação

A fonte de radiação é um componente essencial no processo de oxidação fotocatalítica, assim, uma boa escolha resulta na melhora da taxa de reação. A radiação

UV ativa fotocatalisadores de TiO_2 , pois possui comprimento de onda inferior a 380 nm. Neste sentido, a lâmpada germicida (UV-C, 254 nm) e a lâmpada fluorescente de luz negra (300–370 nm) são mais usadas (BOYJOO *et al.*, 2017).

A degradação de tolueno em fase gasosa foi estudada utilizando-se os processos O_3/UV , TiO_2/UV e $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$. Neste estudo, os autores compararam o efeito do comprimento de onda da luz UV na decomposição do COV, para isto usaram uma lâmpada germicida (15 W e 254 nm) e uma lâmpada de luz negra (15 W e 365 nm) como fonte de radiação UV. Foi observado que nos três processos a conversão foi maior com lâmpada UV de 254 nm do que com 365 nm. Essa diferença foi explicada por duas razões. A primeira é que a lâmpada de 254 nm irradiou uma intensidade UV maior (cerca de 58 W/m^2 na sua superfície) que a lâmpada de 365 nm (30 W/m^2 na sua superfície). Assim, mais fótons com maior energia foram irradiados pela lâmpada UV de 254 nm. A segunda razão é em relação à decomposição do ozônio. O ozônio absorve fortemente a luz de 254 nm e se decompõe para formar o radical hidroxila, enquanto a luz de 365 nm não decompõe eficientemente o ozônio (PENGYI *et al.*, 2003).

Portanto, a seleção de uma fonte de radiação adequada ao processo fotocatalítico é de suma importância, uma vez que afeta diretamente na eficiência da oxidação do COV alcançada.

2.3.1.3 Presença de oxigênio

O oxigênio é fundamental no processo de fotocatalise, já que, além de ser o principal reagente na reação de oxidação, o oxigênio molecular (O_2) também gera radicais (ROCHETTO, 2012). O oxigênio é adicionado ao processo de fotocatalise heterogênea juntamente com a corrente de ar contaminado com COV, uma vez que, aproximadamente, 21 % do ar é composto por O_2 . Outras formas de se adicionar oxigênio ao processo é utilizando-se ar comprimido, ar sintético e ozônio, que ao ser decomposto libera radical de oxigênio e O_2 .

2.3.1.4 Umidade relativa

A umidade relativa é importante para o processo, pois a partir dela são formados os radicais hidroxila, necessários para a reação e contribui para evitar a desativação do catalisador (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018). Entretanto, o excesso de vapor de água na superfície do TiO₂ também pode diminuir sua fotoatividade, pois as moléculas de água ocupam os sítios ativos na superfície do fotocondutor. Além disso, a presença de água pode aumentar a eficiência da recombinação entre elétrons e lacunas, o que é um processo desfavorável para a oxidação fotocatalítica (ZHONG, Lexuan *et al.*, 2010).

Rochetto (2012) observou que a fotodegradação de n-octano com concentração de entrada de 100 ppm não é afetada pela UR, desde que esta esteja na faixa entre 10 e 90 %. Entretanto, para os compostos aromáticos a influência da umidade na degradação obtida pelo processo fotocatalítico varia de acordo com a concentração de entrada de COV. Ao e Lee (2003) testaram BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno) a uma concentração inicial de 20 ppb. Os resultados revelaram que o aumento da umidade relativa de 10 para 80 % diminuiu a degradação destes compostos de 70 para 10 %, aproximadamente. Por outro lado, quando testada em concentração maior (152 ppm), a umidade promoveu um aumento da conversão do tolueno (EINAGA; FUTAMURA; IBUSUKI, 2002).

2.3.1.5 Temperatura

A temperatura não é uma variável de influência na fotodegradação de COVs, uma vez que a reação é ativada por uma fonte de radiação e não necessita de energia complementar (HERRMANN, 1999; ROCHETTO, 2012). Desta maneira, a temperatura alcançada no processo se dá, principalmente, pela irradiação a qual o meio reacional está exposto.

2.3.1.6 Concentração de entrada de COV

A concentração de entrada de COV é uma variável que precisa ser conhecida, uma vez que interfere diretamente no processo. Quando esta é baixa, a

degradação dos compostos é alta, por outro lado, quando a concentração de entrada é alta, ela favorece a formação de subprodutos que inibem a adsorção de COVs, reduzindo a porcentagem de degradação destes (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018), o que significa que a saturação do catalisador e a competição entre compostos adsorvidos são maiores quando a concentração de entrada de COVs aumenta (HUSSAIN; RUSSO; SARACCO, 2011).

2.3.1.7 Tempo espacial (vazão total)

Tempo espacial é o tempo necessário para que um volume do reator passe completamente pelo reator. E é determinado pela divisão do volume do reator pela vazão volumétrica da corrente que passa pelo reator nas condições de entrada (pressão e temperatura) (JENNINGS, 1985). Esta é uma variável importante para o processo, é esperado que a porcentagem de degradação aumente com tempos espaciais maiores (vazões menores), pois o COV tem mais tempo de contato com o catalisador (ZHONG, *et al.*, 2010).

Os resultados obtidos por (MONTEIRO *et al.*, 2015) sugerem um duplo efeito à medida que a vazão de ar aumenta: (i) o aumento da vazão total dentro do reator diminui a adsorção das moléculas de COVs na superfície do catalisador, prejudicando a eficiência do processo fotocatalítico; (ii) carga orgânica mais elevada que entra no fotorreator aumenta a taxa de transferência de massa entre as moléculas de COVs e a superfície do catalisador, resultando em maiores taxas de reação. Sendo assim, alta vazão juntamente com uma alta carga orgânica entrando no reator reduzirá a adsorção de COVs na superfície do catalisador e, ao mesmo tempo, o excesso de COVs na corrente gasosa pode bloquear a superfície do catalisador de receber radiação que irá, subsequentemente, reduzir a taxa de reação do composto.

2.3.2 Formação de subprodutos

As reações de oxidação na fotocatalise heterogênea possuem várias etapas até os produtos finais. Quando não há uma completa mineralização dos COVs, subprodutos podem ser formados nas etapas intermediárias (ZHONG; HAGHIGHAT,

2015). O tipo e a concentração dos subprodutos dependem das condições experimentais, das configurações do reator, das características do catalisador, bem como dos diferentes métodos analíticos (ALBERICI; JARDIM, 1997; BOULAMANTI; KOROLOGOS; PHILIPPOPOULOS, 2008).

Alberici e Jardim (1997) identificaram a formação de metilisobutilcetona e ácido 3,5,5-trimetilhexanóico na foto-oxidação de iso-octano. Mo *et al.* (2009) estudaram os subprodutos formados na foto-oxidação de tolueno; na fase gasosa foram identificados formaldeído, metanol, propileno, acetaldeído, ácido fórmico, etanol, acetona, propionaldeído, ácido acético, benzeno, benzaldeído, álcool benzílico e metilfenol. Os autores observaram que ao ajustar a umidade relativa no processo fotocatalítico ocorreu à desativação do catalisador (TiO_2) devido à adsorção dos subprodutos formados, os quais foram butadieno, acrilaldeído, butiraldeído, pentanal, butirolactona, ácido benzoico e salicilaldeído.

2.3.3 Vantagens e desvantagens do processo

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens quando comparada a outras técnicas de abatimento de COVs, como adsorção e incineração, as quais são as técnicas mais utilizadas. Quando comparada à adsorção, possui como vantagem a oxidação do poluente. O processo de adsorção visa apenas a transferência dos poluentes da fase gasosa para a fase sólida (normalmente carvão ativado), ou seja, não ocorre nenhuma transformação química do COV (KHAN; KR. GHOSHAL, 2000). Isso significa que se não for de interesse recuperar os COVs adsorvidos, faz-se necessário um outro tratamento para sua mineralização.

Quando comparada aos processos de incineração térmica e incineração catalítica, a fotocatalise heterogênea apresenta como vantagens a não necessidade de fonte adicional de energia para elevar a temperatura da corrente gasosa, uma vez que o processo possui uma fonte de radiação para desencadear as reações de oxidação, ou seja, a fotocatalise opera à temperatura e à pressão ambientes, além disso, o custo do catalisador utilizado (TiO_2) é menor que o custo dos catalisadores empregados (normalmente de metais nobres) na incineração catalítica. Desta maneira, o processo

de fotocatalise heterogênea tem um menor custo de operação do que os processos de incineração (KHAN; KR. GHOSHAL, 2000).

Entretanto, a fotocatalise heterogênea ainda apresenta algumas limitações como a concentração de entrada dos COVs, visto que muitos estudos estão limitados a concentrações baixas (menores que 100 ppmv). Outra restrição é a classe dos COVs a serem degradados, alguns estudos mostraram que a foto-oxidação de compostos aromáticos pode levar à desativação precoce do catalisador utilizado (ALBERICI; JARDIM, 1997; MARCHIORI, L.A. *et al.*, 2019; MO; ZHANG; XU; ZHU; *et al.*, 2009; ROCHETTO; TOMAZ, 2015). Além disso, requer operações com alto tempo espacial (dezenas de segundos) para ter alta eficiência de degradação do composto, enquanto outras técnicas, como a incineração, atingem mais de 90 % de degradação de COV em menos de um segundo (RIBEIRO *et al.*, 2019).

2.3.4 Estado da arte

Como supracitado, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada. Os pioneiros nesta área foram Fujishima e Honda (1972), que trabalharam em fase aquosa. Nas últimas décadas, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para oxidação de COVs em fase gasosa (MO; ZHANG; XU; LAMSON; *et al.*, 2009).

Os primeiros estudos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa utilizando TiO_2 e UV foram realizados por Dibble e Raupp (1992, 1990), obtendo alta degradação de tricloroetileno. Desde então, muitos pesquisadores investigaram a fotodegradação de outros COVs e as melhores condições para sua degradação (BOULAMANTI; KOROLOGOS; PHILIPPOPOULOS, 2008; BOUZAZA; VALLET; LAPLANCHE, 2006; KIM; HWANG; HONG, 2002).

Alberici e Jardim (1997) estudaram a oxidação fotocatalítica de 17 COVs utilizando TiO_2 como catalisador, luz UV e reator tubular. Os autores verificaram que para tricloroetileno, iso-octano, acetona, metanol, metiletilcetona, éter t-butilmetílico, dimetoximetano, cloreto de metileno, metilisopropilcetona e isopropanol a degradação obtida foi superior a 80 %; para clorofórmio e tetracloroetileno a degradação foi de 69,5 e 66,6 %, respectivamente; para isopropilbenzeno, metilclorofórmio e piridina a conversão obtida foi inferior a 30 %. Ao utilizar o mesmo procedimento experimental para degradar

tolueno, o catalisador foi desativado e observou-se a mudança de sua cor, tornando amarelada.

Einaga, Futamura e Ibusuki (2002) estudaram a fotodegradação de quatro COVs utilizando TiO_2 , UV e um reator tubular. Os autores observaram que nos primeiros 5 minutos do processo fotocatalítico obtiveram-se conversões de 38 % para benzeno, 63 % para tolueno, 66 % para ciclohexano e 41 % para ciclohexeno. Após 2 horas de tratamento, a conversão foi reduzida para todos os compostos. Os autores também observaram a mudança da coloração do TiO_2 de branco para marrom quando realização da foto-oxidação de tolueno e benzeno, indicando ser a adsorção de compostos intermediários que ficaram adsorvidos na superfície do catalisador e levaram à sua desativação.

Boulamanti, Korologos e Philippopoulos (2008) estudaram a degradação de seis compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-, o- e p-xileno) por fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2/UV e concentração inicial menor que 20 ppmv para cada composto. Os resultados apresentaram conversões superiores a 80 % com tempo espacial entre 50 e 92 segundos. Os autores também observaram a desativação do catalisador.

Esses trabalhos avaliaram a degradação de COVs de cadeias lineares, ramificadas e cíclicas, no entanto, quando o mesmo processo foi utilizado para fotodegradação de aromáticos observou-se a desativação do fotocatalisador utilizado (TiO_2), que adquiriu uma coloração amarelada. Esta desativação tem sido explicada pelo acúmulo de subprodutos na superfície do catalisador (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

Para evitar a desativação do catalisador, quando a fotocatalise heterogênea é aplicada para degradação de compostos aromáticos, algumas modificações têm sido propostas como a adição de metais e outros agentes oxidantes, como o ozônio (O_3) (PENGYI *et al.*, 2003).

Zhong *et al.* (2009) estudaram a fotodegradação de benzeno, comparando TiO_2 e Pd/TiO_2 . Para TiO_2 puro, após 3 horas do processo a máxima degradação do composto foi de 28,2 % e houve desativação do catalisador. Para o Pd/TiO_2 , a degradação alcançou 65,3 % e ocorreu desativação do catalisador após 6 horas de

processo. Korologos *et al.* (2012) observaram que a degradação de benzeno, tolueno e xileno não foi eficiente quando utilizado como catalisador Fe/TiO₂ (P25) e Pt/TiO₂ (P25) com radiação UV. Yang *et al.* (2015) mostraram que a degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) em Fe-TiO₂ diminuiu na presença de radiação UV, isso foi explicado pelo excesso de Fe³⁺ que poderia produzir Fe(OH)²⁺, inibindo a absorção de fótons na faixa de comprimento de onda 290-400 nm, e como consequência diminuir a atividade fotocatalítica. Percebe-se, portanto, que a adição de metal ao TiO₂ aumenta a degradação de COVs; entretanto, parece não melhorar a degradação dos compostos aromáticos, que podem levar à desativação do catalisador mesmo na presença do metal.

Por outro lado, a adição de ozônio tem se mostrado propícia para fotodegradação de compostos aromáticos sem a desativação do catalisador. Alberici e Jardim (1998) compararam a fotodegradação de tolueno utilizando TiO₂/UV e TiO₂/O₃/UV. Observaram que para o processo TiO₂/UV a degradação máxima (87 %) foi mantida durante os primeiros 60 minutos de irradiação, caindo constantemente para 20 % após 150 minutos devido à desativação do catalisador. Com o uso do ozônio como agente auxiliar na oxidação fotocatalítica do tolueno, a desativação do TiO₂ não observada, e após 150 min de irradiação, 72 % da degradação foi obtida.

Pengyi *et al.* (2003) estudaram a degradação de tolueno comparando os processos O₃/UV, TiO₂/UV e O₃/TiO₂/UV. Os resultados obtidos mostraram que o processo O₃/TiO₂/UV foi mais eficiente, mais estável e aplicável entre os processos analisados, evitando a desativação fotocatalítica. Isso também foi observado por outros autores ao estudarem um processo fotocatalítico utilizando luz solar (MOMANI; JARRAH, 2009). Huang e Li (2011) também concluíram que a presença de ozônio no processo fotocatalítico contribuiu para aumentar a degradação de tolueno.

Marchiori *et al.* (2019) estudaram a conversão fotocatalítica de diferentes COVs utilizando TiO₂, UV e ozônio (O₃). Observou-se que a presença de O₃ na corrente gasosa aumentou a porcentagem de degradação quando comparado ao mesmo processo sem a presença de O₃. O autor também avaliou a degradação fotocatalítica de tolueno na presença de O₃ obtendo uma conversão próxima a 40 % e sem observar a desativação do catalisador.

Kask, Bolobajev e Krichevskaya (2020) estudaram a oxidação fotocatalítica (TiO_2/UVA) de acetona e tolueno, e sua mistura. Os autores utilizaram um reator fotocatalítico de múltiplas seções com área de superfície catalítica ajustável. Os autores compararam a degradação obtido para cada COV e sua mistura no processo com ou sem ozônio. Eles observaram que a contribuição do ozônio para a oxidação da acetona e do tolueno não foi observada em nenhuma concentração de entrada de um único COV presente, ou seja, a degradação alcançada quando adicionado O_3 foi próxima à obtida na ausência de O_3 . No entanto, para a maior concentração de tolueno (60 ppm), a degradação alcançada na ausência de O_3 foi em torno de 70% enquanto na presença do oxidante foi de 90%, aproximadamente. Já para as misturas de acetona (20 ppm) e tolueno (20 ppm) foram observadas maiores conversões de acetona e tolueno. Além disso, os autores também concluíram que a presença de ozônio dificultou a desativação do catalisador pelos subprodutos da oxidação do tolueno.

No processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$) ocorrem múltiplas reações: fotocatalise (TiO_2/UV), ozonização catalítica (TiO_2/O_3) e, ozonização combinada com fotólise (O_3/UV); assim, o sinergismo entre eles é provavelmente responsável por obter maior degradação de COVs (Yu e Lee 2007; Huang e Li 2011). Este fato é explicado principalmente por: presença de mais espécies oxidantes ($\cdot\text{O}$) além de $\cdot\text{OH}$; outras maneiras de obter $\cdot\text{OH}$ além dos pares e^-/h^+ ; e, maior afinidade eletrônica de O_3 reduzindo a recombinação do par e^-/h^+ (DA COSTA FILHO *et al.*, 2019; HUANG; LI, 2011). As etapas de reação para os mecanismos citados já foram sugeridas (HUANG; LI, 2011; YU; LEE, 2007) e são apresentadas na Tabela 1.

Conclui-se que a fotocatalise heterogênea para tratamento de COVs em fase gasosa é um processo que apresenta alta eficiência de degradação e já foram estudados diferentes compostos, inclusive com diferentes tipos de cadeias (linear, ramificada, cíclica). Entretanto, quando aplicada para degradação de compostos aromáticos observa-se a desativação precoce do TiO_2 . Para se evitar isto, algumas modificações do processo já foram estudadas, como a adição de metais ao catalisador e a adição de ozônio, esta última tem-se mostrado promissora e ainda não muito explorada. Neste sentido, reforça-se que a presente pesquisa utilizou a fotocatalise heterogênea assistida com ozônio ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$) para alcançar alta degradação de

COVs aromáticos (superior a 90 %) enquanto também se buscou evitar a desativação do catalisador. Para isto, foi analisada a influência da configuração do reator e de algumas variáveis de processo (concentração de entrada de COV, concentração de ozônio, vazão total), os quais são fatores ainda não muito explorados na literatura quando se trata da degradação de COVs aromáticos.

Tabela 2.1: Possíveis mecanismos de formação de oxidantes em diferentes processos (Yu and Lee 2007; Huang and Li 2011)

Processo	Etapas de reação
TiO ₂ /UV	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$ $h^+ + H_2O \rightarrow OH^\cdot + H^+$ $h^+ + OH^- \rightarrow OH^\cdot$ $O_2 + e^- \rightarrow 2O_2^{\cdot-}$ $2O_2^{\cdot-} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- + O_2$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\cdot + OH^-$
TiO ₂ /O ₃	$O_3 + * \xrightarrow{TiO_2} O^\cdot + O_2$ $O^\cdot + H_2O \xrightarrow{TiO_2} 2OH^\cdot$
O ₃ /UV	$O_3 + hv \rightarrow O^\cdot + O_2$ $O^\cdot + H_2O \rightarrow 2OH^\cdot$
O ₃ /TiO ₂ /UV	<p>Formação do radical ·OH</p> $TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$ $O_2 + e^- \rightarrow 2O_2^{\cdot-}$ $O_2^{\cdot-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\cdot-}$ $O_3^{\cdot-} + H_2O \xrightarrow{TiO_2} OH^\cdot + OH^- + O_2$ $OH^- + h^+ \rightarrow OH^\cdot$ <p>Formação do radical O₂^{·-}</p> $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$ $O_2^{\cdot-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\cdot-}$ $O_3^{\cdot-} \xrightarrow{TiO_2} O_2^{\cdot-} + O_2$

* sítio ativo

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa: processo experimental, avaliação da influência das variáveis de processo e projeto na degradação de COV, avaliação da vida útil do catalisador em relação à sua desativação e finalmente, a sequência experimental utilizada.

3.1 Processo experimental

3.1.1 Montagem experimental

O sistema experimental para degradação de COVs por fotocatalise heterogênea assistida por ozônio está descrito a seguir e é representado pela Figura 3.1.

Para que o sistema operasse adequadamente, inicialmente, o ar atmosférico foi comprimido e tratado por uma sequência de leitos de sílica e carvão ativado para retirada de umidade e poluentes presentes, tornando-o seco e limpo. Então, o ar tratado alimentou cinco etapas do processo: borbulhamento de água, saturação de COV, diluição, geração de ozônio e monitor contínuo de hidrocarbonetos totais.

A água líquida estava contida em um recipiente, no qual o ar seco e limpo foi introduzido, seguindo um fluxo ascendente e borbulhando a água. Desta maneira, saiu ar úmido no topo do recipiente. Esta etapa foi necessária visto que a umidade é fonte de geração de radicais hidroxilas para que as reações fotocatalíticas ocorram.

O COV líquido foi armazenado em um recipiente e, a saturação do ar com o composto se deu de modo semelhante à utilizada para obtenção de umidade. A corrente de ar saturada com COV e a corrente de ar úmido foram controladas e misturadas e, então enviadas para a entrada do reator.

O ozônio foi gerado *in loco* a partir de um gerador de ozônio (PANOZON P+25) alimentado com uma vazão controlada de ar atmosférico limpo e seco. O ozônio obtido foi encaminhado diretamente para a entrada do fotorreator, onde ocorreu a mistura com corrente gasosa úmida e contaminada com COV.

A vazão total dos gases de entrada foi resultado da mistura das correntes de ar úmido, ar contaminado com COV, ozônio e ar atmosférico limpo e seco. Sendo esta última, necessária para ajustar a vazão total desejada para os experimentos. Após esta mistura, os gases foram encaminhados para o reator fotocatalítico (item 3.1.5) de fluxo ascendente, no qual ocorrem as reações de oxidação do COV. Os produtos formados seguiram para um sistema de exaustão.

Para avaliação da eficiência de degradação de COV por este processo, fez-se uma análise de concentração de COV nas correntes de entrada e saída do reator. Para isto, uma amostra foi retirada das correntes de entrada e saída do reator, alternadamente. A amostra passou por um leito de óxido de manganês (MnO_2) para degradação do ozônio remanescente e em seguida, por um leito de cloreto de cálcio (CaCl_2) para retirada da umidade excedente da reação. A passagem da amostra por esses dois leitos foi indispensável, pois a presença de ozônio e umidade além de interferir na concentração apresentada pelo analisador, poderia danificá-lo. E, finalmente, a amostra foi enviada ao monitor contínuo de hidrocarbonetos totais por ionização de chamas (THC-FID - Thermo Scientific, 51 i-LT). Para seu funcionamento adequado, são necessários gás hidrogênio e ar atmosférico limpo e seco.

Cabe ressaltar que para os experimentos, nos quais a configuração do reator foi modificada, o sistema experimental foi adaptado e estas alterações estão destacadas nos tópicos específicos. Além disso, destaca-se que todos os experimentos foram realizados à temperatura e pressão ambientes, não sendo necessária a termostatização dos sistemas de saturação de água e de COV, assim como não foi necessário o aquecimento e/ou resfriamento do reator. Por fim, enfatiza-se que para realização dos experimentos, aguardou-se que o reator entrasse em regime estacionário, dando um intervalo de, aproximadamente, 20 minutos antes da coleta dos dados.

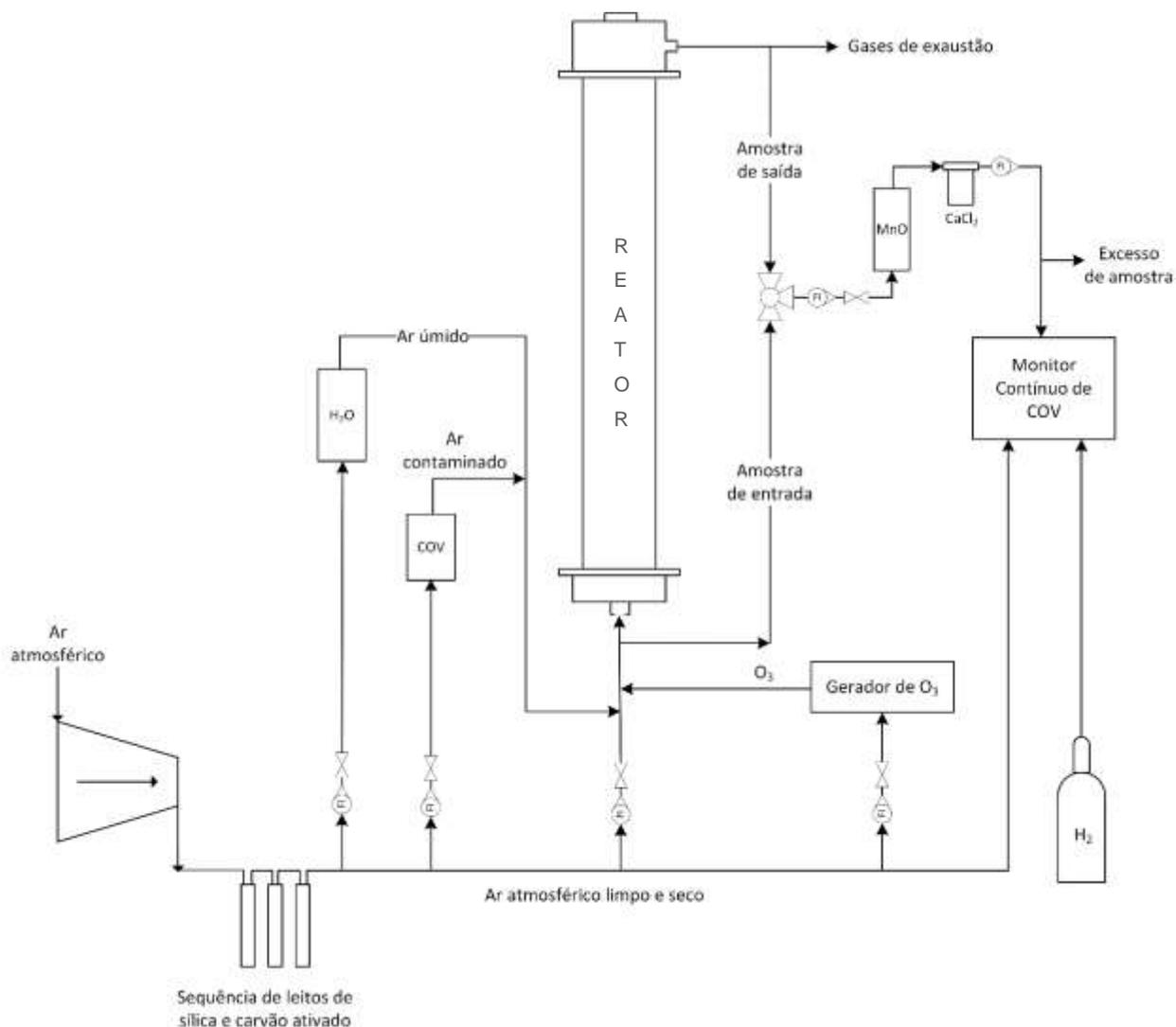


Figura 3.1: Sistema experimental para degradação de COVs por fotocatalise heterogênea assistida por ozônio (RIBEIRO *et al.*, 2020, adaptado).

