



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**TRATAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA COM BTEX  
UTILIZANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Patrícia Pulcini Rosvald Donaire

Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán

Campinas/SP

2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

D714t Donaire, Patrícia Pulcini Rosvald.  
Tratamento de água subterrânea contaminada com  
BTEX utilizando fotocatalise heterogênea / Patrícia  
Pulcini Rosvald Donaire. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero

Tese - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Água subterrânea .  
3. BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno).  
4. Dióxido de Titânio. I. Caballero, Nelson Eduardo  
Durán. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto  
de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Treatment of contaminated groundwater with BTEX using heterogeneous photocatalysis

**Palavras-chaves em inglês:** Heterogeneous photocatalysis, Groundwater, BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene), Titanium dioxide.

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Doutor em ciências

**Banca examinadora:** Nelson Eduardo Durán Caballero (orientador), Pedro Luiz Onofrio Volpe, Fabio Augusto, Renato Sanches Freire, Raquel Fernandes Pupo Nogueira. Suplentes : Renato Atilio Jorge, Rogério Custódio, André Fernando Oliveira.

**Data de defesa:** 24/01/2007

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente me incentivaram à conclusão deste trabalho e também àqueles que não acreditaram no meu potencial, pois me deram a chance de demonstrar o meu real valor. Obrigada....

Porque ter a mente boa não é o bastante; o principal é aplicá-la bem. As maiores almas são capazes tanto das maiores virtudes quanto dos maiores vícios e aqueles que marcham lentamente podem avançar muito mais, se seguirem o caminho certo, do que os que correm, porém dele se afastam...

(Descartes)

Dedico esta tese ao Sérgio, por caminhar ao meu lado,  
por existir em minha vida....

Aos meus pais Alessandro e Francesca,  
Ao meu irmão Caetano,  
pelo amor, carinho e compreensão...

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Nelson Durán pela orientação, amizade e confiança ao longo de todo este trabalho.

Ao meu grande amigo e colaborador, Dr. Benigno Sánchez Cabrero, pela amizade, incentivo e disposição em me ajudar durante todo o desenvolvimento desta tese.

Ao Dr. Alfonso Vidal pela amizade e grande ajuda na discussão deste trabalho.

Ao prof. Dr. Fábio Augusto por ceder a estrutura de seu laboratório para os experimentos de cromatografia gasosa.

À Raquel (Ciemat-Madrid) e ao pessoal da Plataforma Solar de Almería (Pilar, Loreto, Wolfgang e Leonidas) pelo apoio durante minha estadia no laboratório.

Ao pessoal do LQB: Buba, Priscyla, Chico, Fernanda, Walter, Lívia, Maruska, Zaine, Natália, Ana Paula, Dorival e Rose pela convivência sempre muito prazerosa, pela ajuda mútua e pelas festas e boas gargalhadas.

Ao pessoal do LCG: Adriano, Ana Lúcia, Juliano, André, Carlos, Eduardo, Elton, Ernesto, Márcio, Cláudia, Gilmare e Mare pelo agradável convívio e amizade.

À Raquel pelo apoio aos experimentos de CG-SPME (Unicamp) e pela amizade.

À Sandrinha pela grande amizade e pelas incontáveis vezes que me auxiliou durante o desenvolvimento desta tese e na discussão final.

À Claudete por ser companheira leal, nas horas de alegria, de tristeza, de apoio.

Ao Cláudio M. Jonsson (Embrapa /Jaguariúna) pelos ensaios de toxicidade.

Ao Ronaldo Stefanutti (FEC-Unicamp) pelas coletas de campo e amizade.

Ao CNPq e à Fapesp pelo apoio financeiro.

A todos os meus familiares pelo carinho e presença constante durante toda a minha vida.

## CURRICULUM VITAE RESUMIDO

---

### Formação Acadêmica/Titulação

- 2002 – 2007 Doutorado em Química.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Instituto de Química.  
Campinas, Brasil  
*Título:* Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando Fotocatálise Heterogênea  
*Orientador:* Prof. Dr. Nelson Durán  
*Bolsa:* Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 1999 – 2001 Mestrado em Engenharia Civil/Saneamento e Ambiente.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Civil. Campinas, Brasil  
*Título:* Desinfecção de águas utilizando Radiação Ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea  
*Orientador:* Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim  
*Co-orientador:* Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
*Bolsa:* Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
- 1998 Especialização em Gestão Ambiental.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, Brasil. Carga horária total: 360 horas  
*Título:* Processos emergentes de tratamento de águas residuárias: O Potencial do Reagente de Fenton  
*Orientador:* Prof. Dr. José Roberto Guimarães
- 1989-1993 Graduação em Química (Bacharel).  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Araraquara, Brasil  
*Título:* Estudo dos principais fatores que afetam a adsorção dos íons Tório (IV) em celulosas modificadas quimicamente  
*Orientador:* Profa. Dr. Joaquim de Souza Campos  
*Bolsa:* Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
- 

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA DE 2001-2006

#### CAPÍTULOS DE LIVRO

1. Donaire, P. and Durán, N. “Relação sistêmica entre as técnicas de remoção de poluentes em solos e águas subterrâneas”. Navia R. & Seeger M. (Eds.) Biorremediación de suelos contaminados con compuestos orgánicos persistentes

(COPs). Ediciones Universidad de La Frontera, Temuco, Chile, ISBN 956-236-170-5, p.197-225, 2006.

2. Donaire, P.P.R.; Jardim, W.F. Capítulo 3 – Aplicación de la fotocatalisis heterogénea en aguas de Embalse de Campina Grande, Paraíba, Brasil. Livro: Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Marta I. Litter y Antonio J. González (Eds.), ISBN en trámite, p. 65-83,(2004).

3. Donaire, P.P.R.; Jardim, W.F. Capítulo 2 - Desinfección Solar de aguas de represa en Campina Grande, Paraíba, Brasil. Livro: “Desinfección Solar de aguas en comunidades rurales de América Latina” Marta I. Litter e Héctor D. Mansilla (Eds.) ISBN n. 987-43-6942-6 p. 37-62, 2003.

4. Donaire, P.P.R.; Jardim, W.F. Brasil: Caracterización del área de estudio – Paulínia-SP- Brasil. Livro: Relevamiento de comunidades rurales de América latina para la aplicación de Tecnologías Económicas para Potabilización de Aguas. Marta Litter (Ed.) ISBN número 987-43-5412-7, p. 31-42, 2002.