3.1.2 Compostos selecionados

Tolueno (pureza > 99.5 %, Êxodo) foi o composto selecionado para a realização dos experimentos como representante dos compostos aromáticos, os quais são difíceis de tratar, além disso, é muito utilizado nos processos industriais, como já apresentado anteriormente. Xileno (pureza > 97.5 %, Merck) e etilbenzeno (pureza > 99 %, Sigma Aldrich) também foram utilizados em alguns experimentos, a fim de comparar e validar o(s) processo(s) estudado(s) para diferentes compostos aromáticos.

3.1.3 Catalisador selecionado

O catalisador escolhido para a realização dos experimentos foi o dióxido de titânio comercial (Aeroxide® TiO₂ P25, Evonik Industries), amplamente utilizado em pesquisas de fotocatalise heterogênea, como já apresentado. Adicionalmente, o TiO₂ foi caracterizado quanto a: forma cristalina e fases; área de superfície específica; diâmetro de poros; volume de poros; perda de massa devido à temperatura e ao tempo; grupos de compostos químicos em sua superfície; e, imagens para visualização de sua morfologia. A caracterização foi realizada para amostras antes e após o processo fotocatalítico a fim de se verificar possíveis alterações do catalisador durante seu uso no processo. O detalhamento de cada análise está descrito no item 3.2.

3.1.4 Fonte de radiação

Para gerar a radiação necessária ao processo, utilizou-se uma lâmpada do tipo germicida (100 W) e com emissão típica na banda UV-C, cujo comprimento de onda é de 254 nm (Trojan Technologies Company), suficiente para excitar os elétrons do TiO₂ ($\lambda < 388$ nm).

3.1.5 Fotorreator

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um fotorreator constituído por um cilindro de titânio com 850 mm de comprimento e 69 mm de diâmetro interno. Em seu interior foi posicionado um tubo de quartzo (com a parte inferior fechada) com 850 mm de comprimento e diâmetro externo de 55 mm, obtendo-se um volume anular útil de 1.160 mL. No centro do tubo de quartzo, foi inserida uma lâmpada do tipo UV-C de forma que a distância entre eles fosse de 18 mm. A lâmpada UV-C foi acoplada na parte superior do tubo de quartzo com um sistema de vedação adequado para evitar vazamentos de gases. O quartzo foi utilizado, pois é transparente à radiação UV-C, permitindo a passagem dos fótons e a fotoativação do catalisador (TiO₂). Além disso, o tubo de quartzo evita o contato direto da corrente gasosa com a lâmpada.

O recobrimento com TiO₂ foi feito na parede externa do tubo de quartzo, para isso uma suspensão de TiO₂ (2,5 % m/m) foi preparada com solução de etanol (70 %),

a qual foi aplicada no tubo de quartzo com auxílio de um *spray* para pintura até que uma camada branca e uniforme fosse observada. O recobrimento foi feito em diferentes porcentagens (DOUBEK; TOMAZ, 2018) deixando-se algumas faixas sem catalisador para permitir a passagem de luz UV-C até o seio do gás que continha ozônio. O fotorreator foi alimentado por uma corrente úmida e contaminada com tolueno e por uma corrente de ozônio, como mais bem detalhado no item 3.1.1.

3.1.6 Análise de hidrocarbonetos totais

A fim de se determinar a degradação dos COVs, suas concentrações foram medidas na entrada e saída do reator, para isto utilizou-se um monitor contínuo de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chamas (THC-FID, ThermoScientific, 51 μ LT). Neste equipamento, o sinal é emitido a partir dos íons formados pela oxidação das ligações de carbono-hidrogênio do COV na amostra; assim, a resposta é proporcional à quantidade de átomos de carbono por molécula e à concentração molar do composto. Portanto, para se obter a concentração de COVs em cada amostra, é necessário corrigir a concentração dada pelo THC-FID, fazendo a divisão do valor fornecido pela quantidade de carbono existente no composto analisado, no caso do tolueno a divisão foi por 7. O monitor utilizado possui limites mínimo e máximo de detecção iguais a 0,05 ppm de carbono (ppmc) e 10.000 ppmc, respectivamente e possui tempo de resposta em até 15 segundos.

É importante destacar que o THC-FID utilizado não realizara a especificação química; desta forma, são contabilizadas apenas moléculas que sofreram oxidação completa, transformando-se em CO₂ e H₂O e não aquelas que formaram subprodutos. No entanto, este equipamento apresenta como vantagem o acompanhamento em tempo real da concentração na entrada e na saída do reator.

A fim de se determinar o percentual de degradação de COV em cada experimento realizado, a Equação 3.1 foi utilizada.

$$X[\%] = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Em que:

- X: degradação de COV (%);
- C_0 : concentração de COV na entrada do reator (ppmv);
- C_f : concentração de COV na saída do reator (ppmv).

Como as vazões utilizadas nos experimentos foram relativamente baixas e o THC-FID precisa de pelo menos 1,5 L de volume de amostra, foi necessário acrescentar ar atmosférico tratado para se alcançar o volume necessário para leitura do analisador, portanto, as amostras de entrada e de saída do reator foram diluídas, deste modo esta correção precisou ser feita para se obter as concentrações reais. Além disso, devido à adição de ozônio na alimentação do reator e por esse ser um forte agente oxidante, a tomada da amostra de entrada de COV foi realizada em um ponto antes da adição de O_3 , o que também precisou ser levado em consideração para se ter o valor real da concentração de entrada de COV. Sendo assim, o cálculo das concentrações reais de COV, tanto na entrada quanto na saída do reator, considerou as diluições utilizadas e o número de carbonos presentes na molécula de COV, a concentração de entrada de COV foi obtida a partir da Equação (3.2) e a concentração de COV na saída do reator, a partir da Equação (3.3).

$$C_{0real} = \left(\frac{C_{THC_FID}}{n^{\circ}_{carbonos}} \right) \times \left(\frac{V_{amostra} + V_{ar\ de\ diluição}}{V_{amostra}} \right) \times \left(\frac{Q_T - Q_{ozonizador}}{Q_T} \right) \quad (3.2)$$

$$C_{freal} = \left(\frac{C_{THC_FID}}{n^{\circ}_{carbonos}} \right) \times \left(\frac{V_{amostra} + V_{ar\ de\ diluição}}{V_{amostra}} \right) \quad (3.3)$$

Em que:

- C_{0real} : concentração real de COV na entrada do reator (ppmv);
- C_{freal} : concentração real de COV na saída do reator (ppmv);
- C_{THC_FID} : concentração fornecida pelo monitor de hidrocarbonetos totais (THC-FID) (ppmc);
- $n^{\circ}_{carbonos}$: quantidade de carbonos presente na molécula do COV analisado;

- Q_{amostra} : vazão de amostra, de entrada ou saída do reator, enviada para análise (mL/min);
- $Q_{\text{ar de diluição}}$: vazão de ar atmosférico tratado acrescentada na vazão de amostra para se obter o volume mínimo necessário para o THC-FID fazer a leitura (mL/min);
- Q_T : vazão total de alimentação do reator (mL/min);
- Q_{O_3} : vazão total da saída do ozonizador (mL/min).

Para o cálculo da vazão total da saída do ozonizador, levou-se em consideração a eficiência do equipamento, bem como a quantidade de N_2 e gases traços, presentes no ar de alimentação do ozonizador e que não são convertidos em O_3 . Este cálculo foi realizado utilizando-se a Equação (3.4).

$$Q_{\text{ozonizador}} = Q_{O_3} + Q_{\text{ar}} \times \left[0,79 + \left(1 - \frac{\varepsilon_{\text{ozonizador}}}{100} \right) \right] \quad (3.4)$$

Sendo:

- Q_{O_3} : vazão de ozônio gerada pelo ozonizador e calculada pela Equação (3.7) (mL/min);
- $\varepsilon_{\text{ozonizador}}$: eficiência do ozonizador (%);
- 0,79: percentual referente ao N_2 e gases traços presentes no ar de alimentação do ozonizador.

3.1.7 Monitoramento da temperatura

A temperatura no processo foi monitorada a partir de um termopar fixado na parede externa do cilindro de titânio. Sabendo que a espessura da parede do reator é pequena (4 mm) e que o titânio apresenta boa condutividade térmica, considerou-se que a temperatura no interior do reator era muito próxima à temperatura de sua parede externa. Para o monitoramento da temperatura um termopar tipo K, modelo DM6802B, foi isolado do ar ambiente com fibra de vidro, de forma a se evitar interferências do ambiente externo ao reator. Nos experimentos realizados neste trabalho, a temperatura ficou em torno de 55 °C.

3.2 Caracterização do catalisador

O catalisador selecionado para esta pesquisa foi o dióxido de titânio Aeroxide® TiO₂ P25, Evonik), como já mencionado anteriormente. A fim de melhor caracterizar o TiO₂ utilizado, algumas análises foram realizadas antes e após os experimentos fotocatalíticos e estão apresentadas a seguir. As análises mencionadas a seguir foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Vale destacar que, para as análises realizadas com o catalisador após o uso, este foi raspado da superfície do tubo de quartzo (onde estava aderido), uma vez que não seria possível fazer a análise do TiO₂ na superfície devido às dimensões do reator não serem compatíveis com os equipamentos de análise.

3.2.1 Fisissorção de Nitrogênio

O TiO₂ puro, antes do uso, foi caracterizado por fisissorção de nitrogênio, utilizando o método Brunauer, Emmett e Teller (BET) para determinação da área de superfície específica e o método BJH para determinação do volume de poro. Para isto, 1,0 g do catalisador foi previamente seco, para retirada da umidade, sob vácuo a 300 °C durante 5 horas. A adsorção de N₂ foi realizada variando-se as pressões relativas a uma temperatura de -196 °C em um equipamento Tristar Micromeritics ASAP 2010 (Austin, EUA).

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

A fim de se determinar as fases cristalinas do TiO₂ presentes no catalisador, fez-se a análise de difração de raios X (DRX). Para se obter os difratogramas, a amostra, em pó, foi prensada em um porta amostra de alumínio e foi utilizado um equipamento Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD, com K α do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA e velocidade de 1°/min à temperatura ambiente. O

difratograma foi obtido na região 2θ para uma faixa de 10° a 90° . Esta análise foi realizada apenas para o catalisador fresco, ou seja, antes do seu uso.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para se obter imagens do catalisador a fim de se visualizar sua morfologia antes e após seu uso. Para isto, as amostras foram dispersas no porta amostra com auxílio de uma fita de carbono. Em seguida, foram revestidas por uma camada de ouro com 92 \AA de espessura, utilizando uma corrente de 3 mA durante 180 s e, então, analisadas no instrumento LEO Electron Microscopy, modelo LEO 440i.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi usada para quantificar a perda de massa das amostras do catalisador, antes e após seu uso, em função da temperatura e do tempo. Para esta análise utilizou-se um equipamento TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Schwerzenbach, Suíça) com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura variando de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, foram utilizados $50 \text{ mL}/\text{min}$ de ar sintético. As curvas TG e DTG foram obtidas simultaneamente.

3.2.5 FT-IR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada para identificar os grupos de compostos químicos presentes na superfície do catalisador. As amostras, antes e após seu uso, foram preparadas por moagem com pó de brometo de potássio (KBr) e depois prensadas para formar *pellets*. Os espectros de FT-IR foram obtidos no instrumento Nicolet 6700 Thermo Scientific (Madison, EUA) com número de onda variando de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , *scan* de 32 a 128 e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3 Influência das variáveis de processo e de projeto

Neste tópico, estão apresentadas as variáveis de processo e de projeto que foram estudadas: concentração de entrada do COV, concentração de entrada de ozônio, umidade relativa, vazão total, área de quartzo recoberta e configuração do reator.

3.3.1 Concentração de ozônio

Foi reportado na literatura e apresentado anteriormente que os compostos orgânicos aromáticos desativam o dióxido de titânio. Para se evitar a desativação precoce do catalisador, propôs-se a adição de ozônio na corrente gasosa como fonte adicional de radicais. Foi avaliada a influência da concentração de ozônio na fotodegradação de tolueno. A concentração de entrada do oxidante variou de 0 a 7 %, no entanto, a depender da configuração do reator o intervalo de variação foi menor. Para cada concentração, diferentes vazões (tempos espaciais) foram testadas, buscando uma condição de completa mineralização do composto orgânico. A degradação de etilbenzeno e xileno também foi estudada para as concentrações de ozônio que apresentaram maiores resultados para degradação de tolueno.

A fim de se determinar a concentração de ozônio adicionada em cada experimento, foi realizado seu cálculo a partir da Equação (3.5).

$$O_3[\%] = \frac{Q_{O_3}}{Q_T} \times 100 \quad (3.5)$$

Sendo que:

- $O_3(\%)$: percentual de ozônio adicionado no reator;
- Q_{O_3} : vazão de ozônio gerado (mL/min);
- Q_T : vazão total de alimentação do reator (mL/min).

A fim de se conhecer e controlar a vazão de ozônio adicionada na alimentação do reator, foi necessário fazer a calibração do ozonizador (PANOZON P+25) utilizado, o qual foi alimentado com ar atmosférico tratado (detalhado no item

3.1.1) e a vazão de ar foi controlada por rotâmetros de precisão. O gerador de ozônio converte o gás oxigênio (O_2) presente no ar atmosférico em ozônio (Equação (3.6)). Sabendo-se que o ar atmosférico é composto por 78 % de gás nitrogênio (N_2), 21 % O_2 e 1 % de gases traços, a vazão de ozônio gerado pode ser calculada pela Equação (3.7).



$$Q_{O_3} = Q_{ar} \times 0,21 \times \frac{2}{3} \times \varepsilon_{ozonizador} \quad (3.7)$$

Sendo que:

- Q_{ar} : vazão de ar atmosférico tratado que alimenta o ozonizador (mL/min);
- $\varepsilon_{ozonizador}$: eficiência do ozonizador (%);
- 0,21: porcentagem de O_2 no ar atmosférico;
- 2/3: razão estequiométrica da reação de conversão de O_2 em O_3 .

A fim de se calcular a quantidade de ozônio produzida e, conseqüentemente, a eficiência do ozonizador, utilizou-se o método iodométrico por titulação indireta (APHA; AWWA; WPCF, 1998, adaptado por MARCHIORI, 2017). Para isto, fez-se uso de soluções de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,0243 mol/L, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 mol/L, iodeto de potássio (KI) 2 % e indicador amido 1 % para visualização do ponto de viragem.

Esta metodologia baseia-se na capacidade do ozônio liberar iodo presente na solução KI 2 % (Equação (3.8)). Deste modo, a solução KI 2 %, inicialmente incolor, torna-se amarelo-castanho e alcalina, razão pela qual é adicionado H_2SO_4 (1 mol/L), liberando iodo. O iodo gerado é quantificado por titulação, feita com tiosulfato de sódio (0,0243 mol/L) e solução amido 1 %, como indicador. Deste modo, ao quantificar a geração de iodo, indiretamente calcula-se a quantidade de ozônio gerada.



O procedimento realizado para determinação da quantidade de ozônio gerada pelo ozonizador foi o mesmo realizado por (MARCHIORI, 2017). Para isto, 100 mL da solução KI 2 % foram adicionados a uma coluna de vidro e conectado ao gerador de ozônio (cuja vazão de alimentação de ar era conhecida) para borbulhamento da solução com O₃ por 5 minutos. Durante o borbulhamento, a solução adquiriu coloração que variou de amarelo a castanho, a depender da vazão de ar utilizada. Em seguida, a solução foi transferida para um Erlenmeyer ao qual foram adicionados 2 mL de solução H₂SO₄ (1 mol/L) e, posteriormente, titulada com solução de N₂S₂O₃ (0,0243 mol/L) até que a coloração se tornasse amarelo claro. Neste momento, para facilitar a visualização do ponto de viragem, 2 mL da solução de amido 1 % foram adicionados ao Erlenmeyer, deixando a solução azulada e continuou-se a titulação até que a solução se tornasse incolor. Estas etapas foram repetidas para vazões de ar atmosférico variando de 0 a 500 mL/min. O ozônio produzido foi calculado utilizando-se a Equação (3.9).

$$F_{O_3} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{t \times 1000} \quad (3.9)$$

Sendo que:

- F_{O_3} : vazão de ozônio produzida (mol/min)
- $N_{Na_2S_2O_3}$: normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,0243 mol/L);
- $V_{Na_2S_2O_3}$: volume da solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação (mL);
- t : tempo de borbulhamento de O₃ na solução de KI 2 % (min);
- 1000: fator de conversão de mL para L.

Foi necessário determinar qual a vazão teórica de ozônio para 100 % de eficiência do ozonizador (Equação (3.10)) para, então, calcular a eficiência real do ozonizador (Equação (3.11)).

$$F_{O_3(\text{teórico})} = \frac{2}{3} \times \left[\frac{Q_{ar}}{26,3 \times 1000} \times 0,21 \right] \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_{\text{ozonizador}} [\%] = \left[\frac{F_{O_3(\text{teórico})} - F_{O_3}}{F_{O_3(\text{teórico})}} \right] \times 100 \quad (3.11)$$

Sendo que:

- $F_{O_3(\text{teórico})}$: vazão molar teórica de ozônio produzido para eficiência do ozonizador igual a 100 % (mol/min);
- 26,3: constante de volume molar dos gases a 26 °C e 0,932 atm;
- 1000: fator de conversão de L para mL.

3.3.2 Umidade relativa

Em processos de fotocatalise heterogênea utilizando-se apenas UV e TiO_2 , sabe-se que a umidade relativa (UR) não influencia na degradação de COVs, desde que mantida entre 10 e 90 % (ROCHETTO, 2012). Pengyi *et al.* (2003) estudaram a degradação de tolueno, com concentração inicial de 1 a 20 ppmv, em um reator tubular com volume de 1,44 L. Os autores verificaram que no processo de $O_3/TiO_2/UV$ a umidade relativa variando de 20 a 60 % não afetou a degradação obtida. No entanto, quando há adição de O_3 ao processo e para concentrações mais elevadas de compostos aromáticos ainda não se conhece a influência da UR nos resultados esperados.

Portanto, esta variável foi avaliada estudando-se o processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/TiO_2/UV$). Para isto, utilizou-se o reator com 70 % do tubo de quartzo recoberto com TiO_2 , tolueno com concentração de entrada de 100 ppmv, em média, vazão total igual a 565 mL/min (tempo espacial igual a 123 s), concentração de O_3 variando de 2,4 a 5,4 % e a faixa de UR foi de 26 % a 60%. Para se obter a umidade relativa desejada em cada experimento, a variou-se a vazão de ar enviada ao borbulhador de água (item 3.1.1). A UR foi medida em linha por um sensor tipo sonda TSP01 (ThorLabs).

3.3.3 Concentração de COV

Na literatura é relativamente comum encontrar estudos analisando a influência da concentração de entrada de COV no processo de degradação. No entanto, tais estudos avaliaram baixas concentrações de COV, como relatado anteriormente neste trabalho. Diante disto, foram realizados experimentos com

diferentes concentrações de tolueno, a fim de identificar se a concentração de entrada do composto pode afetar a porcentagem de degradação alcançada (calculada pela Equação 3.1).

Este estudo foi realizado utilizando-se o processo de ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por O_3 ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$), tolueno com concentração de entrada variando de 50 ppmv a 200 ppmv, umidade relativa 30 %, em média, vazão total de 1738 mL/min e concentração de O_3 de 2 % em cada reator. A concentração de COV na entrada e saída do reator foi determinada pelo monitor contínuo de hidrocarbonetos totais (THC-FID), como detalhado no item 3.1.7.

3.3.4 Vazão total de alimentação do reator

A vazão total de alimentação do reator já provou ser uma variável de processo importante e que interfere diretamente na degradação de COVs (FUJIMOTO, *et al.*, 2017; MARCHIORI, *et al.*, 2019; ROCHETTO; TOMAZ, 2015). De modo geral, a degradação de COVs diminui ao aumentar a vazão total (ou seja, reduzir o tempo espacial). Sendo assim, neste estudo também se avaliou sua influência para degradação de tolueno, etilbenzeno e xileno. Esta avaliação foi realizada para diferentes concentrações de ozônio, diferentes porcentagens de área do tubo de quartzo recoberta com TiO_2 e para as duas configurações de reatores: $O_3/TiO_2/UV$ e $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$.

3.3.5 Área de quartzo recoberta e incidência de radiação no seio do gás

A porcentagem de área do tubo de quartzo recoberta com TiO_2 está ligada à incidência direta de radiação UV no seio do gás. Essa incidência direta nos gases é importante para transformar as moléculas de ozônio e de água em radicais, responsáveis por desencadear a reação de oxidação dos COVs. A radiação UV-C quebra as moléculas de água e de ozônio, formando radical hidroxila ($\cdot OH$) e radical livre de oxigênio ($O\cdot$), essa geração de radicais ocorre tanto na superfície do catalisador quanto no seio do gás (PENGYI *et al.*, 2003). Deste modo, a reação de oxidação dos COVs, provavelmente, ocorreu na superfície do catalisador e no seio do gás, uma vez que no processo de ozonização fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$) existem múltiplas reações ocorrendo: fotocatalise (TiO_2/UV), ozonização catalítica (TiO_2/O_3) e ozonização fotolítica

(O_3/UV). Portanto, o sinergismo entre as reações é possivelmente responsável para se alcançar maiores degradações de COVs (HUANG; LI, 2011; YU; LEE, 2007). Visto que as reações acontecem no seio do gás e na superfície do catalisador, a distribuição dos fótons precisa ser adequada para formação de radicais $\cdot O$ (DA COSTA FILHO; VILAR, 2019). Diante disto, torna-se evidente que a combinação entre a porcentagem de recobrimento do tubo de quartzo e adição de O_3 ao processo é importante, pois maximiza a vida útil do TiO_2 , retardando sua desativação por envenenamento. A configuração do fotorreator, a representação da passagem de radiação UV-C e geração de radicais no processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/TiO_2/UV$) estão representados na Figura 3.2.

Sendo assim, foi avaliada a influência, na degradação de COV, para diferentes porcentagens de recobrimento com TiO_2 da parede externa do tubo de quartzo. Ressalta-se que a parede interna do tubo metálico não foi recoberta com TiO_2 , pois, provavelmente, este não seria ativado pela radiação UV-C devido à presença de O_3 no seio do gás, que absorve os fótons. Para esta análise utilizou-se o processo $O_3/TiO_2/UV$, a porcentagem de recobrimento da parede externa do tubo de quartzo com TiO_2 variou de 0 a 100 %, a vazão total dos gases de alimentação foi mantida a 565 mL/min, utilizou-se tolueno com concentração de entrada de 100 ppmv, em média, umidade relativa de 30 %, em média, e concentrações de ozônio de 2,4 a 5,3 %.

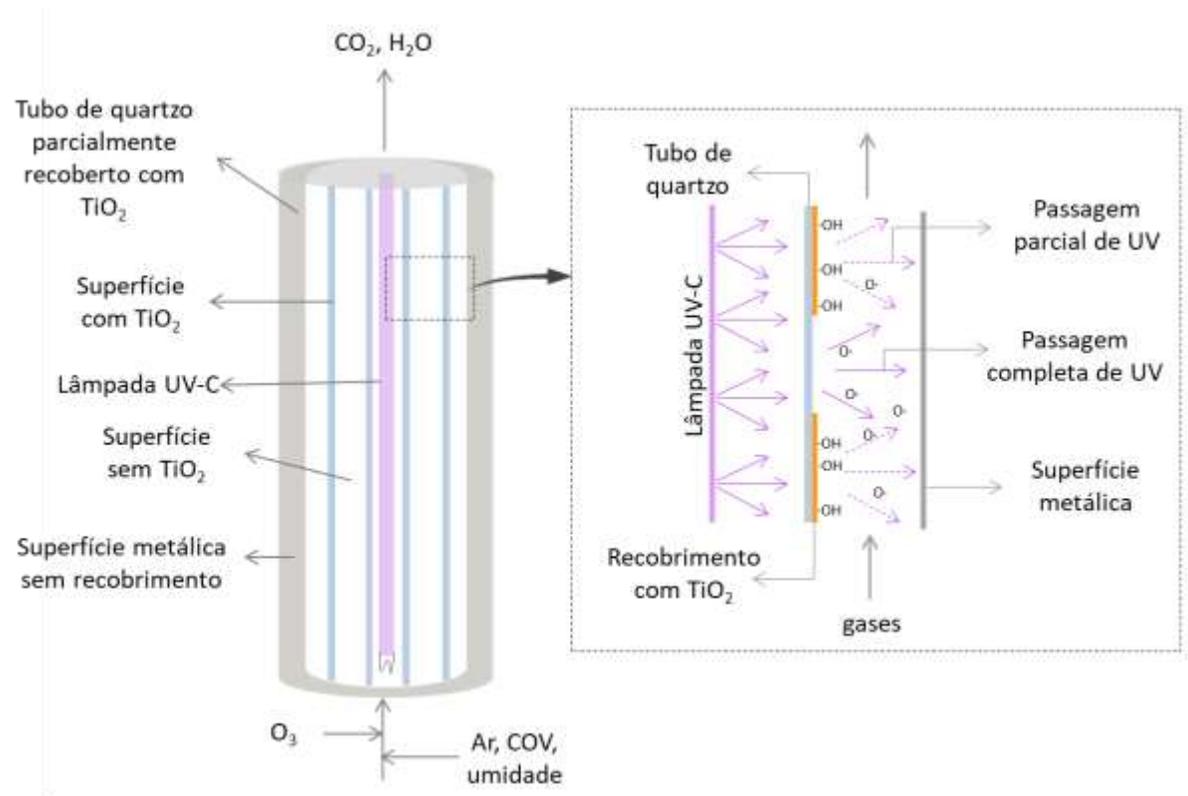


Figura 3.2: Representação do reator fotocatalítico com recobrimento parcial da parede externa do tubo de quartzo e da incidência da radiação UV-C sobre a superfície do catalisador e no seio do gás (RIBEIRO *et al.*, 2020, adaptado).

3.3.6 Configurações do fotorreator

Foram estudadas três diferentes configurações do reator (Figura 3.3). A primeira delas consistiu em um reator composto por um tubo metálico de titânio, contendo em seu interior um tubo de quartzo, o qual foi recoberto com TiO_2 , e uma lâmpada UV-C em seu centro, conforme descrito no item 3.1.5. Após a avaliação das variáveis de processo supracitadas, outras duas configurações do fotorreator foram estudadas a fim de reduzir o tempo espacial necessário para conversão de COV.

A segunda configuração foi um reator similar ao primeiro com múltiplas entradas de ozônio ao longo de seu comprimento, pois sabe-se que o ozônio é uma molécula instável e, partiu-se da hipótese que quando este composto é adicionado à corrente de entrada do reator, sua participação nas reações de oxidação ocorre apenas nos seus primeiros centímetros e não em todo seu comprimento.

A terceira configuração foi uma associação de dois reatores (FUJIMOTO; TOMAZ, 2018), similares, do ponto de vista construtivo, ao reator usado na primeira configuração. No entanto, nesta configuração, o primeiro reator não teve adição de TiO_2 , ficando, portanto, o tubo de quartzo totalmente transparente à passagem da radiação UV-C, de forma que a reação ocorreu apenas em fase gasosa envolvendo O_3 e UV-C (O_3/UV : ozonização fotolítica); e, no segundo reator ocorreu a fotocatalise heterogênea TiO_2/UV com adição de O_3 ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$). Para esta modificação teve como hipótese que no primeiro reator ocorreria a oxidação do tolueno gerando espécies químicas de massas molares menores e menos complexas, de modo a “facilitar” a reação fotocatalítica no segundo reator. Sendo assim, esperou-se, como resultado, conversões de COV superiores a 95 % em vazão total superior àquelas obtidas nas outras configurações de reatores.

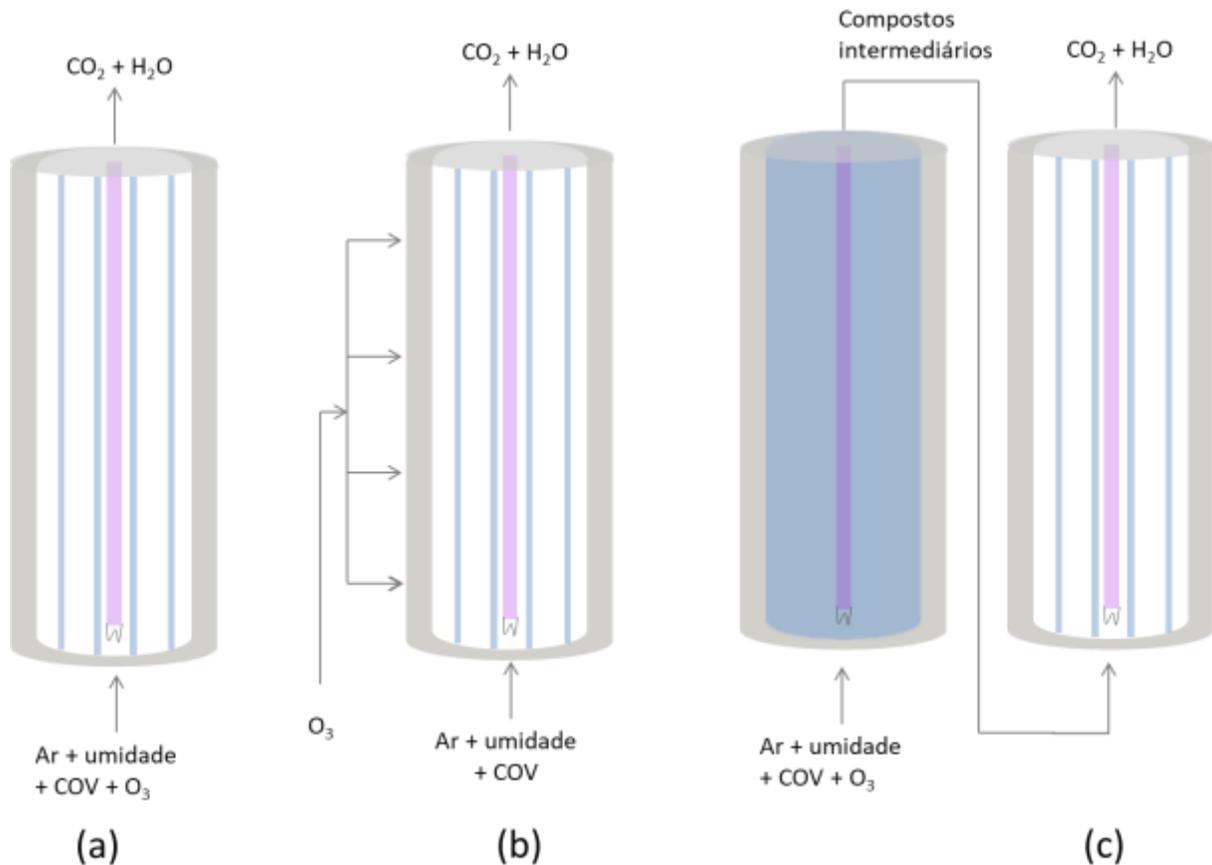


Figura 3.3: Representação das configurações dos reatores utilizados; (a) reator fotocatalítico $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$; (b) reator fotocatalítico $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ com múltiplas entradas de O_3 ; (c) associação de reatores $\text{O}_3/\text{UV} + \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$.

3.4 Análise da degradação de COV ao longo do comprimento do reator

A degradação do tolueno ao longo do comprimento do reator fotocatalítico ($\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) foi estudada. Para isso, o tubo de quartzo foi 90 % recoberto com TiO_2 , a concentração de entrada de tolueno foi, em média, 100 ppmv, UR foi de 30, a concentração de ozônio variou de 69,0 a 96,6 mg/L, duas vazões totais (medidas na saída do reator) foram selecionadas para os experimentos (565 mL/min e 1425 mL/min) e a concentração de tolueno na saída foi medida em diferentes pontos ao longo do comprimento do reator, de 30 mm a 900 mm. A influência de uma entrada adicional de ozônio também foi analisada, para isto a vazão de O_3 foi dividida em duas: a primeira foi inserida a 30 mm da entrada de ar contaminado com o COV e a segunda, a 240 ou 400

mm da entrada principal do reator. Para facilitar o entendimento das diferentes condições experimentais realizadas, estas foram nomeadas de A a H e estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições operacionais dos experimentos realizados.

Exp.	TiO ₂	Vazão total (mL/min)	1ª entrada de O ₃ (mm); concentração de O ₃ (mg/L)	2ª entrada de O ₃ (mm); concentração de O ₃ (mg/L)
A	Não	565	30; 78,2	-
B	Não	1425	30; 78,2	-
C	Sim	565	30; 78,2	-
D	Sim	1425	30; 78,2	-
E	Sim	1425	30; 69,0	-
F	Sim	1425	30; 96,6	-
G	Sim	1425	30; 77,3	240; 19,3
H	Sim	1425	30; 77,3	400; 19,3

3.5 Planejamento experimental

Um planejamento experimental, com triplicata no ponto central, foi realizado utilizando-se a configuração com dois reatores em série para analisar a significância das variáveis de processo para a degradação do tolueno. Foram selecionadas as variáveis: vazão total, concentração de ozônio na alimentação e concentração de entrada de tolueno. Os experimentos foram realizados na ausência e presença de catalisador. Cabe ressaltar que a concentração total de ozônio foi igualmente dividida entre os dois reatores. O planejamento experimental está apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Planejamento experimental.

Experimento	Variáveis codificadas				Variáveis decodificadas			
	Tolueno [ppmv]	O ₃ [%]	Q _t [mL.min ⁻¹]	TiO ₂	Tolueno [ppmv]	O ₃ [%]	Q _t [mL.min ⁻¹]	TiO ₂
1	-1	-1	-1	-1	50	3	1425	Não
2	1	-1	-1	-1	150	3	1425	Não
3	-1	1	-1	-1	50	5	1425	Não
4	1	1	-1	-1	150	5	1425	Não
5	-1	-1	1	-1	50	3	2141	Não
6	1	-1	1	-1	150	3	2141	Não
7	-1	1	1	-1	50	5	2141	Não
8	1	1	1	-1	150	5	2141	Não
9	-1	-1	-1	-1	50	3	1425	Sim
10	1	-1	-1	-1	150	3	1425	Sim
11	-1	1	-1	-1	50	5	1425	Sim
12	1	1	-1	-1	150	5	1425	Sim
13	-1	-1	1	-1	50	3	2141	Sim
14	1	-1	1	-1	150	3	2141	Sim
15	-1	1	1	-1	50	5	2141	Sim
16	1	1	1	-1	150	5	2141	Sim
17	0	0	0	0	100	4	1738	Não
18	0	0	0	0	100	4	1738	Não
19	0	0	0	0	100	4	1738	Não
20	0	0	0	0	100	4	1738	Sim
21	0	0	0	0	100	4	1738	Sim
22	0	0	0	0	100	4	1738	Sim

3.6 Ajuste de modelo matemático para equação da taxa

Reatores tubulares, frequentemente, são utilizados quando se tem reações em fase gasosa. Neste caso, os reagentes são consumidos continuamente à medida que avançam no reator, ou seja, ao longo de seu comprimento. Conseqüentemente, assume-se que a concentração do reagente varia na direção axial do reator e o mesmo acontece com a velocidade de reação para todas as ordens, exceto para ordem zero; além disso, assume-se que o escoamento é uniforme (FOGLER, 2014). Deste modo, o balanço de massa em reatores PFR é dado pela Equação (3.12).

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -r_A \quad (3.12)$$

Sendo:

- C_A : concentração do COV estudado (ppmv);
- τ : tempo espacial (s);
- $-r_A$: velocidade de reação (ppmv/s).

A equação algébrica que correlaciona $-r_A$ com as concentrações das espécies envolvidas na reação é chamada de expressão cinética ou lei de velocidade. A velocidade específica da reação (ou constante de velocidade), k_A , assim como $-r_A$, diz respeito a uma espécie em particular nas reações, sendo neste estudo, o COV estudado. Essa dependência de $-r_A$ com as concentrações é determinada experimentalmente, sendo comum a utilização do modelo de lei de potência, em que a velocidade da reação é produto das concentrações dos reagentes, cada uma elevada a uma potência. Assim, a lei de velocidade correspondente às reações de 1ª e 2ª ordem são representadas pela Equação (3.13 e Equação (3.14, respectivamente.

$$-r_A = k_A C_A \quad (3.13)$$

$$-r_A = k'_A C_A^2 \quad (3.14)$$

Sendo:

- k_A : constante de velocidade da reação de primeira ordem (s^{-1});

- k'_A : constante de velocidade da reação de segunda ordem (ppmv/s)

As constantes de velocidade da reação de 1ª ordem e de 2ª ordem podem ser determinadas graficamente a partir de dados experimentais. Para reação de 1ª ordem, substitui-se a Equação (3.12) na Equação (3.13), obtendo-se a Equação (3.15), que resolvendo sua integral chega-se à Equação (3.17). Desta forma, a k_A é determinada pelo coeficiente angular da reta.

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_A C_A \quad (3.15)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k_A \int_0^\tau d\tau \quad (3.16)$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_A \tau \quad (3.17)$$

Para reação de 2ª ordem, substitui-se a Equação (3.12) na Equação (3.14), obtendo-se a Equação (3.18), que resolvendo sua integral chega-se à Equação (3.20). Desta forma, a k'_A é determinada pelo coeficiente angular da reta.

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k'_A C_A^2 \quad (3.18)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k'_A \int_0^\tau d\tau \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = +k'_A \tau \quad (3.20)$$

Ressalta-se que o tempo espacial (s) é o quociente do volume do reator pela vazão total de alimentação do reator.

No entanto, quando se trata de catálise heterogênea, a lei de velocidade da reação raramente segue os modelos de leis de potência. Sendo, portanto, mais difíceis de serem formuladas a partir de dados experimentais. Neste caso, faz-se necessário postular mecanismos de reação e obter suas respectivas leis de velocidade. Um mecanismo típico possui as etapas de adsorção, reação na superfície do catalisador e dessorção, sendo uma delas a etapa limitante (FOGLER, 2014).

A abordagem para determinar mecanismos de reações catalíticas e heterogêneas é chamada de abordagem de Langmuir-Hinshelwood, na qual considera-se uma sequência de etapas para a reação e, em seguida, escolhe entre os mecanismos de adsorção (molecular ou atômica) e reação em sítios simples ou duplos. Em seguida, as leis de velocidade são escritas para cada etapa individualmente, considerando que todas as etapas são reversíveis. Além disso, assume-se como hipóteses que a atividade da superfície catalítica é uniforme e que não há resistência à transferência de massa (FOGLER, 2014).

No que tange à etapa de reação na superfície do catalisador, esta pode se dar por três maneiras:

- a) sítio único: apenas um sítio em que o reagente está adsorvido está envolvido na reação, de forma que a lei de velocidade é dada pela Equação (3.21).

$$r_s = k_s C_{A,S} - k_{-s} C_{B,S} \quad (3.21)$$

Sendo:

- r_s : velocidade de reação na superfície (mol/gcat.s);
- k_s : constante de velocidade na superfície da reação direta (1/s);
- k_{-s} : constante de velocidade na superfície da reação indireta (1/s);
- $C_{A,S}$: concentração de A na superfície (mol/gcat);
- $C_{B,S}$: concentração de B na superfície (mol/gcat).

- b) sítio duplo: dois sítios estão envolvidos na reação, sendo que o reagente adsorvido interage com outro sítio (ocupado ou vazio) para formar o produto. Para este caso, a lei de velocidade é dada pela Equação (3.22).

$$r_s = k_s \left(C_{A,S} C_v - \frac{C_{B,S} C_v}{K_s} \right) \quad (3.22)$$

Sendo:

- C_v : concentração de sítio vazios (mol/gcat);
- k_s : constante de velocidade da reação direta na superfície (gcat/mol.s);
- K_s : constante de equilíbrio da reação na superfície (adimensional).

Um segundo mecanismo de sítio duplo é entre duas espécies químicas adsorvidas, uma em cada sítio, de forma que a lei de velocidade é dada pela Equação (3.23).

$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_s} \right) \quad (3.23)$$

Sendo:

- $C_{C \cdot S}$: concentração de C na superfície (mol/gcat);
- $C_{D \cdot S}$: concentração de D na superfície (mol/gcat).

E um terceiro mecanismo de sítio duplo é entre duas espécies químicas adsorvidas em sítios ativos de tipos diferentes, S e S', de modo que a lei de velocidade é dada pela Equação (3.24).

$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_s} \right) \quad (3.24)$$

Reações com mecanismos que envolvem tanto sítio ativo único ou duplo seguem a cinética de Langmuir-Hinshelwood.

- c) Eley-Rideal: reação entre uma molécula adsorvida e uma molécula da fase gasosa, de forma que a lei da velocidade é dada pela Equação (3.25). Este tipo de mecanismo é conhecido como mecanismo de Eley-Rideal.

$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} P_B - \frac{C_{C \cdot S}}{K_s} \right) \quad (3.25)$$

Sendo:

- k_s : constante de velocidade da reação direta na superfície (1/atm.s);
- P_B : pressão parcial de B, espécie na fase gasosa (atm);
- K_s : constante de equilíbrio da reação na superfície (1/atm).

Nota-se que tanto no modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood quanto no de Eley-Rideal é considerado que a reação acontece apenas na superfície do catalisador e envolve apenas um mecanismo dentre os três tipos apresentados, não

consideram, portanto, que a reação também acontece no seio do gás, além de assumir apenas uma etapa de reação e que esta é reversível. Entretanto, no reator utilizado neste trabalho é razoável assumir que ocorrem reações múltiplas e que estas acontecem tanto no seio do gás quanto na superfície do catalisador, além de também se considerar que as reações são irreversíveis. Observa-se, portanto, que as hipóteses assumidas nos modelos apresentados e aquelas assumidas para o reator trabalhado não são compatíveis. Sendo possível verificar que, ao assumir a hipótese de reação irreversível para o reator estudado, os modelos apresentados pelas Equações de (3.21) a (3.25) podem ser simplificados, tornando-se um modelo de pseudo-primeira ordem. Além disso, destaca-se que o reator utilizado neste trabalho não estava em regime cinético, pois sofreu interferência da transferência de massa, da incidência de fótons além de acontecerem várias reações simultâneas, cujos mecanismos ainda não são bem conhecidos. Desta forma, os ajustes matemáticos realizados tiveram como base os modelos cinéticos de primeira e segunda ordens e são chamados, portanto, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Além disso, as constantes da taxa determinadas são constantes aparentes da taxa de reação.

3.7 Determinação da estabilidade do catalisador (*time-on-stream*)

Esperou-se que com a adição de ozônio não ocorresse a desativação do catalisador. Para confirmar esta hipótese, foi realizado um teste experimental por um longo período (*time-on-stream* - TOS) para avaliar se haveria impacto na conversão de tolueno. Assim, seria possível determinar a estabilidade do catalisador utilizado quando aplicado para degradação do composto em questão. Para este teste, foi utilizado o reator $O_3/TiO_2/UV$ com 90 % de recobrimento do tubo de quartzo e foi utilizada a seguinte condição operacional: vazão total foi de 995 mL/min (70 s), concentração de ozônio de 3,5 %, concentração de entrada de tolueno de 100 ppmv e o experimento teve duração de 77 horas.

3.8 Sequência experimental

A sequência dos experimentos realizados está representada na Figura 3.4. Primeiro foram realizados os experimentos no reator tubular de única entrada para avaliar a influência das variáveis de processo e da variável de projeto e foi feito o estudo cinético. Em seguida, o catalisador foi caracterizado antes e após seu uso nesse reator, para comparação e verificação se houve ou não alguma mudança em sua estrutura. Posteriormente, foram realizados experimentos no reator tubular com múltiplas entradas para avaliar o perfil de degradação do COV ao longo de seu comprimento e avaliar a influência das variáveis de processo (vazão total e concentração de ozônio), além de estudar a influência de se ter mais de uma entrada de ozônio. Por fim, foram realizados os experimentos nos reatores em série, para também analisar a influência das variáveis de processo.

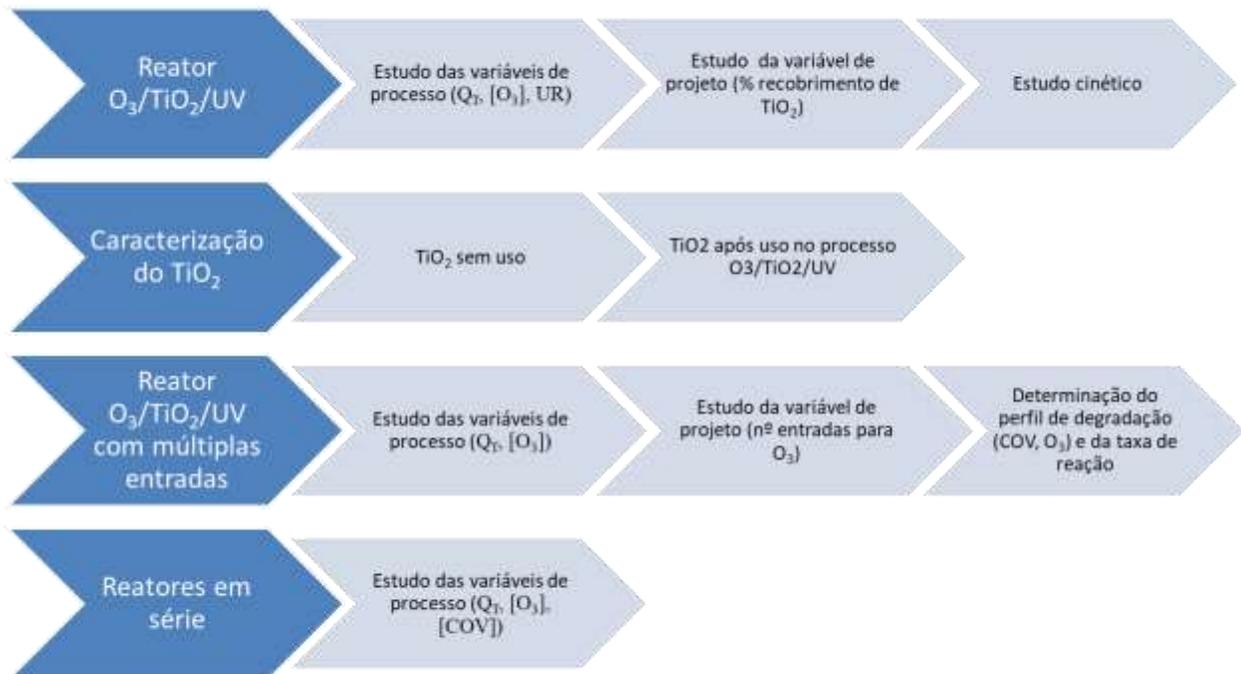


Figura 3.4: Sequência de experimentos a serem realizados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fotocatálise heterogênea assistida por ozônio (TiO₂/O₃/UV)

Nesta sessão estão apresentados a caracterização do TiO₂, antes e após seu uso, e os resultados obtidos para degradação de COVs pelo processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio (TiO₂/O₃/UV). Nesta etapa do estudo, foi avaliada a influência de algumas variáveis na degradação de tolueno, a saber: umidade relativa, concentração inicial de ozônio e área de recobrimento de TiO₂ na parede externa do tubo de quartzo. A estabilidade do catalisador para degradação de tolueno também foi avaliada por uma corrida sequencial, conhecida como *time-on-stream* (TOS). Além disso, a degradação de etilbenzeno e xileno foi estudada para a melhor condição operacional deste processo. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

4.1.1 Caracterização do catalisador

A área superficial específica do catalisador, antes do seu uso, determinada pelo método BET foi de 53,30 m²g⁻¹, o volume específico do poro (método BJH) foi igual a 0,19 cm³g⁻¹ e o diâmetro do poro foi de 13 nm. Esses resultados estão próximos aos valores encontrados na literatura (KALAN *et al.*, 2016; MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017; SHAYEGAN *et al.*, 2018). Os poros podem ser classificados em macroporo (diâmetro maior que 50 nm), mesoporo (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) ou microporo (diâmetro menor que 2 nm); além disso, o termo nanoporo abrange as três categorias citadas, porém, com limite superior de 100 nm (THOMMES; KANEKO; NEIMARK; OLIVIER; RODRIGUEZ-REINOSO; ROUQUEROL; SING, 2015) Desta forma, podemos classificar o TiO₂ utilizado como mesoporo (ou nanoporo). Verifica-se que a área superficial, diâmetro e volume de poros determinados são baixos, indicando que, provavelmente, os sítios ativos do catalisador estão na superfície, favorecendo o contato com os COVs, portanto, as reações de oxidação acontecem na superfície do TiO₂. As fases cristalinas do TiO₂ utilizado neste estudo foram determinadas por DRX e, seu difratograma está apresentado na Figura 4.1. Observa-se que as fases

identificadas são anatase e rutilo, como era esperado para o catalisador comercial utilizado (Evonik P25). Silveira (2017) utilizou o mesmo catalisador e identificou estas fases na proporção de 79 % anatase e 21 % rutilo. O TiO_2 P25 é bem conhecido na literatura, de modo que outros autores também fizeram sua caracterização por DRX como é o caso de White *et al.* (2013), os quais também identificaram as fases anatase e rutilo, na proporção 80 % para 20 %, respectivamente.