---

### **Congressos, Simpósios, Seminários e Cursos**

---

1. Duran, N., Donaire, P.P.R. “Remediação e biorremediação nas técnicas de remoção de poluentes em solos e águas subterrâneas: gasolinas. 1º Workshop Meio Ambiente, Ciência e Tecnologia, Recife, Pernambuco, Maio (2006).

3. Donaire, P.P.R., Moraes S.G., Durán, N., “The photocatalytic reactor development using nanosize titania-based binary metal oxide: TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>”, 4ª Reunião da Rede Nanobiotec, Campinas, São Paulo, Outubro (2005).

4. Moraes S.G., Donaire, P.P.R., Durán, N. “Tratamiento fotocatalítico de agua de río para consumo humano”. Simpósio SOLARSAFEWATER. Tecnologías Emergentes para estudiar los problemas de tratamiento de agua en países en desarrollo. Puerto Iguazú, Misiones, Argentina. p.82, (2005).

5. XII Congreso Ibérico y VII Iberoamericano de Energía Solar. Vigo, Galicia, España. Setembro (2004).

8. Donaire, P.P.R.; Moraes, S.G. Sánchez, B., Bueno, M.I.M.S., Durán, N. “Degradation of toluene one aromatic hydrocarbon components of BTEX by Photocatalytic Process using TiO<sub>2</sub> immobilized in glass”. 3<sup>rd</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Barcelona, España, June/July , p. 135-136 (2004).

---

### **Patentes**

1. N. Duran, P.P. Donaire, “Desenvolvimento de reator tubular para fotocatalise heterogênea com aplicação em sistemas aquosos”, PIBr, submetido (2006).

## RESUMO

O presente trabalho trata do desenvolvimento de um reator tubular fotocatalítico aplicado ao tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos voláteis, mais especificamente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). O reator opera com recirculação da amostra e é constituído por dois catalisadores semicondutores, o dióxido de titânio e o dióxido de zircônio ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ). Estes catalisadores foram depositados sobre substratos de vidro na forma de filme misto e ativados com luz artificial proveniente de 2 lâmpadas de luz negra de 15 W cada, representando uma intensidade luminosa total de  $3,6 \text{ mW cm}^{-2}$ . Os resultados demonstraram a viabilidade da utilização da fotocatalise heterogênea através da deposição de 15 camadas do filme misto sobre a matriz de vidro. A irradiação de água deionizada contaminada com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de BTEX resultou em 95,9% de remoção destes compostos em pH 6,6 e vazão de recirculação de  $280 \text{ mL min}^{-1}$ , onde somente o benzeno não alcançou o limite permitido pela legislação. A quantificação dos analitos foi realizada utilizando-se microextração em fase sólida (SPME). Observou-se uma cinética de pseudo-primeira ordem sendo a concentração inicial um fator limitante na taxa de degradação. A acetofenona foi a espécie intermediária detectada durante o processo fotocatalítico. No experimento de toxicidade utilizando *Daphnia similis* como organismo teste, a remoção de toxicidade foi atingida após 30 min de tratamento de água contaminada com gasolina onde o CE50-48 h inicial médio foi de 14,1% atingindo um CE50-48 h final médio de 84,3%.

**ABSTRACT**

The present work deals with the development of a photocatalytic tubular reactor to treat superficial and groundwaters contaminated with organic volatile compounds, more specifically benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX). The reactor was operated with sample recirculation and it was constituted by two semiconductor catalysts, the titanium dioxide and the zirconium dioxide ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ). These catalysts were deposited over glass substrate in the form of mixed film and activated with artificial light originated from two 15 W black light lamps representing an average light intensity of  $3.6 \text{ mW cm}^{-2}$ . The results showed the viability of heterogeneous photocatalysis using a deposition of 15 mixed film layers over the glass matrix. The photodegradation of deionized water contaminated with  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of BTEX gave a 95.9% of BTEX removal at pH 6.6 with a recirculation flow of  $280 \text{ mL min}^{-1}$ . Among the other components of BTEX, only the benzene did not reach the permitted limit by legislation. The analytes were quantified by solid phase microextraction (SPME). The kinetic of pseudo-first order was observed and being the initial concentration a limiting factor in the degradation rate. The acetophenone was the intermediate species detected during photocatalytic process. In the toxicity experiment using *Daphnia similis* as organism test, the toxicity removal was reached after 30 min of treatment of contaminated water with gasoline where the initial average CE50-48 h was 14.1% and reaching a final average CE50-48 h of the 84.3%.

## ÍNDICE

|                                                                         | <b>Página</b> |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Lista de Figuras.....                                                   | xxii          |
| Lista de Tabelas.....                                                   | xxv           |
| Lista de Abreviaturas e Símbolos.....                                   | xxvi          |
| <b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....</b>                                      | <b>3</b>      |
| <b>CAPÍTULO 2- OBJETIVO.....</b>                                        | <b>9</b>      |
| <b>CAPÍTULO 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                           | <b>13</b>     |
| 3.1 – A contaminação ambiental.....                                     | 13            |
| 3.1.1 – A contaminação das águas subterrâneas.....                      | 14            |
| 3.1.2 – A contaminação por hidrocarbonetos.....                         | 22            |
| 3.2 – Métodos convencionais de remediação de solo e água subterrânea... | 26            |
| 3.2.1 – Técnicas não-destrutivas.....                                   | 26            |
| 3.2.1.1 – Air Stripping.....                                            | 26            |
| 3.2.1.2 – Air Sparging.....                                             | 27            |
| 3.2.1.3 – Extração de Vapor do Solo (EVS).....                          | 27            |
| 3.2.2 – Técnicas destrutivas.....                                       | 27            |
| 3.2.2.1 – Pump and Treat/Controle Hidráulico.....                       | 27            |
| 3.2.2.2 – Biorremediação.....                                           | 28            |
| 3.2.2.3 – Oxidação Química.....                                         | 28            |
| 3.2.2.4 – <i>In situ</i> Flushing.....                                  | 28            |
| 3.2.2.5 – Tratamento térmico <i>in situ</i> .....                       | 28            |
| 3.3 – Processos Oxidativos Avançados.....                               | 29            |
| 3.3.1 – Fotocatálise Heterogênea.....                                   | 29            |
| 3.3.2 – Princípio da Fotocatálise.....                                  | 30            |
| 3.3.3 – Dióxido de titânio.....                                         | 33            |
| 3.4 – Processo Sol-Gel.....                                             | 34            |
| 3.5 – Reatores Fotocatalíticos.....                                     | 35            |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 4- MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                                                  | <b>39</b> |
| 4.1 – Construção do reator fotocatalítico.....                                                                               | 39        |
| 4.2 – Preparação do material suporte do reator.....                                                                          | 40        |
| 4.3 – Preparação do filme de TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....                                                        | 41        |
| 4.3.1 – Preparação do sol de dióxido de titânio.....                                                                         | 42        |
| 4.3.2 – Preparação do sol de dióxido de zircônio.....                                                                        | 42        |
| 4.3.3 – Obtenção do filme de TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....                                                        | 43        |
| 4.4 – Métodos de caracterização do filme TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....                                            | 44        |
| 4.4.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                                                                       | 44        |
| 4.4.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....                                                                     | 44        |
| 4.5 – Intensidade da Radiação Ultravioleta emitida pela lâmpada.....                                                         | 45        |
| 4.6 – Método Analítico para quantificação de BTEX.....                                                                       | 45        |
| 4.7 – Constante Cinética k <sub>2</sub> versus vazão de recirculação.....                                                    | 47        |
| 4.8 – O sistema experimental.....                                                                                            | 47        |
| 4.9 – Estudo do tempo de residência do contaminante no reator.....                                                           | 49        |
| 4.10 – Determinação da variação da concentração inicial de BTEX por<br>recirculação (Branco do reator).....                  | 50        |
| 4.11 – Quantificações iniciais de BTEX em água subterrânea contaminada<br>com gasolina e óleo diesel coletadas em campo..... | 50        |
| 4.12 – Preparação das águas contaminadas com BTEX em laboratório.....                                                        | 52        |
| 4.13 – Caracterização da água contaminada com gasolina em<br>laboratório.....                                                | 52        |
| 4.14 – Controle Analítico.....                                                                                               | 52        |
| 4.14.1 – Determinação do pH .....                                                                                            | 53        |
| 4.14.2 – Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....                                                                   | 53        |
| 4.14.3 – Determinação de oxigênio dissolvido.....                                                                            | 53        |
| 4.15 – Ensaio de toxicidade.....                                                                                             | 53        |
| 4.15.1 – Ensaio de toxicidade frente à <i>Daphnia similis</i> .....                                                          | 54        |
| 4.15.2 – Ensaio de toxicidade frente à Alga <i>S. capricornutum</i> .....                                                    | 54        |
| 4.16 – Determinação de intermediários de reação.....                                                                         | 54        |

|                                                                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                             | <b>59</b> |
| 5.1 – Caracterização do filme de TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....                                                                   | 59        |
| 5.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                                                                                      | 59        |
| 5.1.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....                                                                                    | 61        |
| 5.2 – Caracterização da lâmpada de luz negra.....                                                                                           | 62        |
| 5.3 – Resultados das análises de BTEX.....                                                                                                  | 63        |
| 5.3.1 – Quantificação de BTEX por CG.....                                                                                                   | 63        |
| 5.3.2 - Branco do reator.....                                                                                                               | 65        |
| 5.3.3 – Concentrações de BTEX em águas subterrâneas<br>contaminadas com óleo diesel e gasolina.....                                         | 65        |
| 5.4 – Resultados da cinética de degradação de BTEX em água<br>contaminada em laboratório.....                                               | 66        |
| 5.5 – Resultados da cinética de degradação de BTEX em água de poço<br>artesiano contaminada com gasolina em laboratório obtidos por CG..... | 71        |
| 5.6 – Resultados dos parâmetros experimentais monitorados nos ensaios<br>de fotodegradação.....                                             | 73        |
| 5.7 – Intermediários de reação.....                                                                                                         | 74        |
| 5.8 – Remoção de toxicidade da água de poço contaminada com gasolina.                                                                       | 78        |
| <b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS....</b>                                                                            | <b>83</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                                                      | <b>87</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                           | <b>Página</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>FIGURA 1</b> – Comportamento dos LNAPL e DNAPL após contaminação.....                                                                                                                                                                                  | 17            |
| <b>FIGURA 2</b> – Deslocamento da pluma de contaminação.....                                                                                                                                                                                              | 18            |
| <b>FIGURA 3</b> – Distribuição das áreas contaminadas no Estado de São Paulo em maio de 2006.....                                                                                                                                                         | 19            |
| <b>FIGURA 4</b> – Distribuição quanto ao estágio de remediação das áreas contaminadas no Estado de São Paulo em maio de 2006.....                                                                                                                         | 20            |
| <b>FIGURA 5</b> – Diagrama ternário água-etanol-gasolina.....                                                                                                                                                                                             | 24            |
| <b>FIGURA 6</b> – Vista frontal do reator fotocatalítico.....                                                                                                                                                                                             | 39            |
| <b>FIGURA 7</b> – Ilustração do material suporte do reator fotocatalítico.....                                                                                                                                                                            | 40            |
| <b>FIGURA 8</b> – Discos de teflon para suporte dos tubos de quartzo com o filme de $TiO_2/ZrO_2$ aderido.....                                                                                                                                            | 41            |
| <b>FIGURA 9</b> – Reator fotocatalítico em corte transversal com vista externa.....                                                                                                                                                                       | 41            |
| <b>FIGURA 10</b> – Procedimento de recobrimento dos tubos de quartzo com o filme de $TiO_2/ZrO_2$ .....                                                                                                                                                   | 43            |
| <b>FIGURA 11</b> – Esquema detalhado do sistema experimental: a) reservatório de recirculação, b) torneira de vidro, c) reator fotoquímico, d) bomba peristáltica, e) mangueiras de silicone, f) medidor de oxigênio dissolvido, g) fluxômetro de ar..... | 48            |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 12 –</b> | Etapas da coleta de água subterrânea contaminada com gasolina: (a) Abertura do piezômetro; (b) Piezômetro aberto; (c) Coleta de água subterrânea e (d) Acondicionamento da água.....                                                              | 51 |
| <b>FIGURA 13 –</b> | Micrografia obtida por MEV/EDS para a amostra recoberta 15 vezes com o filme misto dos óxidos de titânio/zircônio.....                                                                                                                            | 60 |
| <b>FIGURA 14 –</b> | Imagens elementares obtidas em campo claro (a); para o titânio (b) e para o zircônio (c).....                                                                                                                                                     | 61 |
| <b>FIGURA 15–</b>  | Variação da intensidade luminosa ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) em função da variação da distância entre a lâmpada e a parede do reator.....                                                                                                             | 62 |
| <b>FIGURA 16 –</b> | Cromatograma obtido por extração através do headspace numa amostra de água contaminada com gasolina, onde B: Benzeno, T: Tolueno, E: Etilbenzeno e X: Xilenos, por CG-FID.....                                                                    | 64 |
| <b>FIGURA 17 –</b> | Degradação fotocatalítica de água contaminada com (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno utilizando um reator de recirculação contínua para diferentes vazões de 100, 220, 280 e 400 $\text{mL min}^{-1}$ com RSD de 0,1-14%..... | 67 |
| <b>FIGURA 18 –</b> | Relação entre $k_2$ e vazão do sistema.....                                                                                                                                                                                                       | 68 |
| <b>FIGURA 19 –</b> | Resultados de degradação fotocatalítica para água contaminada em laboratório com BTEX (a) benzeno (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno, em função do tempo de reação com RSD de 0,2-10,4%.....                                               | 69 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 20</b> – | Resultados de degradação para benzeno. (a) concentração de benzeno em função do tempo de reação, (b) derivada primeira da concentração de benzeno em função do tempo de reação com RSD de 0,7-9,6%.....              | 70 |
| <b>FIGURA 21</b> – | Resultados de degradação fotocatalítica para água de poço contaminada com gasolina em laboratório em função do tempo de reação para (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno com RSD de 01,-14,6%..... | 72 |
| <b>FIGURA 22</b> – | Espectro de massas da acetofenona, com destaque para a estrutura da mesma.....                                                                                                                                       | 74 |
| <b>FIGURA 23</b> – | Cromatogramas da fotodegradação de 10,9 mg L <sup>-1</sup> de BTEX e formação do intermediário (a) fotodegradação de BTEX; (b) formação (30 min) e diminuição (120 min) da concentração de acetofenona.....          | 75 |
| <b>FIGURA 24</b> – | Evolução da formação da acetofenona durante a fotodegradação de 18,9 mg L <sup>-1</sup> de etilbenzeno.....                                                                                                          | 76 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                          | <b>Página</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>TABELA 1</b> – Valores orientadores para alguns compostos orgânicos em águas subterrâneas no Estado de São Paulo..... | 21            |
| <b>TABELA 2</b> – Características físico-químicas dos BTEX.....                                                          | 25            |
| <b>TABELA 3</b> – Poder de oxidação de reagentes usuais em relação ao cloro.                                             | 32            |
| <b>TABELA 4</b> – Curva analítica e linearidade para os padrões puros de BTEX.....                                       | 64            |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                                   |                                                                                                                       |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>BC</b>                         | Banda de condução                                                                                                     |
| <b>BTEX</b>                       | Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno                                                                                |
| <b>BV</b>                         | Banda de valência                                                                                                     |
| <b>CETESB</b>                     | Companhia de tecnologia de saneamento ambiental                                                                       |
| <b>CE50</b>                       | Concentração efetiva 50                                                                                               |
| <b>CG</b>                         | Cromatografia Gasosa                                                                                                  |
| <b>CL50</b>                       | Concentração letal cinqüenta                                                                                          |
| <b>COH</b>                        | Compostos orgânicos hidrofóbicos, do inglês: Hydrophobic Organic Compounds                                            |
| <b>COT</b>                        | Carbono orgânico total                                                                                                |
| <b>DNAPL</b>                      | Líquidos de fase não aquosa constituídos de COH mais densos do que a água, do inglês: Dense Non-Aqueous Phase Liquids |
| <b>e<sup>-</sup></b>              | Elétron fotogerado                                                                                                    |
| <b>E</b>                          | Energia                                                                                                               |
| <b>e<sup>-</sup><sub>BC</sub></b> | Elétron gerado na banda de condução                                                                                   |
| <b>E<sub>g</sub></b>              | Energia de "band-gap"                                                                                                 |
| <b>EMBRAPA</b>                    | Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias                                                                         |
| <b>Eq.</b>                        | Equação                                                                                                               |
| <b>EVS</b>                        | Extração de vapor do solo                                                                                             |
| <b>GWRTAC</b>                     | Ground-water Remediation Technologies Analysis Center                                                                 |
| <b>h<sup>+</sup></b>              | Lacuna fotogerada                                                                                                     |
| <b>h<sup>+</sup><sub>BV</sub></b> | Lacuna gerada na banda de valência                                                                                    |