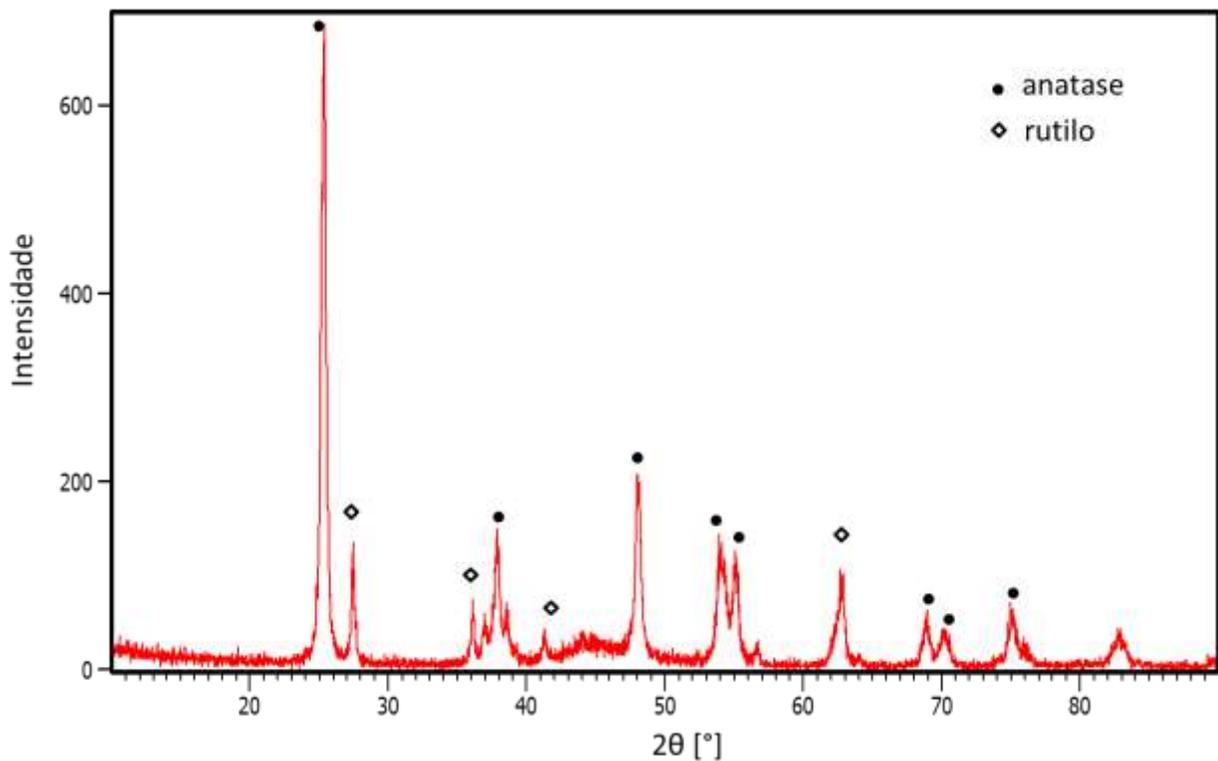


Figura 4.1: Difratograma do TiO_2 puro (antes do uso) obtido por DRX.

A análise em MEV permitiu obter imagens da morfologia do TiO_2 antes e após seu uso (seções de entrada e saída do reator). As imagens estão apresentadas na Figura 4.2, a qual sugere ausência de diferença significativa entre as amostras, ou seja, mesmo que algumas moléculas de compostos intermediários formados tenham se depositado na superfície do catalisador, não alterou a morfologia deste.

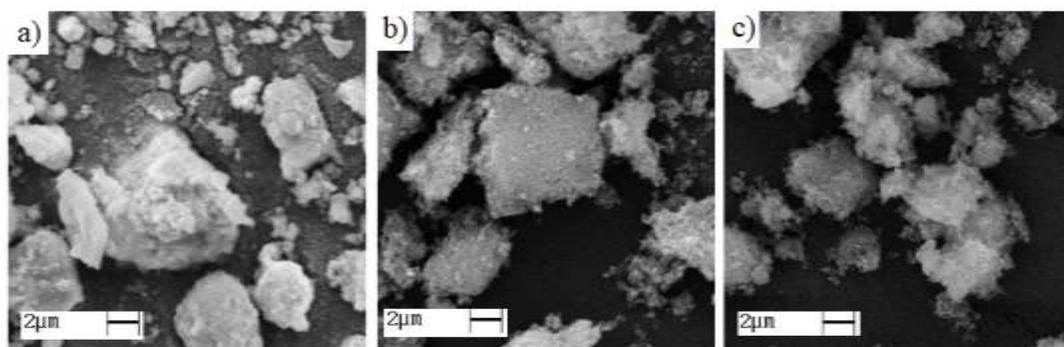


Figura 4.2: Imagens obtidas por MEV de amostras de TiO_2 : (a) antes do uso; (b) entrada do reator, após reações de fotocatalise de tolueno; (c) saída do reator, após reações de fotocatalise de tolueno.

A análise termogravimétrica do catalisador antes e após seu uso também foi realizada, a fim de se quantificar a perda de massa das amostras com o aumento da temperatura. Os resultados estão apresentados na Figura 4.3. A curva TG do TiO_2 antes do uso (Figura 4.3a) mostrou uma perda de massa total de 0,42 % para a faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C. Para esta amostra, a curva DTG indicou que o evento mais importante de perda de massa ocorreu em torno de 50 °C, provavelmente devido à presença de água adsorvida (intersticial) no material. As perdas de massa das amostras do catalisador após o uso, coletadas na entrada e na saída do reator foram de cerca de 3,49 % e 2,01 % (Figura 4.3b e Figura 4.3c), respectivamente. Nota-se que a curva DTG da amostra de entrada do reator é semelhante à da amostra do catalisador puro. A amostra de catalisador da entrada do reator teve eventos significativos de perda de massa em torno de 50 °C (provavelmente devido à água intersticial adsorvida) e a 180 °C, que pode indicar a dessorção de subprodutos. A amostra de saída apresentou o evento mais significativo de perda de massa em torno de 355 °C, que também pode indicar a dessorção de subprodutos, formados durante a fotodegradação do tolueno. Além disso, devido à perda de massa às temperaturas elevadas, tanto na amostra de entrada quanto na de saída, provavelmente, estes subprodutos possuem altas massas molares devido às reações radiculares, e, possivelmente, os subprodutos adsorvidos na amostra de saída possuem massas molares maiores que os subprodutos presentes na amostra de entrada, uma vez que a perda de massa se deu em temperatura superior na amostra de saída. Outra justificativa seria a forte interação entre o TiO_2 e os subprodutos, cujas possíveis classes orgânicas foram identificadas pela análise de FT-

IR, apresentada na sequência. Por fim, de acordo com o observado na análise TG/DTG, é razoável presumir que o TiO_2 desativado pode ser regenerado por processo térmico.

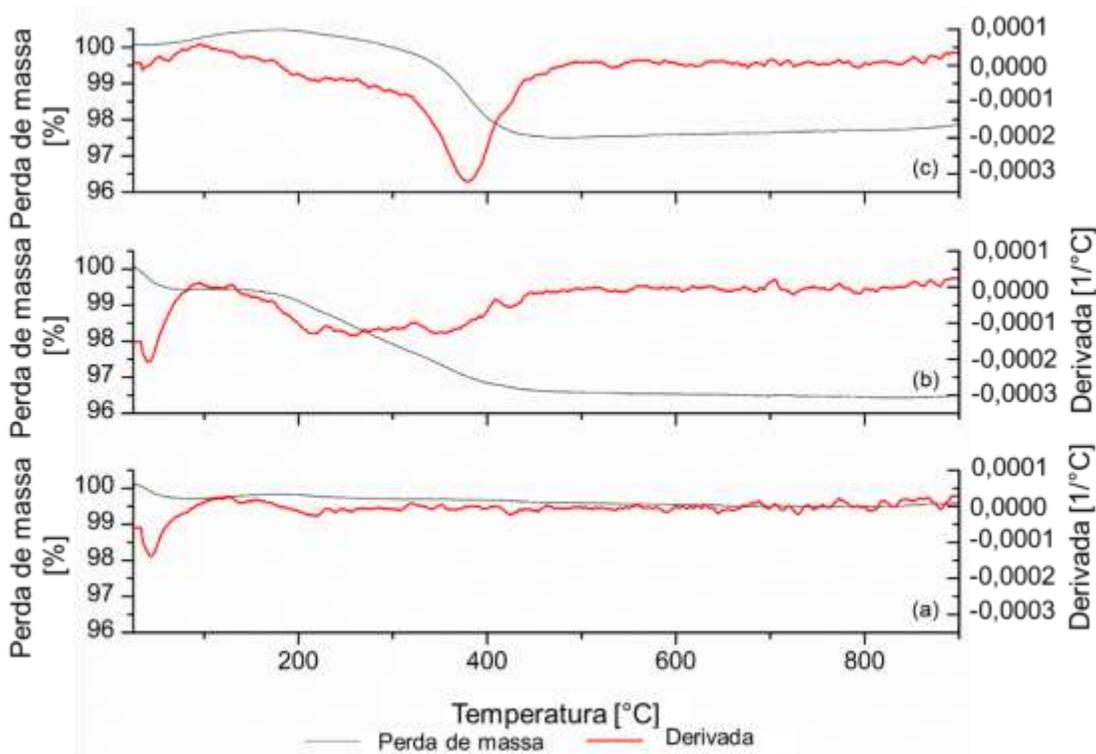


Figura 4.3: Curvas TG/DTG de TiO_2 : (a) antes do uso; (b) entrada do reator, após reações de fotocatalise de tolueno; (c) saída do reator, após reações de fotocatalise de tolueno.

A análise de FT-IR (Figura 4.4) revelou a presença de subprodutos adsorvidos nas amostras de catalisador da entrada do reator e da saída do reator, após a foto-oxidação de tolueno, o que corrobora com os resultados obtidos pela análise TG/DTG (Figura 4.3). Os espectros de FT-IR mostraram um pico em $1384,26 \text{ cm}^{-1}$ presente nas amostras de entrada e de saída do reator, indicando que os compostos formados e adsorvidos provavelmente pertencem aos grupos funcionais aldeído, alceno, álcool e fenol. O espectro da amostra de entrada do reator mostra outro pico em $1695,35 \text{ cm}^{-1}$, indicando que os compostos provavelmente pertencem aos grupos funcionais aldeído, ácido e aromático. Esta identificação foi baseada em dados de referência de FT-IR obtidos do *Chemistry LibreTexts*¹. Esses resultados são

¹ Dados disponíveis em <https://chem.libretexts.org/>

corroborados pelos resultados já apresentados por Binas e colaboradores (2019), os quais indicaram que na primeira etapa da oxidação do tolueno se forma o radical benzila, que é oxidado e transformado em benzaldeído, ácido benzóico e álcool benzílico.

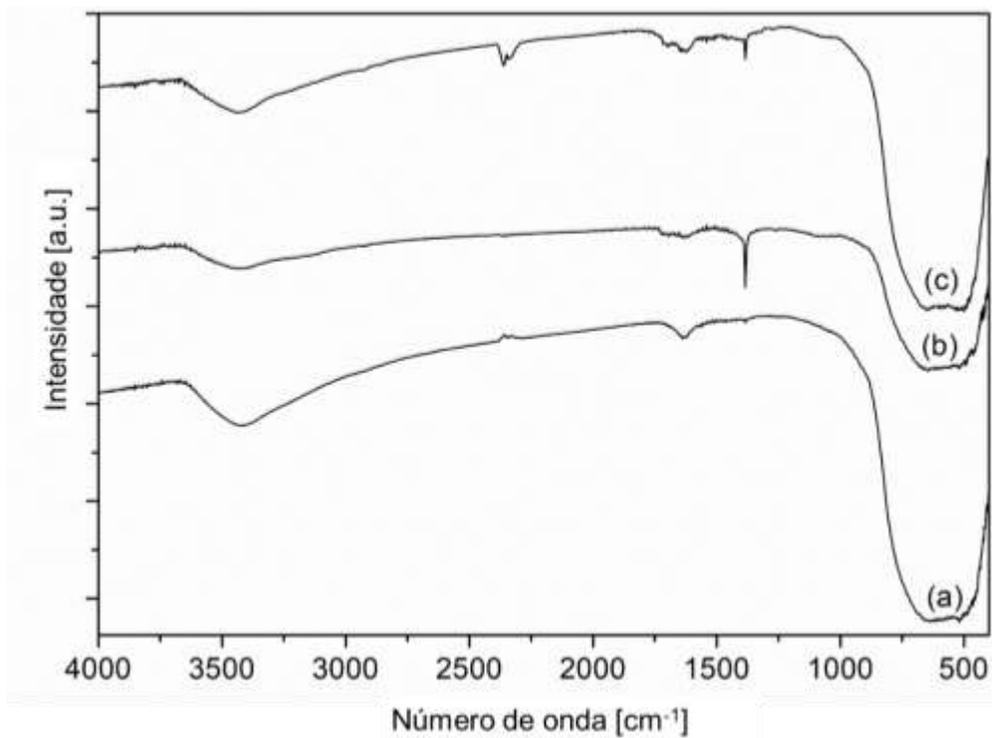


Figura 4.4: Curvas FT-IR para o TiO_2 : (a) antes do uso; (b) entrada do reator, após reações de fotocatalise de tolueno; (c) saída do reator, após reações de fotocatalise de tolueno.

A análise da influência da massa de catalisador por área superficial do tubo de quartzo não foi feita neste trabalho, pois já foi realizada por Doubek (2018), quem observou que o recobrimento feito com uma camada mais fina ($0,85 \text{ g.m}^{-2}$) favoreceu a degradação de n-octano quando comparado ao tubo de quartzo com recobrimento com uma camada mais grossa ($6,37 \text{ g.m}^{-2}$). A autora ressaltou que, nas reações fotocatalíticas, o parâmetro mais importante para ser levado em consideração é a área catalítica irradiada, visto que as reações ocorrem na superfície do catalisador que é diretamente atingida e ativada pelos fótons provenientes da lâmpada UV-C.

4.1.2 Influência das variáveis de processo na degradação de tolueno

A influência da umidade relativa (UR) na degradação do tolueno foi investigada para diferentes concentrações de ozônio. Nesta análise, a concentração de

entrada de tolueno foi mantida a 100 ppmv, em média, o tempo espacial fixo a 123 s (565 mL/min), foram consideradas URs de 26, 51 e 60 %, a concentração de O₃ variou de 2,4 a 5,4 % e a área de recobrimento do tubo de quartzo foi de 70 %. Os resultados estão apresentados na Figura 4.5.

Os resultados indicaram que a UR teve mais influência na concentração de ozônio igual a 2,4 %. Para esta concentração, a degradação do tolueno atingiu 74,8 % na umidade relativa mais baixa (26 %) enquanto na mais alta (60 %) a degradação obtida foi de 58,4 %. Por outro lado, a UR não teve influência significativa para concentração de ozônio igual a 5,4 %. Neste caso, a degradação de tolueno atingiu 99,7 % para todas as UR selecionadas. Uma possível explicação é que para baixas concentrações de ozônio e alta UR há competição na adsorção na superfície do catalisador entre as moléculas de água e, neste caso, provavelmente, as reações de oxidação do COV acontecem majoritariamente na superfície. Por outro lado, quando há alta concentração de ozônio, é possível que as reações de oxidação do COV aconteçam, principalmente, no seio do gás, de modo que a UR não interfere nos resultados alcançados.

Pengyi et al. (2003) verificaram que a UR, variando de 20 a 60 %, afetou levemente a degradação do tolueno (concentração de entrada em torno de 5,2 ppmv) no processo O₃/TiO₂/UV. Rochetto (2012) realizou a degradação de n-octano (100 ppmv) pelo processo TiO₂/UV e verificou que ao manter a UR entre 10 e 90 % não houve variação nos resultados obtidos. Mehrizadeh et al. 2017 concluíram que a degradação do tolueno (concentração de entrada de 900 ppmv) pelo processo ZnFe₂O₄/UV foi influenciada pela UR, variando de 10 a 75 %. Nesse caso, ocorreu maior degradação do tolueno com UR de 75% após 180 min de irradiação. Portanto, sugere-se que a influência da umidade relativa depende de outras condições operacionais, como tipo de COV e sua concentração de entrada, tipo de catalisador e a presença ou ausência de uma fonte diferente de radicais (que não a água).

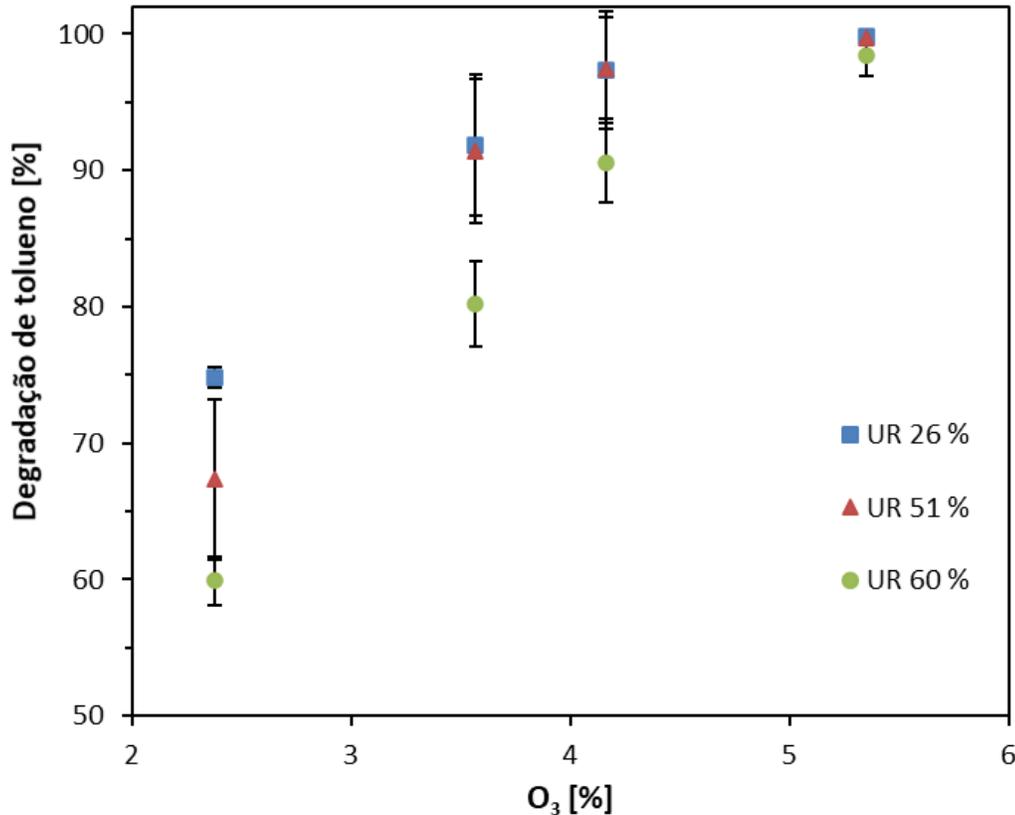


Figura 4.5: Influência da umidade relativa na degradação do tolueno para diferentes concentrações de O₃; C₀ = 100 ppmv, tempo espacial = 123s (565 mL/min). (art. 1)

A influência da área de recobrimento do tubo de quartzo com TiO₂ também foi analisada. Este estudo foi realizado para diferentes concentrações de ozônio e tempo espacial de 123 s (565 mL/min), os resultados estão apresentados na Figura 4.6. Verifica-se a presença de dois picos, nos quais a degradação de tolueno foi superior a 90 %, nos experimentos realizados com concentração de ozônio igual a 3,5 %. Estes picos correspondem aos recobrimentos de 70 % e 90 % da área externa do tubo de quartzo.

O tubo de quartzo com 90 % de recobrimento foi a configuração que apresentou melhores resultados para degradação do tolueno sob diferentes concentrações de ozônio, chegando a 87,4 % para uma concentração de O₃ igual a 2,4 %, e a 99,6 % para concentração de O₃ de 4,2 %. A segunda melhor configuração foi o tubo de quartzo com 70 % da área recoberta; porém, para a concentração de ozônio igual 2,4 %, a degradação alcançada foi de 74,5 %. Por outro lado, à medida que a

concentração de ozônio aumentou, a degradação do tolueno também aumentou e atingiu 97,4 % para uma concentração de 4,2 %.

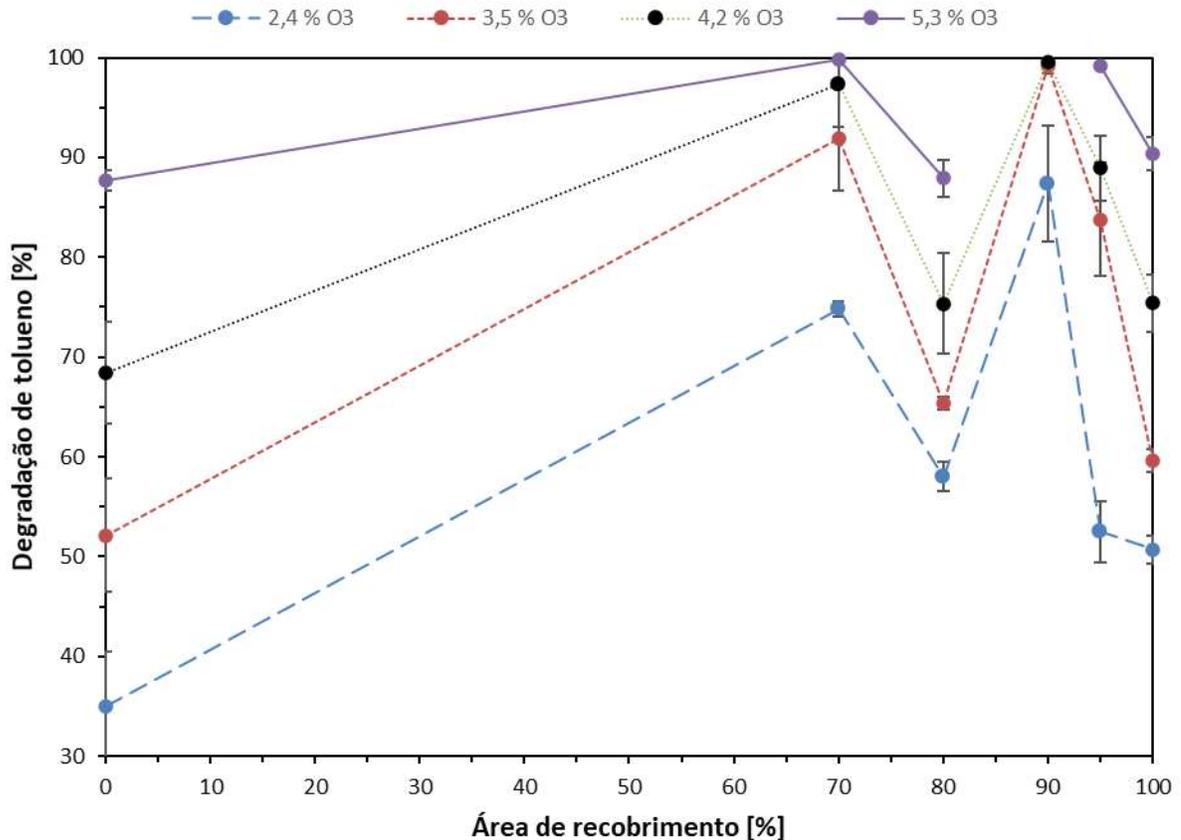


Figura 4.6: Influência da área de recobrimento catalítico e de diferentes concentrações de O₃ na degradação do tolueno; C₀ = 100 ppmv, tempo espacial = 123 s.

Na Figura 4.6, também se verifica que não houve diferença significativa na degradação do tolueno nas configurações em que o tubo de quartzo foi totalmente recoberto (100 %) e o tubo sem recobrimento de TiO₂ (0 %). Esses resultados indicam que quando o TiO₂ é aplicado na parede externa do tubo de quartzo, é necessário deixar faixas sem o catalisador para permitir a passagem completa da radiação UV-C para o seio do gás para produzir radical livre de oxigênio (O•) a partir do ozônio. O vapor de água presente no seio do gás reage com o O• formando radicais hidroxilas (HUANG; YE, 2009). Portanto, pode-se dizer que o mecanismo de decomposição do tolueno por O₃/TiO₂/UV é complexo, visto que inclui reações de tolueno com •OH e O•, além das reações que ocorrem na superfície do catalisador e no seio do gás.

Na Figura 4.6, também se observa que o aumento da concentração de ozônio permitiu aumentar a degradação do tolueno, significando que havia mais radicais disponíveis para reagir com o COV. Uma exceção foi no caso em que a área do tubo de quartzo revestida foi de 90 %. Nesta configuração, a degradação do tolueno foi de, no mínimo, 99,2 % para concentração de ozônio igual ou superior a 3,5 %. Huang e Ye (2009) investigaram um reator de plasma não térmico (NTP) associado à fotocatalise ($O_3/TiO_2/UV$) para degradação de tolueno. Os resultados mostraram que aumentar a concentração de ozônio (formado no reator NTP) melhorou a degradação do COV em questão, apesar de ozônio em excesso não contribuir para a oxidação do tolueno devido à reação de O_3 com os radicais hidroxilas.

A influência do tempo espacial na degradação de tolueno também foi estudada nas diferentes proporções de recobrimento do tubo de quartzo com TiO_2 (de 0 % a 100 %). Para esta análise, tendo como base a Figura 4.6, foram selecionadas duas concentrações de ozônio: 2,4 e 3,5 %, cujos resultados estão na Figura 4.7 (a) e (b), respectivamente. Como esperado, para todos os experimentos, o tempo espacial mais alto, 123 s (565 mL/min), aumentou a degradação do tolueno; isso aconteceu porque o COV teve mais tempo de contato com o catalisador e os radicais. Além disso, a degradação do tolueno foi próxima para os tempos espaciais de 70 s (995 mL/min) e 123 s (565 mL/min) nos experimentos conduzidos com o quartzo 90 % recoberto e 3,5 % de O_3 . Comportamento semelhante foi observado para 70 e 100 % do quartzo recoberto.