|                          |                                                                              |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>h<math>\nu</math></b> | Energia dos fótons emitidos pela fonte luminosa                              |
| <b>L</b>                 | Litro                                                                        |
| <b>LD</b>                | Limite de detecção                                                           |
| <b>LNAPL</b>             | Líquidos de fase não-aquosa, do inglês: Light Non-Aqueous Phase Liquids      |
| <b>mg L<sup>-1</sup></b> | Miligramas por litro                                                         |
| <b>min</b>               | Minutos                                                                      |
| <b>POA</b>               | Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)                                         |
| <b>RSD</b>               | Desvio padrão relativo                                                       |
| <b>s</b>                 | Segundos                                                                     |
| <b>SVOC</b>              | Compostos orgânicos semivoláteis, do inglês: Semi-Volatile Organic Compounds |
| <b>USEPA</b>             | Agência de Proteção Ambiental Norte Americana                                |
| <b>UV</b>                | Ultravioleta                                                                 |
| <b>VOC</b>               | Compostos orgânicos voláteis, do inglês: Volatile Organic Compounds          |

---

# Capítulo 1

**"Como vou saber se completei a minha missão?**

**....Se você ainda respira, é porque ela ainda não terminou."**

**(Richard Bach)**

## **CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO**

O problema da gestão da contaminação de águas subterrâneas no Brasil é recente e os dados estatísticos apontam para uma demanda crescente deste recurso, visto que na Grande São Paulo, por exemplo, 95% das indústrias, hospitais, hotéis e condomínios têm poços de captação subterrânea de água. Não obstante à crescente importância alcançada como fonte de abastecimento público, predomina a abordagem extrativista, com base apenas nas experiências que estão sendo conduzidas em outros países ou regiões, cujas realidades hidrogeológicas, sociais, econômicas e culturais são por vezes muito diferentes (Ministério do Meio Ambiente, 2001).

Por isso, o desenvolvimento de novas tecnologias que visem uma aplicação em campo levando em consideração as características peculiares do local e permitindo a recuperação da potabilidade do recurso hídrico serão de grande relevância no tocante ao suprimento do déficit hídrico que ameaça o planeta.

Peralta-Zamora e col. (2005) relata que a contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis (VOC) tem sido destaque nas últimas décadas em função da frequência em que episódios de contaminação são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado.

Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e móveis da fração da gasolina, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). O benzeno é o mais tóxico, podendo provocar câncer quando em condições de exposição crônica, principalmente devido à exposição por via respiratória (Baird, 2002).