Rochetto (2012) estudou a degradação de diferentes COVs por TiO_2/UV em função do tempo espacial. Para o n-octano, a degradação foi de 90 % em um tempo espacial de 15 s. Marchiori e colaboradores (2019) verificaram que a fotodegradação do ciclohexano por TiO_2/UV foi de 80,5 % em um tempo espacial igual a 48,8 s, enquanto a degradação desse COV foi de apenas 26,5 % em um tempo espacial de 13,1 s. Fujimoto e colaboradores (2017) observaram que a degradação de n-hexano utilizando TiO_2-Pd/UV foi de cerca de 95 % no tempo espacial de 43 s e 90 % no tempo espacial de 27 s.

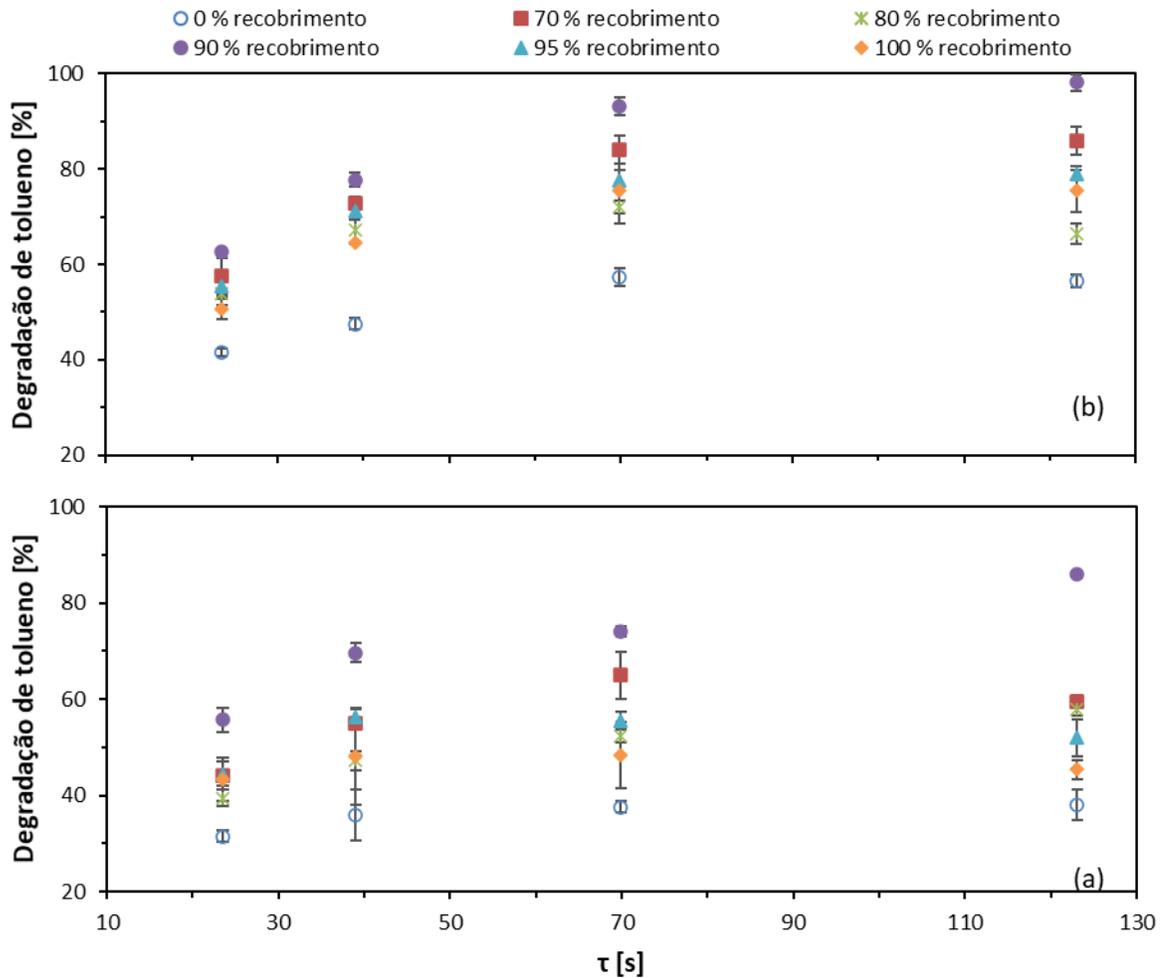


Figura 4.7: Influência do tempo espacial na degradação do tolueno (100 ppmv) para duas concentrações diferentes de ozônio: a) 2,4 % de O₃; b) 3,5 % de O₃.

4.1.3 Degradação de etilbenzeno e xileno

A degradação de etilbenzeno e xileno também foi verificada (Figura 4.8) para a melhor configuração do reator (90 % de recobrimento) e para duas concentrações de ozônio (2,4 e 3,5 %) em função do tempo espacial e comparada à degradação de tolueno. Dos três compostos analisados, o tolueno foi o que atingiu maior degradação (93,2 %) com concentração de ozônio de 3,5 %, seguido do xileno, que apresentou degradação de 87,2 % para a mesma condição. Considerando o tempo espacial de 123 s (565 mL/min), o pior cenário foi a degradação do etilbenzeno (57,8 %) para 2,4 % de ozônio. Esses resultados podem indicar que a depender do tipo de COV mais difícil é sua degradação, provavelmente depende de como a molécula interage com o sítio ativo

do catalisador, o que pode estar relacionado ao efeito estérico. Mahmood e colaboradores (2021) estudaram a fotocatalise heterogênea com $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$ para a degradação de uma mistura de COVs contendo benzeno, p-xileno e tolueno (60 ppm, 20 mL/min) e verificaram que, após 140 minutos, a degradação obtida foi de 82 % para tolueno, 42 % para p-xileno e 4 % para benzeno. A variação na degradação alcançada para cada COV já era esperada devido à diferença na estrutura molecular, que demonstraria uma afinidade única com a superfície de TiO_2 . Os autores identificaram que o tolueno apresentou uma forte afinidade superficial, apresentando uma energia de adsorção igual a 0,410 eV, enquanto os valores encontrados para p-xileno e benzeno foram, respectivamente, 0,362 eV e 0,212 eV. Portanto, mais estudos devem ser desenvolvidos para entender a influência do tipo da molécula em sua fotodegradação e a influência da mistura de COVs, uma vez que é mais complexo e pode ser afetado pela cinética de adsorção (STUCCHI *et al.*, 2018).

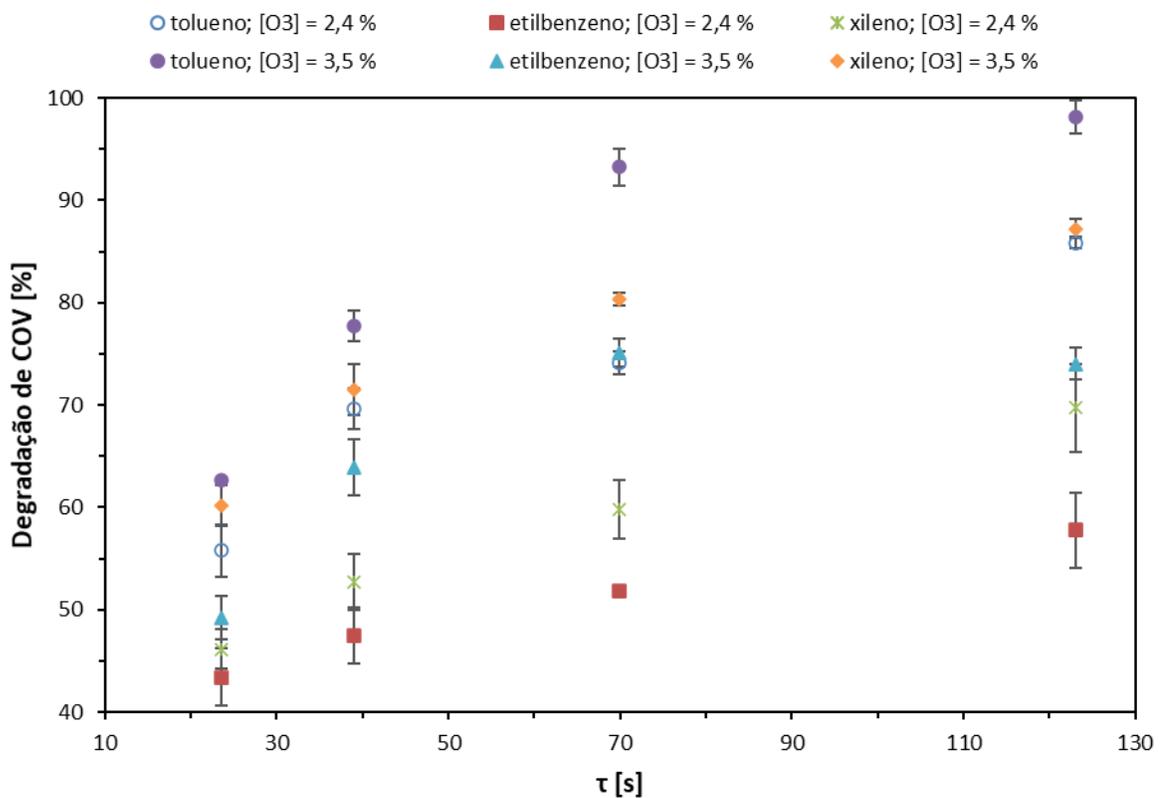


Figura 4.8: Degradação de COV em função do tempo espacial; tubo de quartzo 90% revestido com TiO_2 .

4.1.4 Determinação da vida útil do catalisador (*time-on-stream* do tolueno)

A desativação do catalisador durante os experimentos não foi observada, uma vez que os dados se reproduziram bem em todas as condições operacionais testadas. No entanto, as análises de caracterização demonstraram a presença de compostos orgânicos, com alta massa molar, adsorvidos na superfície do catalisador, além disso observou-se uma mudança na sua coloração, podendo indicar o início da desativação do TiO_2 . Diante disto, se fez necessário conhecer a estabilidade do TiO_2 , especialmente se for de interesse aumentar a escala do reator para possíveis aplicações no tratamento de efluentes gasosos industriais ou purificação do ar interno. Para este propósito, um experimento *time-on-stream* (TOS) (Figura 4.9) foi realizado usando a melhor configuração de reator e condição operacional: 90 % de recobrimento do tubo de quartzo com TiO_2 , tempo espacial de 70 s (995 mL/min), 3,5 % de ozônio e 100 ppmv de concentração de entrada de tolueno.

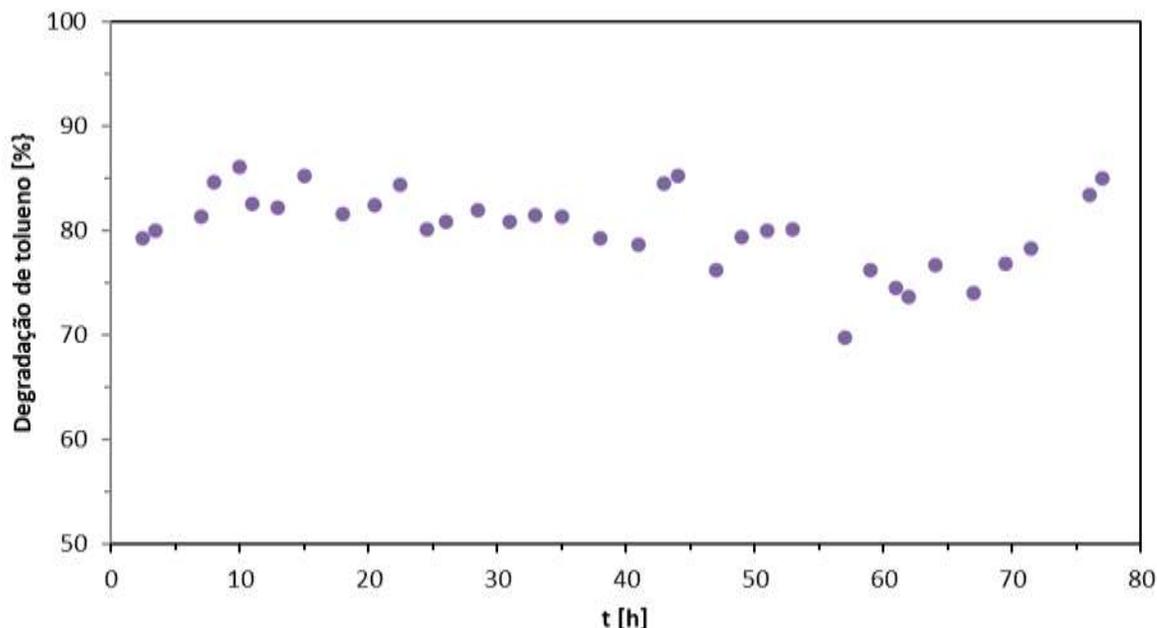


Figura 4.9: *Time-on-stream* da degradação do tolueno; tubo de quartzo 90% recoberto com TiO_2 , concentração de 2,4 % de O_3 ; tempo espacial = 70 s

A degradação de tolueno apresentou algumas variações durante as 77 h de experimento. A maior degradação alcançada foi de 86 % em 10 h e a menor foi de 76,3 % em 57 h. Esses resultados indicaram que a presença de ozônio na degradação dos

compostos aromáticos evita a desativação precoce do TiO_2 e torna o processo de fotocatalise mais estável. No entanto, as análises do catalisador (TGA e FT-IR) indicaram a presença de compostos orgânicos na superfície do catalisador, os quais são subprodutos formados durante a fotodegradação do tolueno e que podem ter levado à alteração na cor do TiO_2 , de branco para amarelo claro na região de saída dos gases do fotorreator; o TiO_2 presente na região de entrada do reator não mudou de cor. Isso é explicado pelo fato de que, provavelmente, a maior parte do ozônio era consumida na região de entrada do reator. A desativação do TiO_2 já foi observada por outros autores (BOULAMANTI; KOROLOGOS; PHILIPPOPOULOS, 2008; EINAGA; FUTAMURA; IBUSUKI, 2002; MOULIS; KRÝSA, 2013; ROCHETTO; TOMAZ, 2015) e é explicada pela adsorção de subprodutos das reações na superfície do TiO_2 (ZHONG, Lexuan; HAGHIGHAT, 2015). Apesar deste estudo ter identificado o início da adsorção de subprodutos, não foi o suficiente para causar a desativação completa do catalisador, pois após 77 h de operação contínua a degradação do tolueno ainda era superior a 85%.

4.1.5 Ajuste de modelo matemático para equação da taxa

Os dados obtidos nos experimentos utilizando o reator de fotocatalise heterogênea assistida por O_3 ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$) foram ajustados a modelos matemáticos que tiveram como base os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem. Para isto, assumiu-se a hipótese de que a(s) reação(ões) é(são) irreversível(is) e foram utilizadas a Equação (3.17) e Equação (3.20), respectivamente. Além disso, foram considerados os dados obtidos experimentalmente para a variação do tempo espacial de 23,5 s (2956 mL/min) a 69,9 s (995 mL/min). As constantes da taxa da reação (k_A e k'_A) foram obtidas graficamente a partir da linearização dos dados para cada modelo cinético considerado nesta análise. Cabe ressaltar que esta análise não se deu em regime cinético, uma vez que não se teve controle sobre a transferência de massa, nem sobre a incidência de fótons, além de haver múltiplas reações acontecendo simultaneamente e os seus mecanismos não são conhecidos. Os gráficos obtidos para os ajustes matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens estão representados na Figura 4.10 e Figura 4.11, respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta a equação da reta obtida para o modelo matemático de pseudo-primeira ordem, sendo que a constante aparente da taxa, de reação ($k_{A,aparente}$) é representada pelo coeficiente angular da reta e, portanto, tem valor igual a $0,0587 \text{ s}^{-1}$. Observa-se também que o coeficiente de correlação (R^2) é igual a 0,9976, indicando que este ajuste é adequado. Já a Figura 4.11 apresenta a equação da reta obtida para o modelo matemático de pseudo-segunda ordem, de forma que a constante aparente da taxa de reação ($k'_{A,aparente}$) também é indicada pelo coeficiente angular da reta, tendo, portanto, valor igual a $0,0091 \text{ ppmv/s}$ e tendo o coeficiente de correlação de 0,9368. Desta forma, é possível dizer que, aparentemente, os dados obtidos nos experimentos ajustam-se melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, o que pode indicar, provavelmente, as reações acontecem em regime misto ou de transporte, devido à transferência de massa

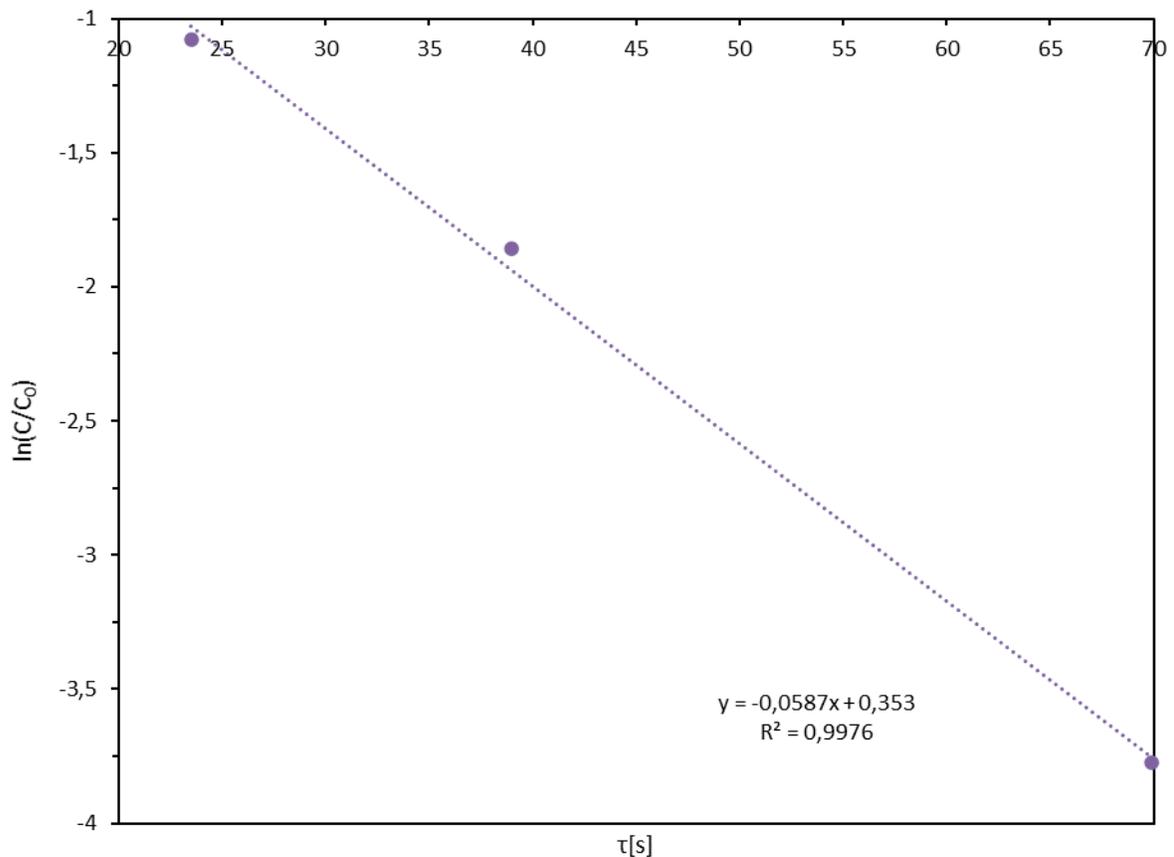


Figura 4.10: Ajuste de dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Cabe ressaltar que os dados experimentais apenas se ajustaram ao modelo de pseudo-primeira ordem, não significando que a reação, de fato, ocorreu segundo este modelo, uma vez que várias hipóteses foram consideradas e não representam fielmente a realidade, em função da complexidade das reações fotoquímicas que ocorrem no reator. Salienta-se que, no reator estudado, as reações acontecem no seio do gás e na superfície do catalisador. Além disso, ainda não se conhece qual mecanismo de reação de superfície acontece neste tipo de processo. Determinar o modelo cinético para reações de fotocatalise heterogênea requer estudo específico, o que não foi o foco do presente trabalho.

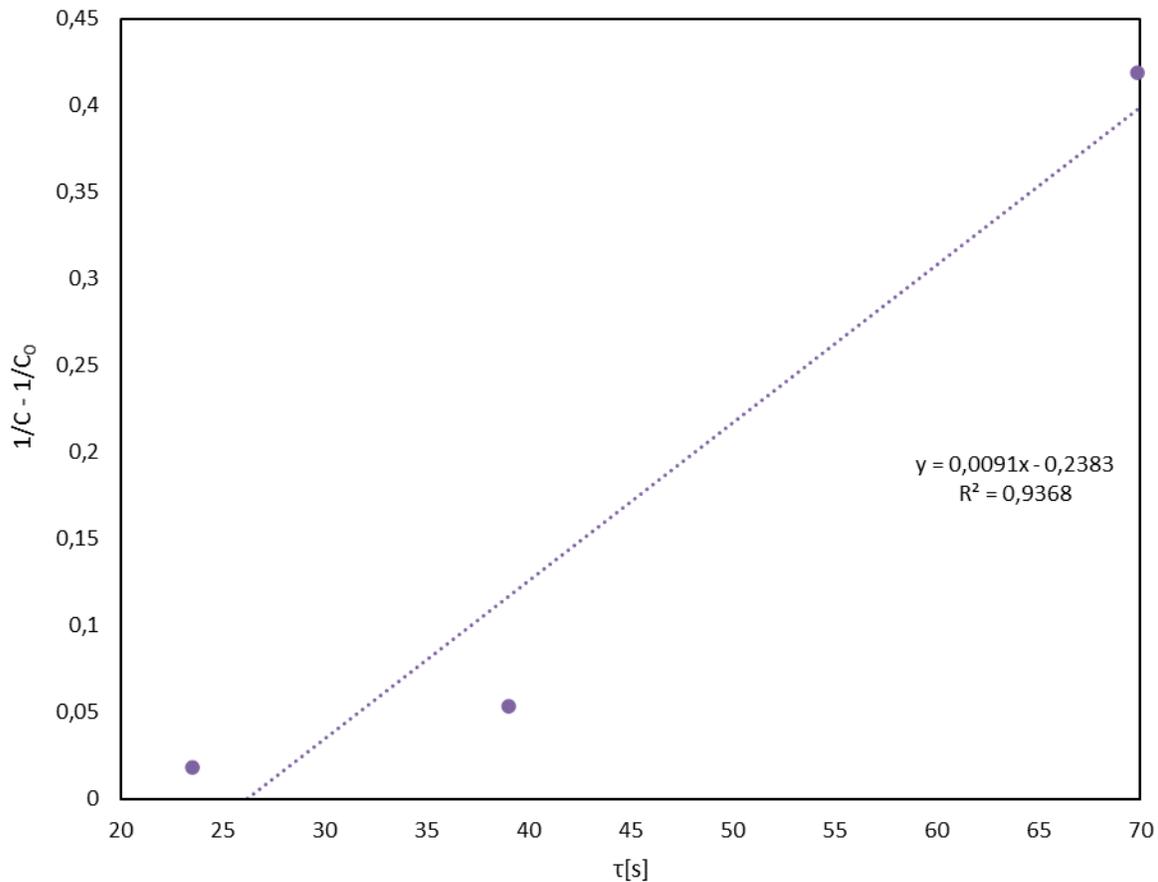


Figura 4.11: Ajuste de dos experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

4.2 Fotocatálise heterogênea assistida por ozônio (TiO₂/O₃/UV): análise ao longo do comprimento do reator

Nesta sessão estão apresentados os resultados obtidos para degradação de tolueno pelo processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio (TiO₂/O₃/UV – recobrimento de 90 %) em um reator com múltiplas tomadas de amostras ou múltiplas entradas de ozônio, a depender do experimento. Nesta etapa do estudo, foi analisado o perfil de degradação do tolueno e de consumo de ozônio ao longo do comprimento do reator. Também foi avaliada a influência da concentração de ozônio e/ou uma entrada adicional do oxidante na degradação de tolueno e no perfil de degradação. Além disso, a taxa de reação também foi analisada. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

4.2.1 Perfil de degradação de tolueno

A degradação do tolueno foi analisada ao longo do comprimento do fotoreator. Para tanto, na primeira etapa, os experimentos foram conduzidos sem catalisador na presença de ozônio, cuja concentração foi fixada em 78,2 mg/L (4,0 %) e foram selecionadas duas vazões totais, 565 mL/min (123 s) e 1425 mL/min (48,8 s); essas condições foram denominadas configurações A e B (Figura 4.12a), respectivamente. Em seguida, os experimentos ocorreram nas mesmas condições do anterior, porém, na presença do catalisador (90 % de recobrimento do tubo de quartzo); e, estes foram denominadas configurações C e D, respectivamente (Figura 4.12b).