No Brasil é adicionada à gasolina uma proporção de 20 a 25% de etanol. Este é utilizado para aumentar a octanagem da gasolina, diminuindo assim a quantidade de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera. No entanto, o etanol pode aumentar a massa dos hidrocarbonetos na água subterrânea devido ao efeito de cosolvência e pode também ser o substrato preferencial para os microrganismos do aquífero,

dificultando a ação de transformação dos contaminantes BTEX (Fernandes e Corseuil, 2001).

Segundo Bernardes (2002) algumas tecnologias estão sendo utilizadas na remediação de águas subterrâneas contaminadas por VOC como o “*pump and treat*”, que consiste na retirada da água por bombeamento, remoção do poluente e por vezes, devolução da água no aquífero. Também se encontram como alternativa a extração de vapores do solo (EVS), recuperação de produto livre, torres de aeração, adsorção em carvão ativado, etc. Embora eficientes, tais processos apresentam sérias limitações, principalmente no tocante ao seu caráter não-destrutivo.

De acordo com United States Environmental Protection Agency (USEPA) e Ground Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC), (2006) algumas tecnologias de remediação de águas subterrâneas mais utilizadas atualmente são o *Air Stripping*, *Air Sparging*, Extração de Vapor do solo (EVS), Barreira Reativa, *Pump and Treat*/Controle Hidráulico, Biorremediação, Oxidação Química, *In situ Flushing*, Tratamento térmico *in situ*.

Com o aumento das áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo, surge a necessidade de novas tecnologias de tratamento para solucionar os problemas gerados, bem como diminuir os altos custos das tecnologias existentes. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vem de encontro a esta necessidade, devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, tais como gás carbônico e água, levando à mineralização total do poluente.

POA são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido a alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. Estes processos de oxidação geram espécies altamente oxidantes, primariamente os radicais hidroxila  $\bullet\text{OH}$  e em alguns casos o oxigênio singleto, que quando em quantidade suficiente, provocam a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

Com o desenvolvimento deste trabalho visou-se alcançar um método de tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX que tenha custo acessível, operação segura e que conduza à mineralização total do poluente para que a água possa ser utilizada superficialmente ou novamente reinjetada no aquífero.

No tocante ao desenvolvimento de novos materiais a serem aplicados na fotocatalise heterogênea (FH) utilizou-se em escala nanométrica e sob a forma de filme, o fotocatalisador dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) juntamente com o dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), que também é um semicondutor e quando combinados na forma de óxidos de filmes mistos apresentam uma melhora no processo de oxidação fotocatalítica (Zorn e col., 1999; Yu e col., 1998).

---

# Capítulo 2

**"Aprender é descobrir aquilo que você já sabe. Fazer é demonstrar que você o sabe.**

**Ensinar é lembrar aos outros que eles sabem tanto quanto você".**

**(Richard Bach)**

## **CAPÍTULO 2- OBJETIVO**

**A) Objetivo geral:** desenvolvimento e aplicação de um reator fotoquímico para tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX utilizando-se Fotocatálise Heterogênea.

### **B) Objetivos específicos:**

**B.1)** Montagem do reator fotoquímico para o tratamento de águas contaminadas com BTEX;

**B.2)** Preparação e caracterização do material suporte a ser utilizado no preenchimento do reator com o filme constituído de agregados de nanopartículas de dióxido de titânio e dióxido de zircônio;

**B.3)** Avaliação da eficiência de remoção de BTEX em águas subterrâneas utilizando como POA a fotocatalise heterogênea;

**B.4)** Estudo da toxicidade da água contaminada com BTEX;

---

# Capítulo 3

**"A grandeza não consiste em receber honras, mas em merecê-las..."**

**(Aristóteles)**

## CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 – A Contaminação Ambiental

No limiar do século XXI, a humanidade vem se defrontando com uma série de problemas globais – ambientais, financeiros, econômicos, sociais e de mercado. Neste quadro, as preocupações com o ambiente, em geral, e com a água, em particular, adquirem especial importância, pois as demandas estão se tornando cada vez maiores, sob o impacto do crescimento acelerado da população e do maior uso da água, imposto pelos padrões de conforto e bem-estar da vida moderna. Entretanto, a qualidade das águas da Terra – rios, lagos naturais e represas, em particular – dos ecossistemas e da vida, em geral, vem sendo degradada de uma maneira alarmante, e esse processo pode logo ser irreversível, sobretudo nas áreas mais densamente povoadas dos países emergentes, como o Brasil (Rebouças e col., 2002).

Entre outras crises sérias, a crise da água é uma ameaça permanente à humanidade e à sobrevivência da biosfera como um todo. Esta crise tem grande importância e interesse geral: além de colocar em perigo a sobrevivência do componente biológico, incluindo o *Homo sapiens*, ela impõe dificuldades ao desenvolvimento, aumenta a tendência a doenças de veiculação hídrica, produz estresses econômicos e sociais e aumenta as desigualdades entre regiões e países.

Os usos da água geram conflitos em razão de sua multiplicidade e finalidade diversas, as quais demandam quantidades e qualidades diferentes. Águas para abastecimento público, hidroeletricidade, agricultura, transporte, recreação, turismo, disposição de resíduos e indústria. Todos esses usos podem vir a ser conflitantes, gerando tensões que em muitos casos são resolvidas nos tribunais (Tundisi, 2003).

Entretanto, amplia-se a percepção de que a água é um recurso finito, de que há limites em seu uso e de que os custos do tratamento estão cada vez mais elevados.

No Brasil, a Lei 12.183/2005, que dispõe sobre a cobrança pela utilização dos recursos hídricos do domínio do Estado de São Paulo e a Lei 9.605/1998, que trata de

crimes ambientais, são exemplos muito claros de que empresas e órgãos públicos inevitavelmente terão de se adequar às normas e padrões de controle ambiental, visto que o desenvolvimento sustentável deve ser alcançado a qualquer custo. Vale ressaltar também que devido ao caráter criminal da Lei 9.605/1998 e da exigência dos mercados internacionais, as indústrias precisam estar livres de pendências judiciais para poderem manter-se competitivas.

Na América do Norte, os grandes lagos representam 90% da água doce dos Estados Unidos, suprindo com água potável 30 milhões de habitantes das grandes cidades. No entanto, os níveis dos lagos Superior, Michigan, Huron, Erie e Ontário estão próximos aos mais baixos registrados nos últimos 80 anos devido à evaporação da água, aos invernos mais quentes e ao abastecimento de água para as grandes metrópoles (USA Today [a], 2006). Tal situação levou os oito estados americanos de Minnesota, Wisconsin, Illinois, Indiana, Ohio, Michigan, Pennsylvania e New York e as duas províncias canadenses de Quebec e Ontario, que são banhados pelos grandes lagos, a estabelecerem em dezembro de 2006 um pré-acordo limitando o uso da água para fora da bacia hidrográfica que drena a água aos grandes lagos (USA Today [b], 2006).

Ferramentas de gestão ambiental, como o uso de tecnologias limpas, que minimizem a geração de subprodutos, obtendo o máximo de eficiência tendem a se estabelecer. Isto gera a crescente necessidade do desenvolvimento de pesquisas que visem alcançar tais objetivos.

### **3.1.1 – A contaminação das águas subterrâneas**

Com a crescente contaminação das águas superficiais, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento, constituindo uma grande reserva de água doce do planeta, em virtude da sua abundância e qualidade. Apesar da extrema importância dos aquíferos, as águas subterrâneas estão sendo contaminadas com o uso abusivo de agrotóxicos, fertilizantes, fossas sépticas, aterros sanitários e principalmente por depósitos subterrâneos de produtos químicos e combustíveis (Kulkamp e col., 2002).

A água subterrânea é aquela água de subsuperfície que se encontra na zona saturada dos aquíferos, movendo-se unicamente sob o efeito da força gravitacional. Portanto, tecnicamente nem toda água de subsuperfície é água subterrânea. Por exemplo, água de solo não é água subterrânea, pois as forças que a comandam são as eletroquímicas (capilaridade, adsorção). Assim, água subterrânea é aquela água de subsuperfície que é passível de ser captada em obras de engenharia como poços e drenos (CETESB, 2001a).

Em relação à água superficial, a água subterrânea apresenta vantagens como:

- ✓ Não ocupar espaço em superfície e ter maior quantidade de reservas;
- ✓ Sofrer menor influência nas variações climáticas;
- ✓ Ser passível de extração perto do local de uso;
- ✓ Estar mais protegida contra agentes poluidores e portanto apresentar melhor qualidade física, química e biológica.

Segundo a CETESB (2001a), a água superficial se infiltra e atravessa os diversos substratos horizontais em função das características do solo, classificados de acordo com seu nível de saturação em zonas saturadas (onde os poros, fraturas ou espaços vazios da matriz sólida estão completamente preenchidos por água) e zonas não saturadas.

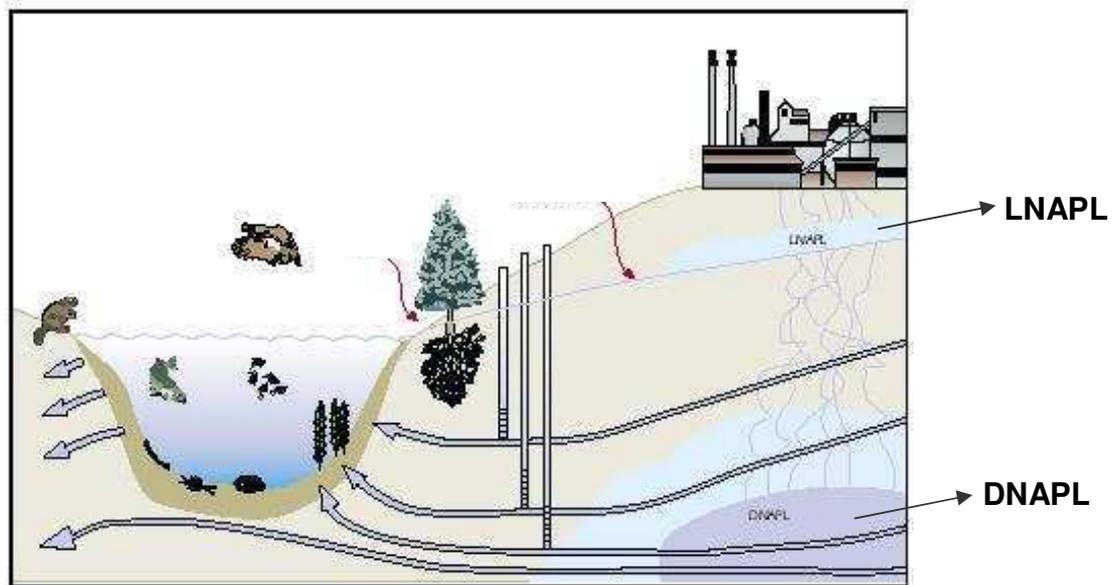
Assim, é importante ressaltar que, de forma sistêmica, o que ocorrer com o solo repercutirá nas águas subterrâneas, já que fazem parte do mesmo contexto, podendo resultar em alterações na qualidade da mesma. Portanto, a migração dos poluentes através do solo para as águas superficiais e subterrâneas constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos utilizados em abastecimento público, industrial, agrícola, comercial, lazer e serviços.

O comportamento dos compostos orgânicos que migram para o lençol freático depende exclusivamente de sua densidade relativa à da água ( $1,0 \text{ g mL}^{-1}$ ). Os chamados LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids) são líquidos não solúveis em água constituídos por COH (Hydrophobic Organic Compounds) os quais são compostos orgânicos hidrofóbicos menos densos do que a água e formam portanto uma pluma de contaminação na subsuperfície do lençol freático. Todos os hidrocarbonetos que têm uma massa molar pequena ou média pertencem a esse grupo inclusive a fração BTEX da gasolina e outros derivados do petróleo.

Em contraste, todos os solventes policlorados, classificados como DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids) líquidos de fase não aquosa constituídos de COH mais densos do que a água tendem a descer até a parte mais profunda dos aquíferos, como o cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,1,1-tricloroetano. A FIG. 2 ilustra o comportamento das plumas no lençol freático. Outros compostos orgânicos não-clorados, mas de massa molar elevada, como o creosoto e alcatrão também são DNAPL (Baird, 2002).

Deve-se considerar que, mesmo contendo baixa solubilidade em água, tanto os LNAPL como os DNAPL solubilizam-se gradualmente com o tempo, tornando-se então um suprimento contínuo de contaminantes para as águas subterrâneas, onde plumas de contaminação vão se formando na direção do fluxo da água, comprometendo assim todo o volume do aquífero.