Os resultados obtidos para o reator O₃/UV (configurações A e B), são apresentados na Figura 4.12a. Para a configuração A (565 mL/min – 123 s), a degradação do tolueno foi de 57,1 % e 84,4 % nos comprimentos de 80 mm e 720 mm, respectivamente. Para a configuração B (1425 mL/min – 48,8 s), a degradação do tolueno foi de 48 % nos primeiros 80 mm de comprimento do reator e a degradação máxima foi de 78,7 % no comprimento de 720 mm. Assim, a degradação do tolueno aumentou ao longo comprimento do reator para ambas as vazões estudadas, o que significa que todo o volume do reator foi aproveitado. Também é possível notar que a degradação foi maior a 565 mL/min (123 s) que a 1425 mL/min (48,8 s), como era esperado. Comparando esses resultados com os resultados obtidos ao se utilizar o reator fotocatalítico TiO₂/O₃/UV (Figura 4.12b), observa-se comportamento semelhante. No entanto, a presença do catalisador aumentou a degradação do tolueno, como esperado e já discutido no item 4.1.2. Para a configuração C (565 mL/min – 123 s), a degradação de COV foi de 83,2 % e 92,6 % para comprimentos de 80 mm e 720 mm, respectivamente. Para a configuração D (1425 mL/min – 48,8 s), a degradação foi de 63,9 % e 85,4 % para os mesmos comprimentos. Por outro lado, a degradação do tolueno atingiu 90,5 % no comprimento de 900 mm para ambas as vazões; isso significa que a reação de oxidação pode ser conduzida com vazão mais alta quando TiO₂ é empregado. Observa-se também que, a 565 mL/min (123 s), a degradação do tolueno aumentou até 320 mm atingindo 89,2 %; para comprimentos maiores, a degradação obtida foi próxima a este valor. No entanto, em 1425 mL/min (48,8 s), a degradação de COV aumentou ao longo do comprimento do reator, não se observando

um platô. Portanto, as reações aconteceram em todo o volume do reator para a vazão mais alta estudada (configuração D – 1425 mL/min), enquanto na vazão mais baixa (configuração C – 565 mL/min) o reator estava superdimensionado, na presença de TiO_2 . Além disso, observa-se que não há diferença significativa entre os resultados (na saída do reator) obtidos na configuração A, sem catalisador, e na configuração C, com catalisador. No entanto, se a degradação do tolueno for conduzida no processo $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$, o reator pode ser menor do que o reator usado no processo O_3/UV para obter resultados semelhantes ou pode ser possível operar o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ com vazão mais alta, como mostrado pela configuração D.

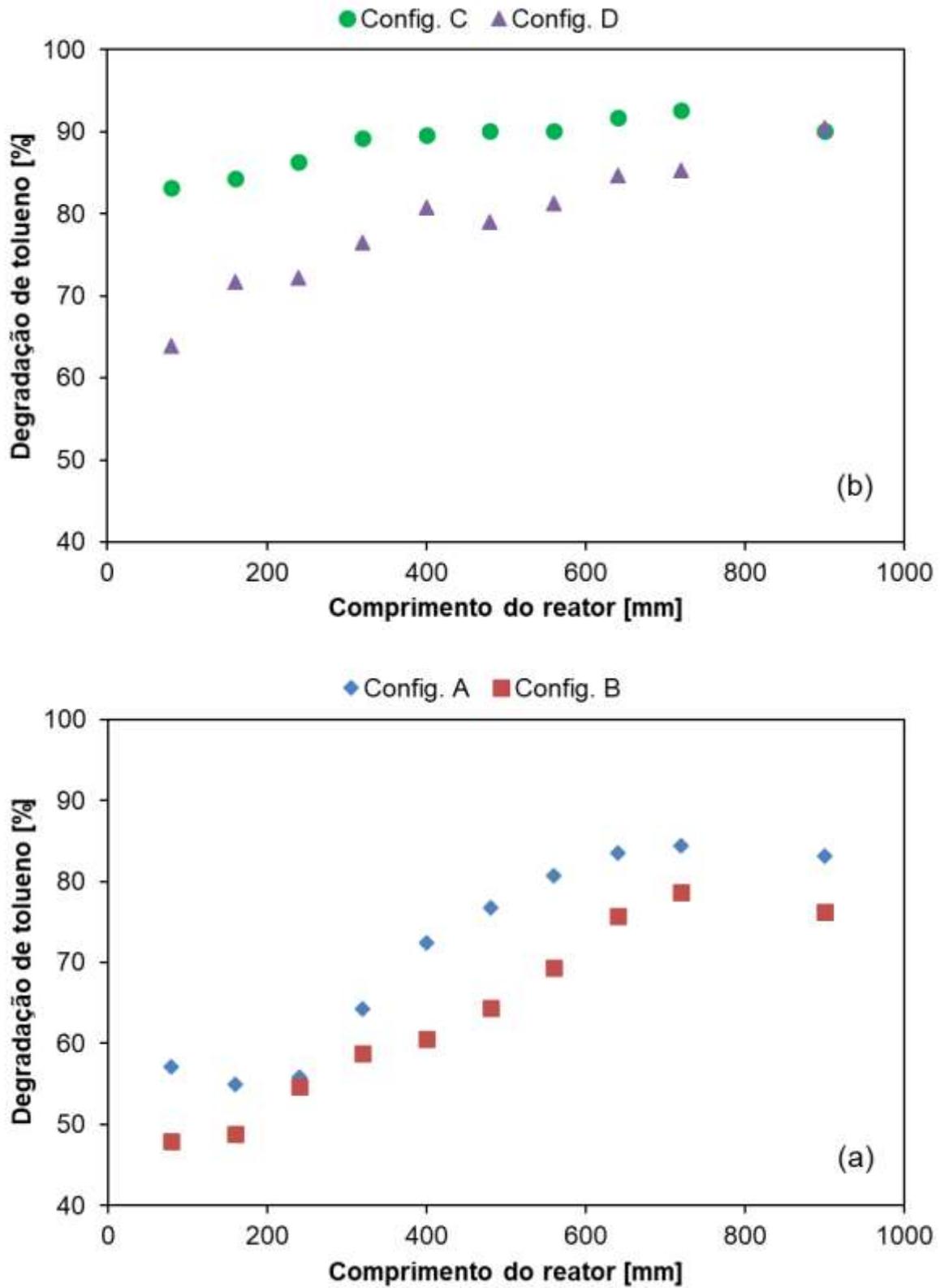


Figura 4.12: Degradação do tolueno ao longo do comprimento do reator tubular para duas vazões totais: (a) O_3/UV e (b) $TiO_2/O_3/UV$

4.2.2 Influência de entradas adicionais de ozônio no reator

Com base nos resultados anteriores, testes experimentais foram realizados para diferentes concentrações de ozônio, com uma ou duas entradas do oxidante (Figura 4.13), na presença do catalisador e 1425 mL/min (48,8 s) de vazão total para obter maior degradação do tolueno nesta condição. As concentrações de ozônio estudadas para uma entrada de O₃ (30 mm) foram 69,0 mg/L (3,5 %, configuração E), 78,2 mg/L (4,0 %, configuração D) e 96,6 mg/L (5,0 %, configuração F). Esta última concentração foi utilizada para outras duas configurações de alimentação de O₃: uma entrada em 30 mm e outra em 240 mm (configuração G); uma entrada em 30 mm e outra em 400 mm (configuração H). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.13.

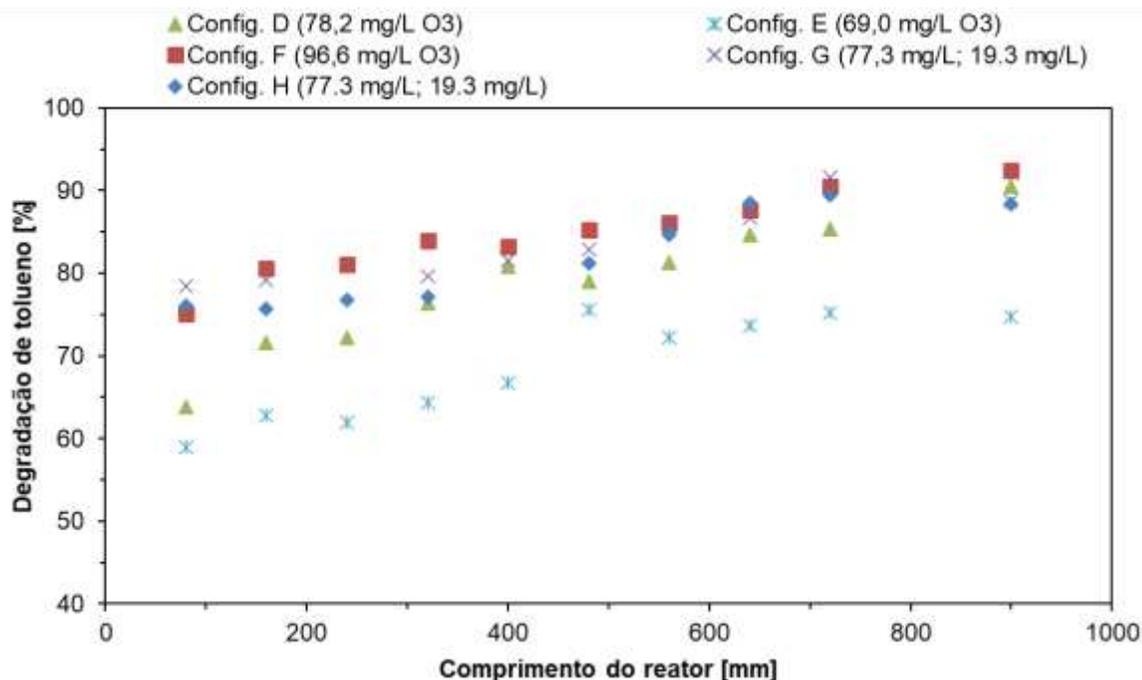


Figura 4.13: Degradação de tolueno TiO₂/O₃/UV ao longo do comprimento do reator tubular para diferentes posições e concentrações de entrada de O₃ (tempo espacial de 48,8 s – 1425 mL/min).

A degradação máxima de COV alcançada na concentração de O₃ igual a 69,0 mg/L (3,5 %, configuração E) foi de 75,2 % (720 mm); a 78,2 mg/L (4,0 %, configuração D), a degradação do tolueno foi de 88,8 % (900 mm) e a 96,6 mg/L de ozônio (5,0 %, configuração F), foi de 92,4 % (900 mm). Nota-se que maior degradação do tolueno foi alcançada na configuração com maior concentração de O₃, o que

também foi verificado em pesquisas anteriores (MARCHIORI *et al.*, 2019; YU; LEE, 2007) e no item 4.1.2 do presente trabalho. Em seguida, considerando a hipótese de que uma segunda alimentação de O₃ poderia contribuir para aumentar a degradação total do tolueno, as configurações G e H foram realizadas com duas entradas de O₃: 77,3 mg/L e 19,3 mg/L, portanto a mesma vazão total de O₃ que a configuração F. A diferença entre as configurações G e H é a posição da segunda adição de ozônio no fotorreator: 240 mm e 400 mm, respectivamente. Os resultados da degradação do tolueno também são apresentados na Figura 4.13. Nota-se que não há diferença significativa na degradação obtida entre as configurações F, G e H; no comprimento de 720 mm, a degradação do tolueno foi de 90,6; 91,6 e 89,5 %, respectivamente. Portanto, os resultados sugerem que a degradação do tolueno aumenta com o incremento de ozônio e, a adição de ozônio em diferentes posições no comprimento do reator não contribui para aumentar a degradação de COV. Isso pode ser explicado pela rápida oxidação do tolueno e consumo de ozônio na primeira parte do reator; o que pode ser observado na Figura 4.13, a maior degradação ocorreu nos primeiros 80 mm. Outra hipótese é o fato de nos primeiros 80 mm do fotorreator haver formação de compostos intermediários, que provavelmente não reagem na mesma proporção com o O₃ quanto o tolueno. Assim, os compostos intermediários podem ser a razão para a segunda alimentação de O₃ não ter contribuído para aumentar a degradação de COV. Porém, para se confirmar esta hipótese, estudos futuros se fazem necessários.

Apesar do tolueno ser um composto aromático que causa a desativação do TiO₂ (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015), isso não foi observado nesta etapa de estudo, provavelmente devido à presença de ozônio (RIBEIRO; TOMAZ, 2020; MARCHIORI *et al.*, 2019). Este composto é uma fonte adicional de radicais (além da água), disponíveis para reagir com o tolueno. Embora a segunda entrada de O₃ não contribua para aumentar a degradação do tolueno, ela pode proteger o catalisador contra a desativação, o que pode ser estudado futuramente.

4.2.3 Perfil de consumo de tolueno e de ozônio

Para elucidar as hipóteses apresentadas anteriormente, a concentração de ozônio foi medida ao longo do comprimento do reator para a condição que resultou em

maior degradação do tolueno (configuração F, com 5 % de ozônio e tempo espacial de 48,8 s), que é mostrada na Figura 4.14. Observa-se que o ozônio é consumido quase totalmente entre o ponto de sua alimentação (30 mm) e o primeiro ponto de análise (80 mm), ou seja, em um trecho correspondente a apenas 50 mm do comprimento do reator. Além disso, nesse mesmo volume do reator, a degradação do tolueno atingiu 75,1 %, o que significa que o COV reagiu principalmente neste intervalo, quando comparado à degradação obtida na saída do reator (92,4 %). Além disso, a Figura 4.14 mostra que o ozônio é quase completamente consumido até 200 mm do reator enquanto a degradação do tolueno, neste ponto, atingiu 80 %. Isso provavelmente ocorreu porque o O_3 quando em contato com a radiação UV-C torna-se O_2 e radicais livres de oxigênio, responsáveis por desencadear a reação de degradação do tolueno, no seio do gás. Diante disso, pode-se inferir que nos primeiros 80 mm do comprimento do reator a degradação do tolueno ocorre principalmente devido ao sinergismo entre as reações O_3/UV , TiO_2/O_3 e, $O_3/TiO_2/UV$ (HUANG; LI, 2011; YU; LEE, 2007). Enquanto no restante do reator a participação dessas reações é menor devido à concentração de ozônio ser quase nula e, provavelmente, a degradação do tolueno é devido à fotocatalise (TiO_2/UV), ou seja, na superfície do catalisador e em presença de radicais hidroxilas.

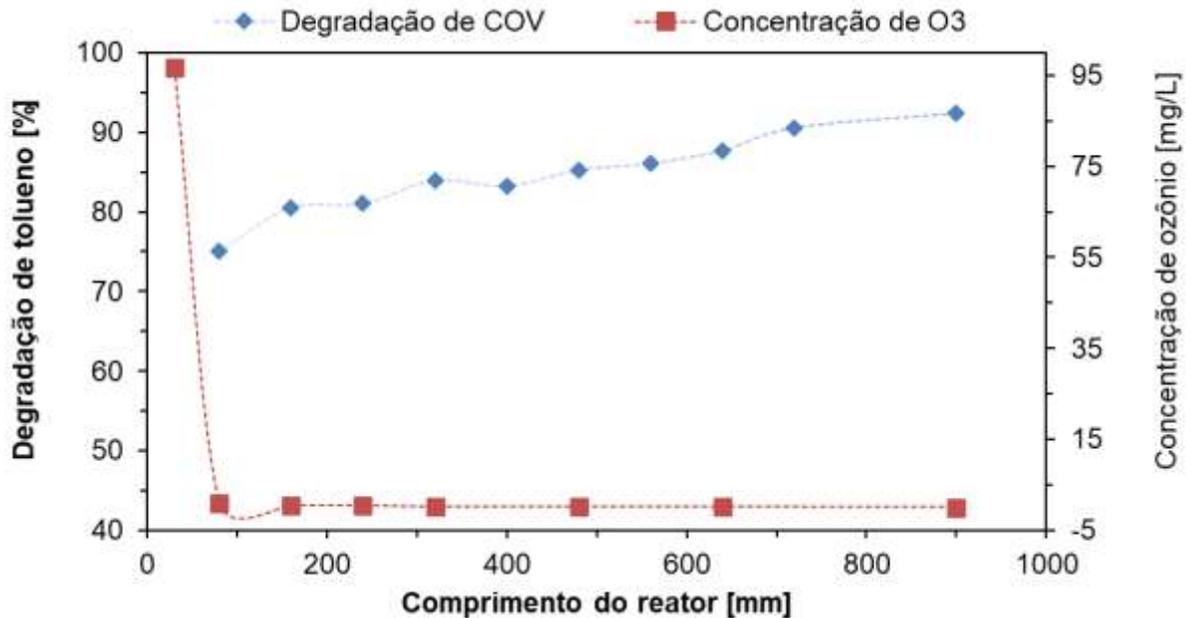


Figura 4.14: Degradação de tolueno utilizando o fotorreator $O_3/TiO_2/UV$ em comparação com a concentração de ozônio ao longo do comprimento do reator tubular. Condições: [tolueno] = 100 ppm; $[O_3]$ = 96,6 mg/L; Revestimento de TiO_2 : 90%; vazão total: 1425 mL/min (48,8 s).

4.2.4 Análise da taxa de reação

Para complementar os resultados apresentados no item 4.2.3, a taxa de reação ($-r_A$) foi calculada pela Equação (3.13), considerando-se o modelo de pseudo-primeira ordem com constante da taxa de reação igual a $0,0587\text{ s}^{-1}$. Além disso, considerou-se a concentração de tolueno ao longo do comprimento do reator para a condição que apresentou a maior degradação do COV (configuração F), cujos resultados são mostrados na bFigura 4.15. É possível verificar que a taxa de reação é maior perto da entrada do reator e diminui à medida que se aproxima da sua saída. Esse fato contribui para corroborar os resultados obtidos para o perfil de degradação do consumo de tolueno e ozônio. Também indica que o processo de reação predominante próximo à saída do reator é provavelmente a fotocatalise (TiO_2/UV) e pode haver uma limitação neste processo devido à transferência de massa. No entanto, para se confirmar esta hipótese uma pesquisa mais aprofundada se faz necessária.

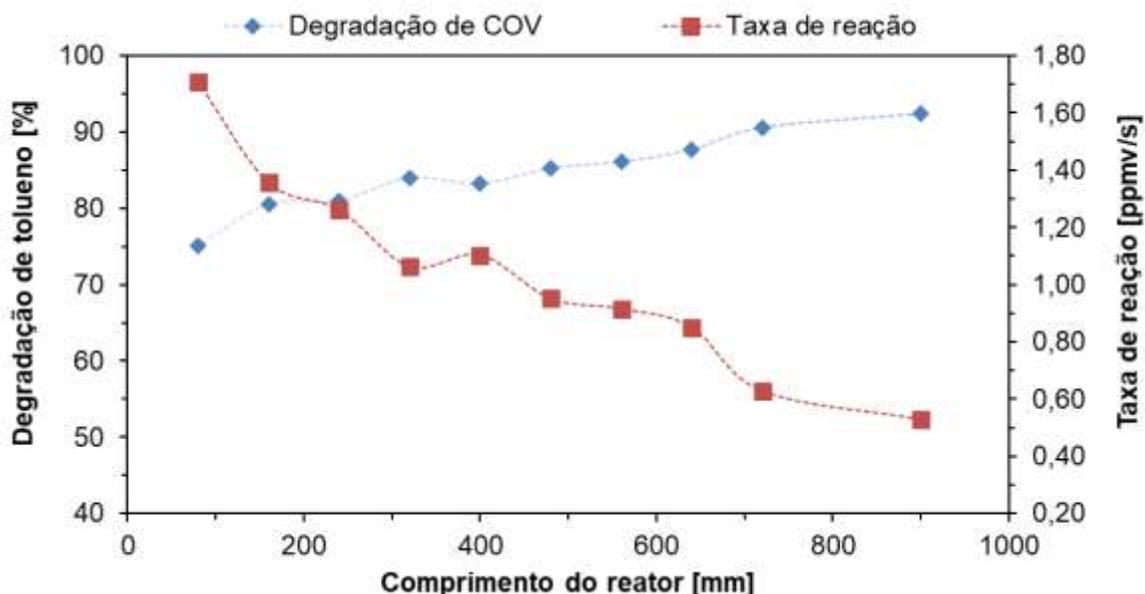


Figura 4.15: Degradação de tolueno utilizando-se o fotorreator $O_3/TiO_2/UV$ em comparação com a taxa de reação ao longo do comprimento do reator tubular. Condições: [tolueno] = 100 ppm; $[O_3]$ = 96,6 mg/L (5 %); Revestimento de TiO_2 : 90%; vazão total: 1425 mL/min (48,8 s).

4.3 Ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$)

Nesta sessão, estão apresentados os resultados obtidos para degradação de tolueno pelo processo de ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/UV + TiO_2/O_3/UV$). Nesta etapa do estudo, foi analisada a influência da concentração de ozônio, concentração de entrada de tolueno e vazão total. Esta análise também foi feita para dois reatores de ozonização fotolítica em série ($O_3/UV + O_3/UV$). Para isso, um planejamento experimental foi realizado. Além disso, foram estudadas as degradações de etilbenzeno e xileno para algumas condições experimentais e comparadas ao resultado obtido para o tolueno. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

4.3.1 Influência da concentração de ozônio

A fim de se verificar o aumento na degradação de tolueno pelo processo proposto ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$), objeto do pedido de adição de patente (BR 13 2020

026467 1), a degradação do COV foi obtida comparando quatro processos oxidativos avançados: O_3/UV , $O_3/TiO_2/UV$, $O_3/UV + O_3/UV$ e $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$. Para isso, a vazão total foi de 1.738 mL/min, a concentração de COV na entrada foi de 100 ppmv (em média) e a concentração de ozônio variou de 0 a 7 % para todos os processos. É importante ressaltar que foi considerada a concentração total de ozônio para os processos com dois reatores ($O_3/UV + O_3/UV$ e $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$) e a área externa do tubo de quartzo foi 90 % recoberta com TiO_2 , para os processos com catalisador ($O_3/TiO_2/UV$ e $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$). Os resultados estão apresentados na Figura 4.16.

Observou-se que na ausência de ozônio a degradação máxima do tolueno foi de 6,7 % para a configuração com oxidação parcial seguida de fotocatalise heterogênea ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$); para as demais configurações, a degradação é ainda menor quando não há adição de ozônio. Verificou-se também que a degradação do tolueno foi maior para os experimentos realizados com os reatores combinados, em qualquer concentração de ozônio. A degradação máxima do tolueno foi de 97,0 %, resultado obtido com concentração de ozônio igual a 7 % na configuração $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$; na mesma concentração de O_3 , a degradação foi de 85,8 % para a configuração $O_3/UV + O_3/UV$; enquanto a degradação máxima alcançada, utilizando apenas o reator de ozonização fotolítica (O_3/UV), foi de 54,2 % e, quando utilizado apenas o reator de fotocatalise assistida por ozônio ($O_3/TiO_2/UV$), foi igual a 60,6 %, ambos com concentração do oxidante igual a 7 %. Portanto, o uso de dois reatores em série contribuiu para aumentar a degradação do tolueno. Logo, pode-se inferir que a etapa de ozonização fotolítica oxidou parcialmente o tolueno, transformando-o em compostos intermediários mais simples ou mais facilmente oxidáveis; podendo ter ocorrido o rompimento do anel aromático, assim as reações que se seguiram no segundo reator (O_3/UV ou $O_3/TiO_2/UV$) foram favorecidas. Alguns autores identificaram a formação de compostos intermediários durante a degradação do tolueno pelo processo O_3/UV ; os compostos formados foram benzaldeído, ácido benzóico (FUJIMOTO, 2019; HUANG; LI, 2011), ácido fórmico, ácido acético, álcool benzílico (HUANG; LI, 2011), acetato de fenil e decanol (FUJIMOTO, 2019).

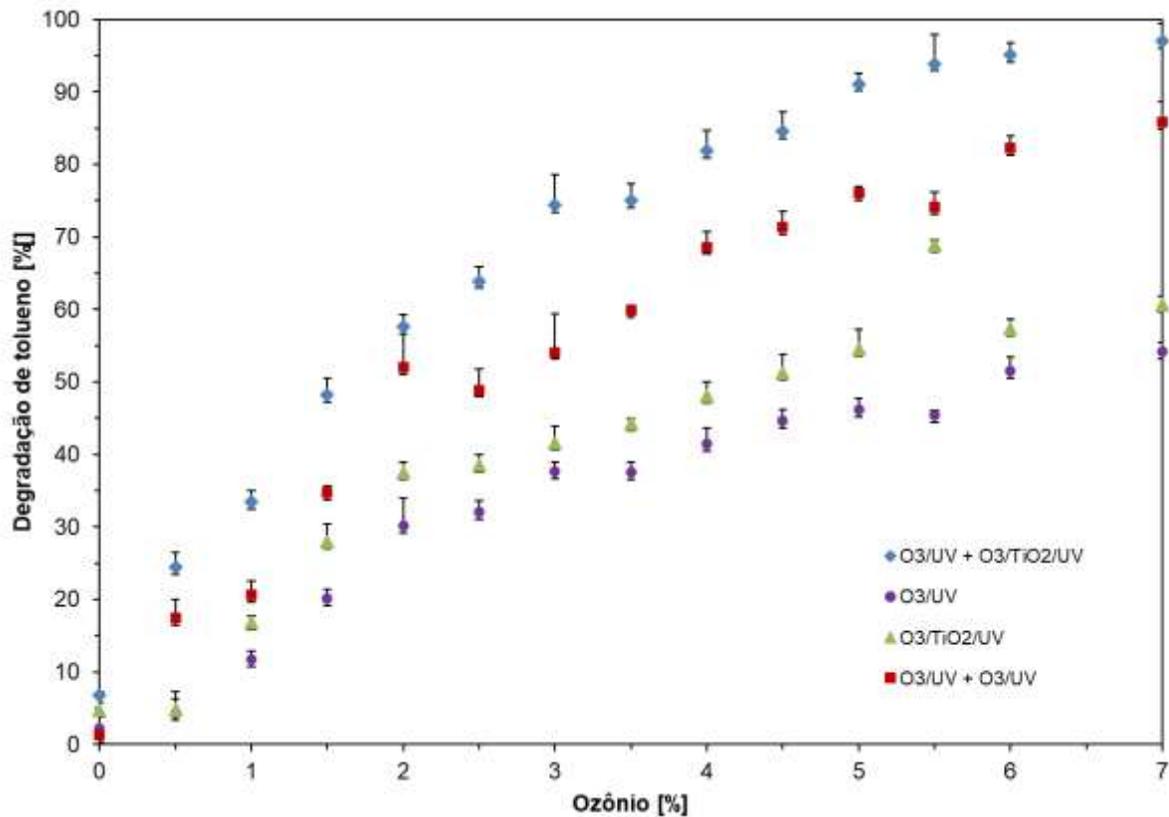


Figura 4.16: Comparação de diferentes POAs para degradação de tolueno com concentração de entrada de O_3 variando de 0 a 7 %; condição operacional: $C_0 = 100$ ppmv e vazão total = 1738 mL/min.