Na FIG.2 podemos observar o deslocamento da água subterrânea dentro do lençol freático. A velocidade típica da mesma varia entre 1 metro por ano a 1 metro por dia. Os contaminantes que são transportados exatamente na mesma velocidade da água subterrânea são chamados conservativos e são poucos relativamente à quantidade de contaminantes existentes, por exemplo, cloretos, iodetos, fluoretos (Oliveira, 2001a). A grande maioria de compostos não-conservativos são transportados a velocidades inferiores à da água subterrânea.



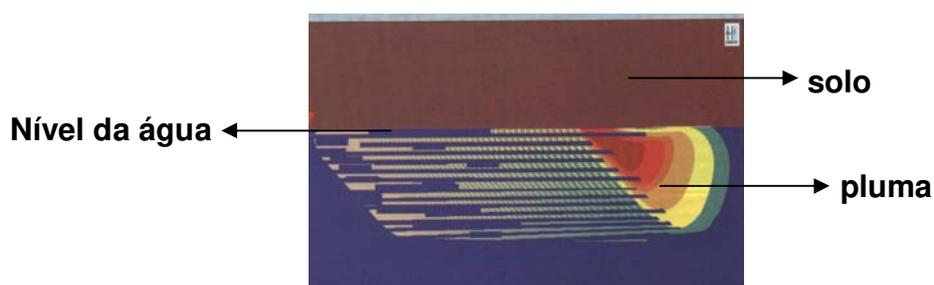
**FIGURA 1:** Comportamento dos LNAPL e DNAPL após contaminação

Uma contaminação causada pelo lindano, um pesticida, que apresenta uma velocidade cerca de 50 vezes menor demora 50 vezes mais para ser retirado do que uma contaminação por cloreto (conservativo). Por isso, contaminantes altamente retardados, requerem remediações específicas, que objetivem sua remoção baseada em suas propriedades físico-químicas específicas, de forma a acelerar a remediação.

No caso da água subterrânea, além da avaliação das tecnologias, devem ser considerados os mecanismos de transporte de massa, como advecção, difusão molecular, dispersão mecânica, etc., assim como os processos reativos e/ou de transferência de fase, como dissolução, volatilização e adsorção, considerando-se o balanço hídrico local, assim como as heterogeneidades intrínsecas ao meio poroso, onde caminhos preferenciais de fluxo podem existir (Oliveira, 2001a).

É importante ressaltar que em relação às técnicas utilizadas para remediação de áreas contaminadas, solo e/ou água subterrânea, dois tipos de reações na subsuperfície podem ocorrer: as destrutivas e as não-destrutivas. As reações destrutivas transformam o contaminante em outros compostos com maior ou menor grau de toxicidade. Estas reações incluem biodegradação, reações abióticas e decaimento radioativo. As reações não-destrutivas são processos que podem resultar

em mudanças na concentração do contaminante na água subterrânea, mas não transformam o composto. Nestas reações estão inclusas: adsorção, precipitação, dissolução e troca iônica (Peng e col. 2003).



**FIGURA 2** : Deslocamento da pluma de contaminação

*FONTE: Oliveira, 2001a*

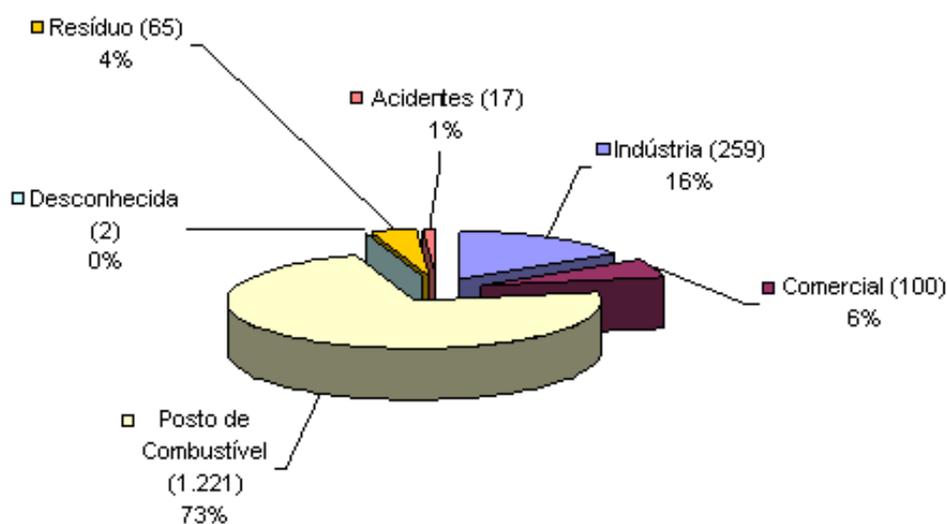
O controle e a fiscalização da qualidade das águas subterrâneas têm sido importante nos últimos anos em função do aumento da demanda por este recurso. De acordo com o levantamento realizado pela CETESB, 72% dos municípios do Estado de São Paulo (462) eram total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas (CETESB, 2001b). Atualmente, considerando-se o aumento do número de poços outorgados pelo DAEE, estima-se que essa porcentagem de uso seja muito maior (CETESB, 2004).

Segundo Baird (2002) os contaminantes orgânicos típicos dos suprimentos de água subterrânea em geral mais importantes são os solventes clorados, dentre eles tricloroetano  $C_2HCl_3$  e percloroetano  $C_2Cl_4$  e os BTX (benzeno  $C_6H_6$ , tolueno  $C_6H_5CH_3$  e os três isômeros do xileno  $C_6H_4(CH_3)_2$ ). Em áreas rurais, a contaminação de aquíferos pouco profundos por pesticidas orgânicos, como a atrazina, lixiviada da superfície, tem se tornado um problema preocupante.

No Brasil, a contaminação de águas subterrâneas vem merecendo cada vez mais atenção, tanto da população em geral, como dos órgãos estaduais de controle ambiental. Esse problema ambiental torna-se ainda mais grave para centros urbanos industriais como a Região Metropolitana de São Paulo.

De acordo com dados da CETESB, em maio de 2002, haviam 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo, em outubro de 2003, 727 áreas, em novembro de 2004, 1.336 áreas contaminadas, em maio de 2005, 1.504 e em novembro de 2005, 1.596. Em maio de 2006, a lista foi novamente atualizada atingindo 1664 áreas contaminadas (CETESB, 2006).

Os postos de combustíveis destacam-se na lista de maio de 2006 da Cetesb com 1.221 registros (73% do total), seguidos das atividades industriais com 259 (16%), das atividades comerciais com 100 (6%), das instalações para destinação de resíduos com 65 (4%) e dos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida com 19 (1%). A FIG.3 ilustra os percentuais citados.