4.3.2 Planejamento experimental

Com base nos resultados apresentados, foi realizado um planejamento experimental para entender a significância das variáveis nos processos com reatores em série. Os resultados são apresentados no gráfico de Pareto (Figura 4.17) e na Tabela 4.1. A Figura 4.17 mostrou que todas as variáveis do processo tiveram influência na degradação do tolueno. No entanto, a mais importante foi a concentração inicial do COV, tanto na configuração $O_3/UV + O_3/UV$ quanto $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$. A degradação do tolueno diminuiu quando sua concentração de entrada estava mais alta (150 ppmv). Comparando os experimentos 1 e 2 (apresentados na Tabela 4.1) ambas nas mesmas condições experimentais, exceto pela concentração de entrada de tolueno, notou-se que a degradação do COV reduziu de 78,2 para 51,9 % devido ao aumento da concentração de entrada. A redução da degradação do tolueno foi mais expressiva na presença de TiO_2 ; comparando resultados obtidos nos experimentos 9 e 10, a

degradação de COV diminuiu de 94,7 para 48,8 %. Provavelmente, isso pode ser explicado pela redução da proporção entre os radicais hidroxila e oxigênio e as moléculas de tolueno, uma vez que a concentração de ozônio foi a mesma (3 %). Além disso, os compostos intermediários podem ter sido adsorvidos na superfície do TiO_2 , reduzindo os sítios ativos disponíveis para as reações (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017).

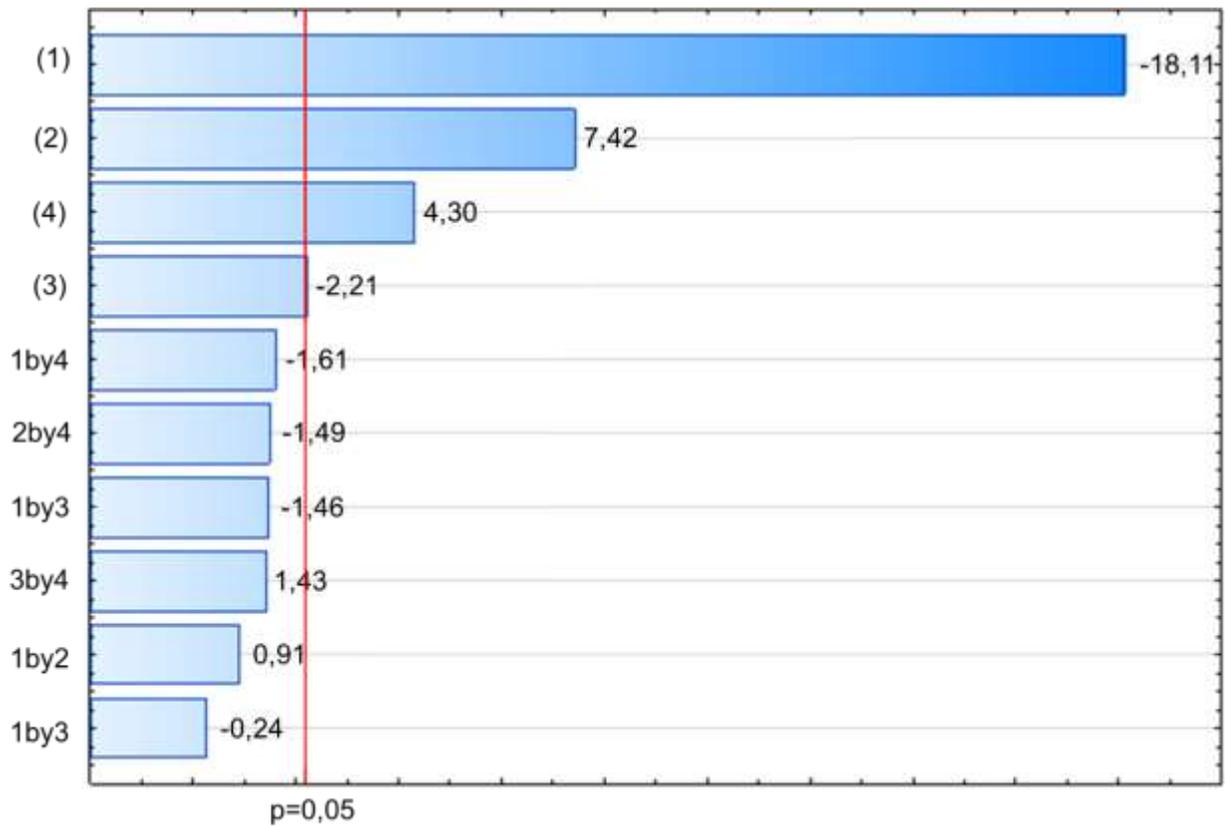


Figura 4.17: Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a degradação de tolueno. (1) concentração de entrada de tolueno, (2) concentração de ozônio, (3) presença de TiO_2 , (4) vazão total.

Tabela 4.1: Resultados da degradação de tolueno no planejamento experimental.

Experimento	Tolueno [ppmv]	O ₃ [%]	Q _t [mL/min]	TiO ₂	Degradação de tolueno [%]
1	50	3	1425	Não	78,20
2	150	3	1425	Não	51,90
3	50	5	1425	Não	96,30
4	150	5	1425	Não	70,90
5	50	3	2141	Não	76,50
6	150	3	2141	Não	42,10
7	50	5	2141	Não	96,10
8	150	5	2141	Não	54,40
9	50	3	1425	Sim	94,70
10	150	3	1425	Sim	48,80
11	50	5	1425	Sim	98,50
12	150	5	1425	Sim	67,20
13	50	3	2141	Sim	90,20
14	150	3	2141	Sim	49,50
15	50	5	2141	Sim	99,10
16	150	5	2141	Sim	64,30
17	100	4	1738	Não	67,80
18	100	4	1738	Não	66,60
19	100	4	1738	Não	71,40
20	100	4	1738	Sim	79,50
21	100	4	1738	Sim	76,40
22	100	4	1738	Sim	82,10

4.3.3 Influência da vazão total e da concentração de entrada de COV

Para melhor analisar a influência da concentração de entrada de tolueno, foi realizado um experimento, cujos resultados são apresentados na Figura 4.18. É possível notar que a degradação do tolueno diminuiu com o aumento de sua

concentração de entrada para ambas as configurações estudadas. Observa-se também que a degradação do tolueno foi ligeiramente maior na configuração $O_3/UV + O_3/UV$, comparado ao processo $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$, quando a concentração de entrada era de 150 ppmv ou 200 ppmv. Com base nisso, pode-se inferir que a presença de TiO_2 não exerce influência significativa para concentrações mais altas de COV. Isso pode acontecer porque o aumento da concentração de tolueno leva a um aumento da concentração de compostos intermediários formados, como benzaldeído e ácido benzóico (Chen et al. 2020), que podem desativar o TiO_2 (Cao et al. 2000; Einaga et al. 2013). Outra hipótese é a redução da razão entre os radicais de oxigênio e as moléculas de tolueno, uma vez que a concentração de tolueno aumentou e a concentração de ozônio na entrada não. Assim, sugere-se um estudo específico para avaliar este fenômeno.

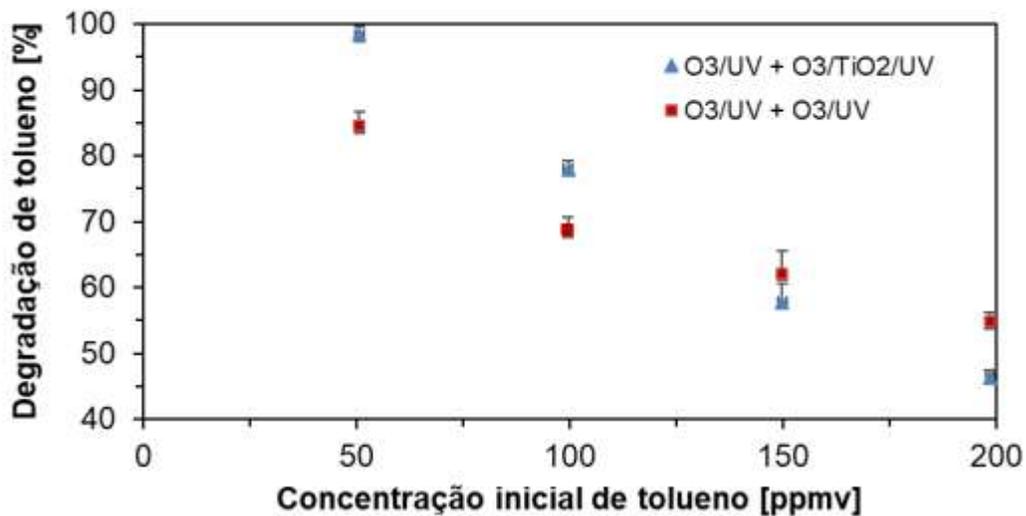


Figura 4.18: Degradação do tolueno para diferentes concentrações iniciais de COV: concentração total de ozônio = 4% e vazão total = 1738 mL/min

Para melhor compreender a influência da vazão total na degradação do tolueno, um experimento foi realizado mantendo a concentração de entrada do COV em 100 ppmv, concentração de ozônio igual a 4 % e variando a vazão total de 992 a 2.384 mL/min, os resultados são apresentados na Figura 4.19. Observa-se que a degradação do tolueno diminuiu com o aumento da vazão total até 1738 mL/min. No entanto, nota-se que a degradação do tolueno em 1360 mL/min e 2117 mL/min foram próximas entre

si, 82,4 % e 84,2%, respectivamente. Este fato indicou que pode ser viável operar o sistema com vazão mais alta sem diminuir a degradação de COV. Observa-se também que esse comportamento ocorreu para as duas configurações estudadas: $O_3/UV + O_3/UV$ e $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$.

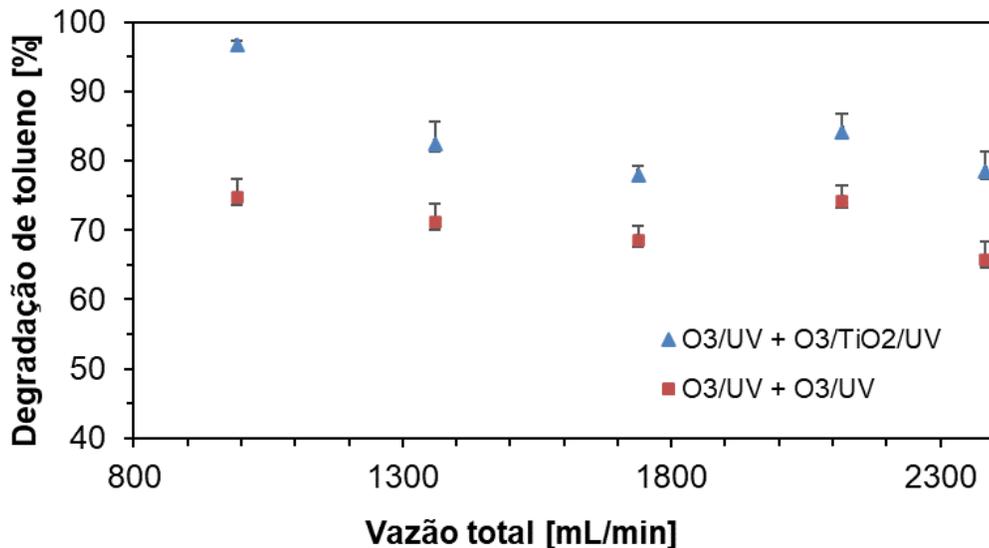


Figura 4.19: Degradação do tolueno variando a vazão total: $C_0 = 100$ ppmv e concentração total de ozônio = 4 %.

4.3.4 Comparação da degradação de COVs

Para comparar a degradação dos diferentes COVs (tolueno, xileno e etilbenzeno) pela configuração $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$, foi realizado um experimento variando a vazão total de 995 mL/min a 2.548 mL/min, mantendo a concentração de COV na entrada igual a 100 ppmv e concentração total de ozônio igual a 5 % (2,5 % cada reator). Os resultados são apresentados na Figura 4.20 e nota-se que não houve diferença significativa entre a degradação de tolueno e xileno. Provavelmente, isso ocorreu devido à presença do reator de oxidação parcial (O_3/UV), onde as moléculas foram transformadas em moléculas menos complexas (PENGYI, 2003), o que contribuiu para o processo de fotocatalise heterogênea no segundo reator. No entanto, a degradação do etilbenzeno foi menor do que os demais COVs estudados para vazões de 995 e 1425 mL/min.

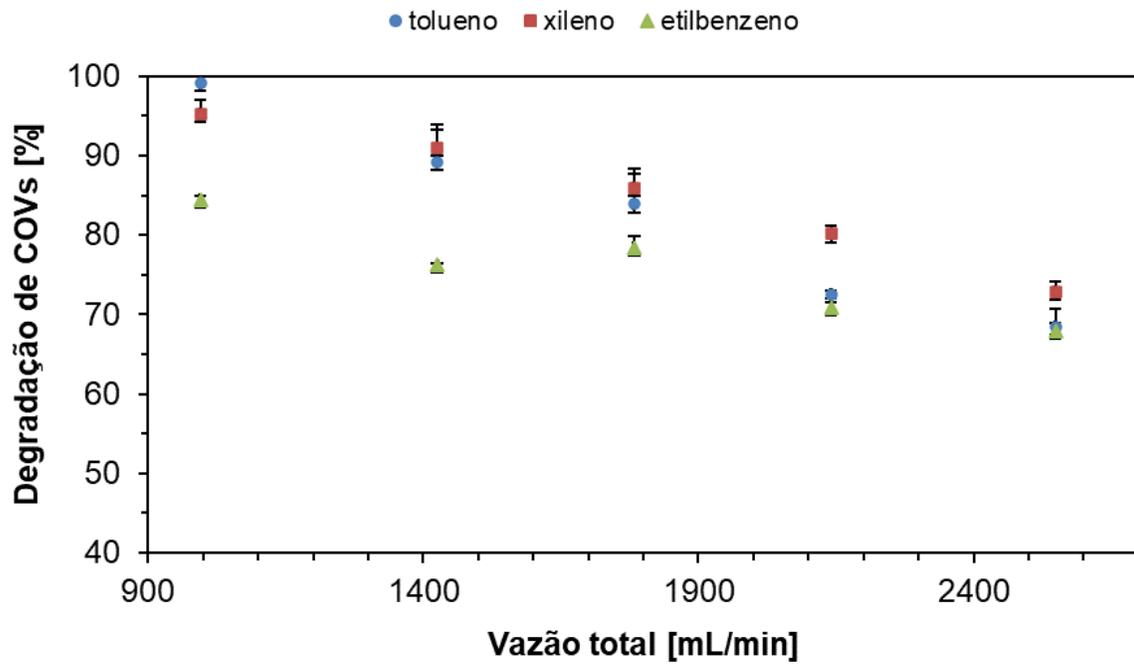


Figura 4.20: Influência da vazão total na degradação de tolueno, xileno e etilbenzeno pelo processo $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$: $C_0 = 100$ ppmv e concentração total de ozônio = 5%.

O POA proposto ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$), nesta etapa de estudo, para degradação de COVs aromáticos apresentou resultados melhores quando comparados aos POAs já reportados na literatura, como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Principais resultados obtidos para degradação de COVs aromáticos comparados ao apresentado na literatura.

COV	Concentração [ppmv]	X [%]	POA	Condição experimental	Referência
Tolueno	100	83,4	O ₃ /UV + O ₃ /TiO ₂ /UV (com recobrimento de 90 % TiO ₂)	5 % O ₃ 1738 mL.min ⁻¹	Este estudo
Etilbenzeno	100	78,4			
Xileno	100	86,0			
Etilbenzeno	73	86,0	O ₃ /TiO ₂ /UV (com recobrimento de 70 % TiO ₂)	5.5 % O ₃ 52 s (tempo espacial)	(SALDANHA; DAS GRAÇAS SANTOS; TOMAZ, 2021)
Xileno	60	35,64	CuO-TiO ₂ (mb)/UV+Vis	20.000 h ⁻¹ (velocidade espacial)	(ZHOU <i>et al.</i> , 2020)
Tolueno	100	40,0	O ₃ /TiO ₂ /UV	0,41 % O ₃ 25 s (tempo espacial)	(MARCHIORI <i>et al.</i> 2019)

Na Tabela 4.3 é possível verificar as pesquisas de POAs para degradação de COVs desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA). Observa-se a evolução do grupo de pesquisa em relação à degradação de COVs por processos oxidativos avançados. As primeiras pesquisas foram para degradação de COVs da classe dos alcanos por TiO₂/UV (ROCHETTO, 2012), posteriormente, trabalhou-se a adição de metais para aumentar a degradação destes COVs (FUJIMOTO, 2014; PONCZEK, 2014; SILVEIRA, 2017). Outra modificação feita no processo foi a adição de O₃, o que possibilitou também aumentar a degradação de alcanos, além de indicar que poderia contribuir para degradação de aromáticos (MARCHIORI, 2017). Além disso, também foram estudadas modificações na configuração do reator com o objetivo de aumentar a degradação de COVs (DOUBEK, 2018). A partir de então, os trabalhos seguiram com o objetivo de degradar COVs aromáticos, para isto foram utilizados processos em fase líquida, com adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (FUJIMOTO, 2019) e fotocatalise heterogênea com adição de ozônio (presente trabalho; SALDANHA, 2020).

Tabela 4.3: Pesquisas de POAs para degradação de COVs desenvolvidas no LPDTA, onde este trabalho foi desenvolvido (continua).

POA	COV	Concentração [ppmv]	Objetivos do estudo	Resultados principais	Referência
TiO ₂ /UV	n-octano n-hexano n-decano metilciclohexano 2,2,4-trimetilpentano o-xileno	60 - 110	Análise da influência das variáveis de processo: umidade relativa, temperatura, concentração inicial de COV, tempo espacial	Foram alcançadas degradações acima de 90 % para os COVs pertencentes às classes dos alcanos. No entanto, verificou-se a desativação do catalisador durante a degradação de o-xileno (aromático)	(ROCHETTO, 2012)
Pd/TiO ₂ /UV	n-hexano ciclohexano metil-ciclohexano n-octano isooctano	80 - 600	Impregnação de TiO ₂ com Pd (1 %) para aumento da degradação dos COVs estudados e análise da influência das variáveis de processo	Aumento da degradação dos COVs estudados quando comparado aos resultados obtidos por TiO ₂ /UV	(FUJIMOTO, 2014)
Pt/TiO ₂ /UV	n-octano iso-octano n-hexano ciclohexano	50 - 500	Impregnação de TiO ₂ com Pt (1 %) para aumento da degradação dos COVs estudados e análise da influência das variáveis de processo	Aumento da degradação dos COVs estudados quando comparado aos resultados obtidos por TiO ₂ /UV	(PONCZEK, 2014)
Pd/TiO ₂ /UV	n-octano iso-octano	100	Avaliação da influência da concentração de Pd impregnado no TiO ₂ para o processo de Pd/TiO ₂ /UV utilizado para degradação de COVs	0,4%Pd/TiO ₂ /UV e 0,7%Pd/TiO ₂ /UV apresentaram os melhores resultados de degradação para n-octano e iso-octano, respectivamente	(SILVEIRA, 2017)
O ₃ /TiO ₂ /UV	ciclohexano 2,2,4-trimetilpentano n-octano tolueno	100	Influência da adição de O ₃ na fotocatalise heterogênea para degradação dos COVs selecionados; Análise da influência das variáveis de processo: concentração de O ₃ , tempo espacial, umidade relativa	A presença de ozônio viabilizou o aumento da degradação de COV comparado ao processo TiO ₂ /UV sem adição de O ₃ . Além disso, verificou-se que o catalisador se manteve estável durante a degradação de tolueno (40 %) devido à presença de O ₃ .	(MARCHIORI, 2017)

Tabela 4.4: Pesquisas de POAs para degradação de COVs desenvolvidas no LPDTA, onde este trabalho foi desenvolvido (continuação).

TiO ₂ /UV	n-octano	100	Estudo da influência de parâmetros de projeto (área de recobrimento, volume útil do reator, tempo espacial) para desenvolvimento de reatores fotocatalíticos para degradação de COV	O reator estudo teve duplo recobrimento (parede interna do cilíndrico metálico e parede externa do tubo de quartzo) e a configuração que apresentou melhor resultado foi com o tubo de quartzo com 67% de recobrimento. Nesta condição, o sistema alcançou conversão de 99,5% de n-octano em 39 segundos de tempo espacial e de 81,2% em 15,3 segundos.	(DOUBEK, 2018)
H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV + H ₂ O ₂ /UV	tolueno	100 - 1700	Estudo da degradação do tolueno (em fase gasosa) comparando duas técnicas sem o uso de catalisadores: reator em fase líquida contendo uma solução de H ₂ O ₂ irradiado com luz UV (H ₂ O ₂ /UV); e associação de um reator em fase gasosa contendo UV/O ₃ e um reator em fase líquida contendo uma solução de H ₂ O ₂ irradiado com luz UV (UV/O ₃ + H ₂ O ₂ /UV)	Alcançou-se degradação de tolueno superior a 70 % para o processo UV/H ₂ O ₂ com vazões menores que 300 mL/min. Enquanto para o processo O ₃ /UV + H ₂ O ₂ /UV a degradação foi superior a 90 % para as mesmas condições operacionais.	(FUJIMOTO, 2019)
O ₃ /TiO ₂ /UV	etilbenzeno	73	Análise da influência das variáveis de processo (umidade relativa, concentração de ozônio, vazão total) e de projeto (área de recobrimento catalítico) na degradação do COV.	Degradação de 98 % foi alcançada na condição operacional: 130 s, 70 % de recobrimento com TiO ₂ e 5,5 % de O ₃ . Além disso, verificou-se que a degradação se manteve estável por 50 horas, portanto, o catalisador não perdeu atividade neste período.	(SALDANHA, 2020)

Tabela 4.5: Pesquisas de POAs para degradação de COVs desenvolvidas no LPDTA, onde este trabalho foi desenvolvido (conclusão).

<p>O₃/TiO₂/UV</p> <p>O₃/UV + O₃/TiO₂/UV</p>	<p>tolueno</p> <p>etilbenzeno</p> <p>xileno</p>	<p>50 - 200</p>	<p>Análise da influência das variáveis de processo (umidade relativa, concentração de ozônio, concentração de entrada de COV, vazão total) e de projeto (área de recobrimento catalítico, configuração do reator) na degradação do COV.</p>	<p>A presença do O₃ permitiu alcançar altas degradações dos COVs estudados, evitando a desativação do catalisador, uma vez que não foi verificada a perda de sua atividade. Além disso, verificou-se que a área de recobrimento do tubo de quartzo com o catalisador é importante para aumentar a degradação alcançada pelo processo. Por fim, a associação dos reatores em série (O₃/UV + O₃/TiO₂/UV) permitiu obter degradação semelhante entre os COVs estudados, indicando um avanço aos POAs para degradação de compostos aromáticos.</p>	<p>Este estudo</p>
--	---	-----------------	---	--	--------------------

Tendo como base a Tabela 4.2, a Tabela 4.3 e o que já foi exposto neste trabalho, a atual pesquisa apresenta como contribuição na área de fotocatalise heterogênea a possibilidade de alcançar alta degradação de COVs aromáticos, evitando a desativação do TiO_2 por meio da adição de O_3 ao processo combinada às modificações no reator como: aplicação do catalisador na parede externa do tubo de quartzo em porcentagem ideal (até então explorada apenas pelo grupo de pesquisa e para degradação de COVs alcanos) e uso de reatores em série ($\text{O}_3/\text{UV} + \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$).

5 CONCLUSÃO

A degradação de COVs aromáticos (tolueno, etilbenzeno e xileno), superior a 80 %, foi obtida pelo processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/TiO_2/UV$) e pelo processo de ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$).

Inicialmente, estudou-se a degradação de tolueno para a configuração $O_3/TiO_2/UV$ e suas variáveis: umidade relativa (UR), concentração de ozônio, vazão total e fração de recobrimento do catalisador. Observou-se que a UR influenciou a degradação do tolueno, sendo que o melhor resultado foi obtido para UR de 26 %; demonstrando que quanto maior a UR, menor a degradação de COV. Em relação à concentração de O_3 , verificou-se que 3,4 % foram suficientes para se atingir 99,2 % de degradação de tolueno para um tempo espacial de 123 s (565 mL/min), UR de 26 % e recobrimento com TiO_2 de 90 % da área externa do tubo de quartzo.

A fração de recobrimento da área externa do tubo de quartzo com TiO_2 mostrou-se uma variável importante no processo, e melhores resultados foram encontrados para 90 % de recobrimento. Para porcentagens menores ou maiores, a degradação do tolueno alcançada foi menor. Isso significa que é necessário ter uma fração não revestida do tubo de quartzo para a passagem da luz UV-C para gerar os radicais, na fase gasosa, que desencadeiam a reação de fotodegradação.

Ainda na configuração $O_3/TiO_2/UV$, foram realizados experimentos para degradação de etilbenzeno e xileno nas melhores condições operacionais obtidas para o tolueno. A degradação do etilbenzeno atingiu um valor mais baixo em comparação com o tolueno e o xileno.

Além disso, a degradação do tolueno foi estudada ao longo do comprimento do reator fotocatalítico ($O_3/TiO_2/UV$) para diferentes condições e comparado ao processo de ozonização fotolítica (O_3/UV), para isso os experimentos foram realizados variando-se as concentrações de ozônio e duas vazões foram selecionadas. Corroborando com resultados anteriores, o TiO_2 mostrou-se necessário para atingir degradação de tolueno superior a 80 %. A concentração de ozônio também contribuiu para aumentar a degradação do tolueno, e os melhores resultados foram obtidos com 5 % de ozônio na vazão de entrada. Sobre a degradação do tolueno ao longo do

comprimento do reator, quando o processo é operado com baixa vazão (565 mL/min - configuração C) a degradação do COV se estabilizou nos primeiros 320 mm de comprimento, o que significa que a partir deste ponto, aumentar o comprimento do reator não contribui significativamente para aumentar a taxa de mineralização de tolueno. No entanto, em vazões mais elevadas (1425 mL/min), todo o comprimento do reator foi usado para degradação do tolueno, de forma que não foi observado um platô. Ademais, verificou-se que a taxa de degradação do tolueno foi maior próximo à entrada do reator, onde havia maior concentração de ozônio. Por outro lado, a taxa de degradação foi menor na saída do reator, onde a concentração de O_3 era quase zero.

Posteriormente, sugeriu-se uma nova configuração do reator, fazendo-se a associação de dois reatores tubulares em série: ozonização fotolítica seguida por fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/UV + O_3/UV/TiO_2$). Foi alcançada alta degradação de COVs aromáticos (tolueno, xileno e etilbenzeno) na fase gasosa para diferentes condições operacionais. Este processo provou atingir degradação de COV superior às configurações O_3/UV , $O_3/TiO_2/UV$ e $O_3/UV + O_3/UV$.

Para esta configuração ($O_3/UV + O_3/UV/TiO_2$), foi realizado um planejamento experimental, o qual mostrou que a concentração de tolueno na entrada, vazão total, concentração de ozônio e TiO_2 foram importantes para o processo. Além disso, foi possível identificar que na ausência do catalisador, a redução da degradação do tolueno foi mais expressiva comparada à variação de outros parâmetros.

A configuração $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$ apresentou alta degradação de COV (> 90 %) mesmo em vazões superiores a 2.000 mL/min. No entanto, é importante considerar a concentração de entrada de COV e a concentração de ozônio. Em geral, para se operar o processo com vazão elevada, deve ser necessário aumentar a concentração de ozônio ou reduzir a concentração de entrada de COV ou ambos. É importante ressaltar, que o processo proposto permitiu atingir alta degradação do tolueno quando sua concentração na entrada era igual ou inferior a 100 ppmv, acima disso a degradação diminuiu.

A configuração estudada permitiu obter degradações semelhantes de tolueno, xileno e etilbenzeno nas mesmas condições operacionais. Isso representa um avanço para a degradação de compostos aromáticos, uma vez que o xileno e o

etilbenzeno são mais difíceis de degradar do que o tolueno. Além disso, processos apresentados até o momento na literatura mostraram que a degradação do xileno e do etilbenzeno foi menor do que a alcançada para o tolueno nas mesmas condições experimentais.

Por fim, observou-se que a vida útil do catalisador foi prolongada devido à presença de O_3 no processo fotocatalítico, uma vez que não foi percebida a redução da degradação de COV durante a realização dos experimentos em ambas as configurações de reatores estudadas. Assim, o uso deste oxidante é uma solução para a fotodegradação de COVs aromáticos.

Diante dos resultados apresentados, é razoável concluir que tanto o processo de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/TiO_2/UV$) quanto o processo de ozonização fotolítica seguida de fotocatalise heterogênea assistida por ozônio ($O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$) apresentam-se como solução para degradação de COVs aromáticos, evitando a emissão destes para a atmosfera. Optar pelo processo $O_3/UV + O_3/TiO_2/UV$ pode trazer mais segurança, uma vez que este apresentou melhores resultados de degradação para os COVs estudados (tolueno, xileno e etilbenzeno) comparado ao processo $O_3/TiO_2/UV$. Porém, cabe ressaltar que a escolha do processo e condições operacionais bem como o dimensionamento do(s) reator(es) dependem das características do efluente a ser tratado.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho avaliou-se a possível aplicabilidade de processos oxidativos avançados para degradação de COVs aromáticos. No entanto, visando seu uso para tratamento de efluentes gasosos industriais e/ou purificação de ambientes internos, novos estudos e possíveis modificações do processo se fazem necessários. Neste sentido, são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar outras condições operacionais a fim de melhorar a degradação de COVs;
- Estudar a degradação de diferentes classes de COVs e de uma mistura de COVs a fim de se aproximar de uma emissão real;
- Estudar se as entradas adicionais de O_3 contribuem para proteger o catalisador da desativação;
- Estudar os mecanismos de reação da degradação de COVs nos processos aqui explorados, uma vez que esta degradação se dá por uma combinação de reações;
- Avaliar a influência molecular e de mistura de COVs no processo de fotodegradação e avaliar qual mecanismo de reação é predominante neste processo;
- Realizar a especiação química dos subprodutos, em fase gasosa, da reação nos reatores O_3/UV e $O_3/TiO_2/UV$ bem como a especiação química dos compostos adsorvidos na superfície do catalisador;
- Desenvolver um modelo cinético considerando-se que as reações acontecem na superfície do catalisador e no seio do gás, bem como levar em consideração as diversas reações que podem acontecer: O_3 , UV , TiO_2 , O_3/UV , TiO_2/UV , O_3/TiO_2 , $O_3/TiO_2/UV$.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AINSWORTH, E. A.; YENDREK, C. R.; SITCH, S.; COLLINS, W. J.; EMBERSON, L. D. The Effects of Tropospheric Ozone on Net Primary Productivity and Implications for Climate Change. **Annual Review of Plant Biology**, v. 63, n. 1, p.637-661, 2 jun. 2012. Annual Reviews. DOI: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-arplant-042110-103829>.

AKSOYOGLU, S; CIARELLI, G.; EL-HADDAD, I.; BALTENSBERGER, U.; PRÉVÔT, A. S. H. Secondary inorganic aerosols in Europe: sources and the significant influence of biogenic VOC emissions, especially on ammonium nitrate. **Atmospheric Chemistry And Physics**, v. 17, n. 12, p.7757-7773, 28 jun. 2017. Copernicus GmbH. DOI: <http://dx.doi.org/10.5194/acp-17-7757-2017>.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F.. Gas-Phase Destruction of VOCs Using TiO₂/UV and TiO₂/O₃/UV. **Journal Of Advanced Oxidation Technologies**. v. 3, n. 2, p.182-187, 1998. DOI: 10.1515/jaots-1998-0212. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jaots-1998-0212/html>. Acesso em: 11 abr. 2018

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F..Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 14, n. 1-2, p.55-68, 1997. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00012-X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633739700012X>. Acesso em: 22 Maio 2019.

ALBUQUERQUE, É. L. D. I. U. **Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000428131>. Acesso em: 16 jun. 2021.

AO, C.h.; LEE, S.C..Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. **Applied Catalysis B:**

Environmental, v. 44, n. 3, p.191-205, ago. 2003. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373\(03\)00054-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373(03)00054-7). Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303000547>.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20th ed. Washington: American Water Works Association, 1998.

BINAS, V.; STEFANOPOULOS, V.; KIRIAKIDIS, G.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. Photocatalytic oxidation of gaseous benzene, toluene and xylene under UV and visible irradiation over Mn-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Materiomics**, vol. 5, no. 1, p. 56–65, 1 Mar. 2019. DOI: 10.1016/J.JMAT.2018.12.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847818301321#bib33>. Acesso em: 5 Dec. 2019.

BOULAMANTI, A, K.; KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C. J.. The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase. **Atmospheric Environment**. v. 42, n. 34, p.7844-7850, 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/J.ATMOENV.2008.07.016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008005931>. Acesso em: 22 maio 2019.

BOUZAZA, A.; VALLET, C.; LAPLANCHE, A.. Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 177, n. 2-3, p.212-217, 2006. Elsevier BV. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.05.027>.

BOYJOO, Y.; SUN, H.; LIU, J.; PAREEK, V. K.; WANG, S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p.537-559, fev. 2017. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471630897X>. Acesso em: 22 maio 2019.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe Sobre A Política Nacional do Meio Ambiente, Seus Fins e Mecanismos de Formulação e Aplicação, e Dá Outras Providências. Brasília, DF: Presidência da República, Casa Civil. [1981]. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm. Acesso em: 30 maio 2015.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Poluentes**. Disponível em: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/>. Acesso em: 30 maio 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 491 de 19 de novembro de 2018**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Brasília, DF [2018]. Disponível em: https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603. Acesso em: 28 dez.2021.

CRUMP, D. R. Volatile Organic Compounds in Indoor Air. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology**. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 1995. Cap. 7. p. 109-124.

DA COSTA FILHO, B. M.; SILVA, G. V.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Ozonation and ozone-enhanced photocatalysis for VOC removal from air streams: Process optimization, synergy and mechanism assessment. **Science of the Total Environment**, vol. 687, p. 1357–1368, Out. 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.365. Disponível em: https://www.engineeringvillage.com/share/document.url?mid=cpx_38996a9116bb3474343M7b1210178163167&database=cpx.

DERWENT, R. G..Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology**. Cambridge, UK: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 1. p. 1-15

DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene

in contaminated air streams. **Environmental Science & Technology**, vol. 26, no. 3, p. 492–495, 1 mar. 1992. DOI: 10.1021/es00027a006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00027a006>.

DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide. **Catalysis Letters**, vol. 4, no. 4–6, p. 345–354, 1990. DOI: 10.1007/BF00765320. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00765320>.

DOUBEK, U.L.R.; TOMAZ, E. **Componente tubo de quartzo para reator fotocatalítico**. Depoistante: Universidade Estadual de Campinas. Procurador: Fernanda Lavras Costallat Silvado. BR 10 2016 031052 0 A2. Depósito: 22 dez. 2016.

DOUBEK, U.L.R. **Influência de parâmetros de projeto em reatores fotocatalíticos para tratamento de compostos orgânicos voláteis**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/335238>.

DUNCAN, B. N.; YOSHIDA, Y.; OLSON, J. R.; SILLMAN, S.; MARTIN, R. V.; LAMSAL, L.; HU, Y.; PICKERING, K. E.; RETSCHER, C.; ALLEN, D. J.; CRAWFORD, J. H. Application of OMI observations to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation. **Atmospheric Environment**, vol. 44, no. 18, p. 2213–2223, 1 jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2010.03.010>.

EINAGA, H; FUTAMURAI, S; IBUSUK, 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, set. 2002. Elsevier BV. DOI 10.1016/S0926-3373(02)00056-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337302000565>. Acesso em: 22 maio 2019.

EVERAERT, K.; BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 113–139, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.019>.

FOGLER, H. S. **Cálculo de reatores: O essencial da Engenharia das Reações Químicas**. 1st ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FUJIMOTO, T. M. **Oxidação de tolueno em reator de borbulhamento com UV/H₂O₂ associado à pré-oxidação com ozônio para o controle de poluição atmosférica**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/356411>.

FUJIMOTO, T. M.; PONCZEK, M.; ROCHETTO, U. L.; LANDERS, R.; TOMAZ, E.. Photocatalytic oxidation of selected gas-phase VOCs using UV light, TiO₂, and TiO₂/Pd. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p.6390-6396, 30 mar. 2016. DOI 10.1007/s11356-016-6494-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6494-7>.

FUJIMOTO, T. M. **Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd**. 2014. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

FUJIMOTO, T. M.; TOMAZ, E. **Processo de degradação de compostos orgânicos voláteis e sistema de reatores em fase gasosa e fase líquida**. Depositante: Universidade Estadual de Campinas. Procurador: Ciro De La Cerda. BR 102018070209-2 A2. Depósito: 01 out. 2018.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p.37-38, 7 jul. 1972.

GOMES, G., VORSAK, P., HEIL, T. **A indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2005. Disponível

em:

<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2485/1/BS%2021%20Ind%C3%BAstria%20petroqu%C3%ADmica%20brasileira_P.pdf> Acesso em: 30 maio 2018.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p.115-129, 15 out. 1999. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8). Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001078>

HUANG, H.; LI, W.. Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 102, n. 3-4, p.449-453, 2011. DOI 10.1016/J.APCATB.2010.12.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310005631>. Acesso em: 12 Jun. 2019.

HUANG, H.; YE, D. Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 171, no. 1–3, p. 535–541, 15 Nov. 2009. DOI 10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.033. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409009467>. Acesso em: 24 Jul. 2019.

HUSSAIN, M.; RUSSO, N.; SARACCO, G..Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p.138-149, jan. 2011. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.040>. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710009605>.

JENNINGS, M. S. et al.. **Catalytic incineration for control of volatile organic compound emissions**. New Jersey, Usa: Noyes Publications, 1985.

KALAN, R. E.; YAPARATNE, S.; AMIRBAHMAN, A.; TRIPP, C. P. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 187, p. 249–258, 15 Jun. 2016. DOI: 10.1016/J.APCATB.2016.01.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316300091>. Acesso on: 11

Dec. 2019.

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>.

KASK, M.; BOLOBAJEV, J.; KRICHEVSKAYA, M. Gas-phase photocatalytic degradation of acetone and toluene, and their mixture in the presence of ozone in continuous multi-section reactor as possible air post-treatment for exhaust from pulsed corona discharge. **Chemical Engineering Journal**, vol. 399, p. 125815, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125815>.

KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. Kr..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. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0950-4230(00)00007-3.

KHANCHI, A. HEBBERN, C. A.; ZHU, J.; CAKMAK, S. Exposure to volatile organic compounds and associated health risks in windsor, Canada. **Atmospheric Environment**, v. 120, p.152-159, nov. 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.092>.

KIM, S.B.; HWANG, H. T.; HONG, S. C..Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas–solid interface of a TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**. v. 48, n. 4, p.437-444, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00101-7).

KOROLOGOS, C. A.; NIKOLAKI, M. D.; ZERVA, C. N.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G.. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 244, p.24-31, 2012. DOI 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2012.06.016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603012003292>. Acesso em: 11 Jun. 2019.

LORA, E. S. **Prevenção de Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. Brasília, Df: Aneel, 2000.

MAHMOOD, Asad; SHI, Gansheng; WANG, Zhuang; RAO, Zepeng; XIAO, Wang; XIE, Xiaofeng; SUN, Jing. Carbon quantum dots-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of aromatic ring-containing mixed VOCs: an experimental and dft studies of adsorption and electronic structure of the interface. **Journal of Hazardous Materials**. v. 401, p. 123402, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123402>.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C.-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 203, p.247-269, 2017. DOI 10.1016/J.APCATB.2016.10.037. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316308001>. Acesso em: 22 maio 2019.

MARCHIORI, L. A.; DOUBEK, Ú. L. R.; RIBEIRO, B. M. B.; FUJIMOTO, T. M.; TOMAZ, E.. Photodegradation of cyclohexane and toluene using TiO₂/UV/O₃ in gas phase. **Environmental Science And Pollution Research**, 11 jun. 2018. Springer Nature. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-2484-2>.

MARCHIORI, Luís Antonio. **Estudo da influência da concentração de ozônio sobre a conversão de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatalise em fase gasosa com TiO₂ e luz UV**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

MARÇOLA, L. **Estudo da aplicação de uma colmeia catalítica automotiva comercial no processo de incineração catalítica de compostos orgânicos voláteis**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdades de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

MEHRIZADEH, H.; NIAEI, A.; TSENG, H.-H.; SALARI, D.; KHATAEE, A. Synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the

annular reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 332, p. 188–195, 2017. DOI 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2016.08.028. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603016301459>. Acesso em: 23 Jul. 2019.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q.; ZHU, Y.; LAMSON, J. J.; ZHAO, R. . Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3-4, p.570-576, jul.2009. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.015>.

MOMANI, F. A.; JARRAH, N.. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of volatile toluene. **Environmental Technology**., v. 30, n. 10, p.1085-1093, 2009. DOI 10.1080/09593330903079213. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330903079213>. Acesso em: 12 Jun. 2019

MONTEIRO, R. A. R.; SILVA, A. M. T.; ÂNGELO, J. R. M.; SILVA, G. V.; MENDES, A. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.. Photocatalytic oxidation of gaseous perchloroethylene over TiO₂ based paint. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 311, p.41-52, out. 2015. Elsevier BV. DOI 10.1016/j.jphotochem.2015.06.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603015002191>.

MOULIS, F.; KRÝSA, J. Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO₂ layer in a closed-loop reactor. **Catalysis Today**, vol. 209, p. 153–158, 15 Jun. 2013. DOI 10.1016/J.CATTOD.2012.10.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112007377>. Acesso em: 5 Jun. 2019.

NA, K.; MOON, K.; KIM, Y.P..Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 30, p.5517-5524, set. 2005. Elsevier BV. DOI 10.1016/j.atmosenv.2005.06.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100500511X>.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A.. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 13, n. 3, p.169-189, 2012. DOI 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.06.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556712000421>. Accessed on: 22 May 2019.

NIOSH, T. N. I. for O. S. and H. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html>. Acesso em: 10 dez. 2019.

NIOSH, T. N. I. for O. S. and H. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards - Ethyl benzene. 2021a. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0264.html>. Acesso em: 4 jul. 2021.

NIOSH, T. N. I. for O. S. and H. Toluene. 2021b. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/toluene/default.html>. Acesso em: 4 jul. 2021.

NIOSH, T. N. I. for O. S. and H. Xylene. 2021c. Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/xylene/>. Accessed on: 4 Jul. 2021.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**. v. 56, n. 5, p.471-477, 1996. DOI 10.1016/0038-092X(96)00036-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X96000369>. Acesso em: 22 maio 2019.

PASSANT, N..Source Inventories and Control Strategies for VOCs. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. Cambridge, UK: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 4. p. 51-64.

PENGYI, Z. et al.A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 156, n. 1-3, p.189-194, 2003. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00432-X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101060300200432X>. Acesso em: 12 jun. 2019.

PONCZEK, M. **Tratamento de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com catalisador TiO₂/Pd e luz UV**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266075>.

RAS-MALLORQUÍ, M. R.; MARCÉ-RECASENS, R. M.; BORRULL-BALLARÍN, F.. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, n. 3, p.941-950, 15 maio 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.12.025.

RAYSONI, A. U; STOCK, T. H.; SARNAT, J. A.; CHAVEZ, M. C.; SARNAT, S. E.; MONTOYA, T.; HOLGUIN, F.; LI, W.-W.. Evaluation of VOC concentrations in indoor and outdoor microenvironments at near-road schools. **Environmental Pollution**, v. 231, p.681-693, dez. 2017. Elsevier BV. DOI 10.1016/j.envpol.2017.08.065. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117303561>.

RIBEIRO, B. M. B. **Desenvolvimento de incinerador catalítico para redução de emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2017.

RIBEIRO, B.M.R.; FUJIMOTO, T. M.; GVOZDENOVIC MEDINA BRICIO, B.; ROCHETTO DOUBEK, U. L.; TOMAZ, E. Gas-phase aromatic compounds degradation by a partially TiO₂ coated photoreactor assisted with ozone. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 135, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.037>.

RIBEIRO, B.M.B.; TOMAZ, E. **Processo de Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis e Sistema de Reatores em Fase Gasosa e Fase Líquida**. Depositante: Universidade Estadual de Campinas. Procurador: Raquel Moutinho Barbosa. BR 13 2020 026467 1. Depósito: 22 dez. 2020.

RIBEIRO, B. M. B.; PINTO, J. F.; SUPPINO, R. S.; MARÇOLA, L.; LANDERS, R.;

TOMAZ, E. Catalytic oxidation at pilot-scale: Efficient degradation of volatile organic compounds in gas phase. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 365, no. nov. 2018, p. 581–589, 2019. DOI 10.1016/j.jhazmat.2018.11.030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.030>.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV**. 2012. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

ROCHETTO, U. L.; TOMAZ, E.. Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide/ultraviolet light. **Journal of The Air & Waste Management Association**. v. 65, n. 7, p.810-817, 2015. DOI 10.1080/10962247.2015.1020117. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10962247.2015.1020117>. Acesso em: 5 jun. 2019.

SALDANHA, L. A. S. **Degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea associada com ozônio (TiO₂/UV/O₃): avaliação de diferentes percentuais de recobrimento catalítico em um reator em fase gasosa**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/346104>.

SALDANHA, L. A. S.; DAS GRAÇAS SANTOS, N. T.; TOMAZ, E. Photocatalytic ethylbenzene degradation associated with ozone (TiO₂/UV/O₃) under different percentages of catalytic coating area: Evaluation of process parameters. **Separation and Purification Technology**, vol. 263, p. 118344, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118344>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586621000460>.

SHAYEGAN, Z.; LEE, C-S; HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 334,

p.2408-2439, 2018. DOI: 10.1016/J.CEJ.2018.04.043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718306090>. Acesso em: 11 dez. 2019.

SHAYEGAN, Z.; LEE, C.-S.; HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 334, p. 2408–2439, 2018. DOI: 10.1016/J.CEJ.2017.09.153. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717316522>. Acesso em: 22 maio 2019.

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

STUCCHI, M.; GALLI, F.; BIANCHI, C. L.; PIROLA, C.; BOFFITO, D. C.; BIASIOLI, F.; CAPUCCI, V. Simultaneous photodegradation of VOC mixture by TiO₂ powders. **Chemosphere**, vol. 193, p. 198–206, 2018. DOI 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.11.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517317630>. Acesso em: 9 dez. 2019.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S.W.. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 1 out. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

USEPA. **Integrated Risk Information System**. Disponível em: <https://www.epa.gov/iris>. Acesso em: 10 Dec. 2019.

USEPA. **Technical Overview of Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#3>>. Acesso em: 30 maio 2018.

VAN DER VAART, D. R.; VATAVUK, W. M.; WEHE, A. H. The Cost Estimation of Thermal and Catalytic Incinerators for the Control of VOCs. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 41, n. 4, p. 497–501, 1991. DOI: 10.1080/10473289.1991.10466861. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473289.1991.10466861>.

WATSON, J. G.; CHOW, J. C.; FUJITA, E. M.. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 9, p.1567-1584, mar. 2001. Elsevier BV. DOI 10.1080/10473289.1991.10466861. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473289.1991.10466861>.

WEIR, A.; WESTERHOFF, P.; FABRICIUS, L.; HRISTOVSKI, K.; VON GOETZ, N.. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 4, p.2242-2250, 2012. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/es204168d. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es204168d>.

WHITE, L.; KOO, Y.; YUN, Y.; SANKAR, J. TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2013, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/319437>.

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**: Global update 2005, Summary of risk assessment. 2005. Disponível em: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=28FAA0DC2140AE3F851D57B78D291DCE?sequence=1. Acesso em: 1 jun. 2018.

WHO. Ambient (outdoor) air quality and health. 2014. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>. Acesso em: 1 jun. 2018.

WHO. **Preventing Disease Through Healthy Environments**: action is needed on chemicals of major public health concern.2010a. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/features/10chemicals_en.pdf?ua=1>. Acesso em: 31 maio 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Toluene**. In: Air Quality Guidelines. 2010b. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/123068/AQG2ndEd_5_14Toluene.PDF>. Acesso em: 31 maio 2018.

YANG, S.-B.; CHUN, H.-H.; TAYADE, R. J.; JO, W.-K. Iron-functionalized titanium dioxide on flexible glass fibers for photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene (BTEX) under visible- or ultraviolet-light irradiation. **Journal of The Air & Waste Management Association**. v. 65, n. 3, p.365-373, 2014. DOI 10.1080/10962247.2014.995838. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10962247.2014.995838>. Acesso em: 12 Jun. 2019.

YU, K.; LEE, G. W. M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃). **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 75, p. 29–38, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.03.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337307000902?via%3Dihub>

ZHONG, J. B.; LU, Y.; JIANG, W. D.; MENG, Q. M.; HE, X. Y.; LI, J. Z.; CHEN, Y. Q. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 168, no. 2, p. 1632–1635, 2009. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.158>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409003537>.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations. **Building and Environment**, vol. 91, p. 191–203, 2015. DOI 10.1016/J.BUILDENV.2015.01.033. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132315000487?via%3Dihub>.

Acesso em: 5 jun. 2019.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F.; BLONDEAU, P.; KOZINSKI, J. Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications. **Building and Environment**, vol. 45, no. 12, p. 2689–2697, 2010. DOI 10.1016/j.buildenv.2010.05.029. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360132310001782>.

ZHOU, W.; SHEN, B.; WANG, F.; ZHANG, X.; ZHAO, Z.; SI, M.; GUO, S. Enhanced photocatalytic degradation of xylene by blackening TiO₂ nanoparticles with high dispersion of CuO. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 391, p. 121642, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121642>.

APÊNDICE A

Publicações resultantes desta pesquisa

O desenvolvimento desta pesquisa resultou em um pedido de adição de patente e dois artigos publicados em revista, a saber:

- RIBEIRO, Bárbara Maria Borges; TOMAZ, Edson. **Processo de Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis e Sistema de Reatores em Fase Gasosa e Fase Líquida**. Titular: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Procurador: Raquel Moutinho Barbosa. BR n. BR 13 2020 026467 1. Depósito: 22 dez. 2020.
- RIBEIRO, Bárbara Maria Borges et al. Gas-phase aromatic compounds degradation by a partially TiO₂ coated photoreactor assisted with ozone. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.L.], v. 135, p. 265-272, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.037>.
- RIBEIRO, Bárbara Maria Borges et al. Toluene degradation by heterogeneous photocatalysis assisted with ozone in a tubular reactor: analysis over the reactor length. **Environmental Science and Pollution Research (2021)**. Maio 2021. Springer. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13574-6>