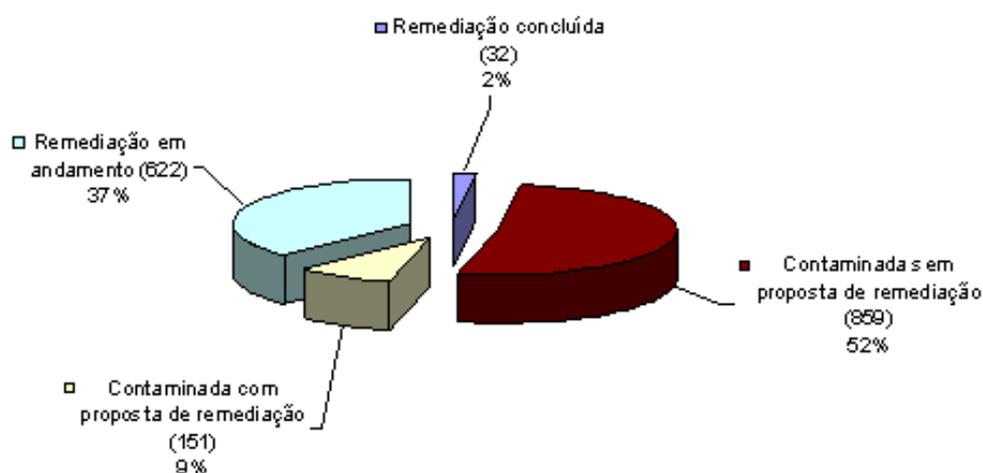


**FIGURA 3:** Distribuição das áreas contaminadas no Estado de São Paulo em maio de 2006.

Os riscos que os postos representam para a contaminação de águas e solos são questões muito recentes, tanto que este problema só foi enquadrado na legislação em 2000 com a resolução CONAMA 273. A partir desta e do programa de fiscalização desenvolvido pela Cetesb, deve ser realizada a investigação confirmatória com o objetivo de verificar a situação ambiental do empreendimento a ser licenciado, bem como a realização da troca dos equipamentos com mais de 20 anos de operação.

Ainda segundo o mesmo órgão ambiental, os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas foram: combustíveis líquidos, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), metais e solventes halogenados. A FIG.4 representa os percentuais quanto ao estágio de remediação em que se encontram tais áreas.

Nas áreas que se encontram em remediação ou a mesma foi finalizada, verifica-se que o bombeamento e tratamento (Pump and Treat) e a recuperação de fase livre foram as técnicas mais empregadas no tratamento das águas subterrâneas, enquanto a extração de vapores e a remoção de solo/resíduo destacam-se como as técnicas mais utilizadas para os solos.



**FIGURA 4:** Distribuição quanto ao estágio de remediação das áreas contaminadas no Estado de São Paulo em maio de 2006.

São Paulo é o primeiro Estado brasileiro a dispor de valores de referência de qualidade próprios para a avaliação dos graus de poluição dos solos e das águas subterrâneas. Segundo a CETESB, a Divisão de Solo, Águas Subterrâneas e Vegetação já vinha buscando desde 1994 formas de aperfeiçoar os critérios para a avaliação específica de solos e águas subterrâneas em função das condições locais, no tocante às condições climáticas, pedológicas, hidrogeológicas e tecnológicas para os principais contaminantes (CETESB, 2001b).

Para as águas subterrâneas, os valores de referência de qualidade (VRQ) para substâncias orgânicas antropogênicas foram estabelecidos como sendo o limite de detecção do método analítico. Os valores de intervenção foram estabelecidos como sendo os padrões de potabilidade da Portaria 518/2004 de 25/04/2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. A TAB.1 indica os valores orientadores para intervenção estabelecidos para alguns compostos orgânicos em águas subterrâneas no Estado de São Paulo.

**TABELA 1** - Valores orientadores para alguns compostos orgânicos em águas subterrâneas no Estado de São Paulo

| <b>Valores orientadores para Águas subterrâneas ( <math>\mu\text{g L}^{-1}</math> )</b> |                             |                     |                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| <b>Substância</b>                                                                       | <b>Valor de Intervenção</b> | <b>Substância</b>   | <b>Valor de Intervenção</b> |
| Benzeno                                                                                 | 5                           | 1,2 Dicloroetano    | 10                          |
| Tolueno                                                                                 | 170                         | Cloreto de vinila   | 5                           |
| Xilenos                                                                                 | 300                         | Pentaclorofenol     | 9                           |
| Estireno                                                                                | 20                          | 2,4,6 Triclorofenol | 200                         |
| Naftaleno                                                                               | 100                         | Fenol               | 0,1                         |
| Diclorobenzeno                                                                          | 40                          | Aldrin e Dieldrin   | 0,03                        |
| Hexaclorobenzeno                                                                        | 1                           | DDT                 | 2                           |
| Tetracloroetileno                                                                       | 40                          | Endrin              | 0,6                         |
| Tricloroetileno                                                                         | 70                          | Lindano (d-BHC)     | 2                           |
| 1,1,1 Tricloroetano                                                                     | 600                         | Etilbenzeno         | 200                         |

FONTE: Cetesb, 2004 e Portaria 518, 2004

Segundo CETESB (2001b) o valor de referência de qualidade indica as condições de um solo considerado limpo ou de águas subterrâneas em seu estado natural, constituindo uma base para os processos de avaliação dos riscos apresentados e de medidas de prevenção e controle a serem adotadas. O valor de alerta indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e o valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas acima do qual existe risco potencial à saúde humana.

### **3.1.2 – A contaminação por hidrocarbonetos**

As pesquisas relacionadas à contaminação de solo e águas subterrâneas por combustível derivado de petróleo tem gerado expressiva preocupação e motivado inúmeras pesquisas tanto no Brasil como no exterior (Cho e col., 2006; Schneider, 2005, Duarte, 2003; Tiburtius e col., 2005; Donaire e col., 2004; Crittenden e col., 1996) devido ao caráter mutagênico e cancerígeno de grande parte dos poluentes orgânicos, tanto pelo efeito de bioacumulação desses no ecossistema, bem como pela difícil remoção e tratamento dos mesmos no solo, água subterrânea e ar.

Os hidrocarbonetos são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em vários tipos de configurações estruturais, basicamente divididos em dois grupos, os alifáticos e os aromáticos. Na classificação estrutural dos alifáticos existem quatro classes denominadas alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos. Os aromáticos são divididos em monoaromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Baird, 2002)

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais “leves” do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220° C (Petrobrás, 2006).

A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. Pode ser originada como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), etc. (Petrobrás, 2006)

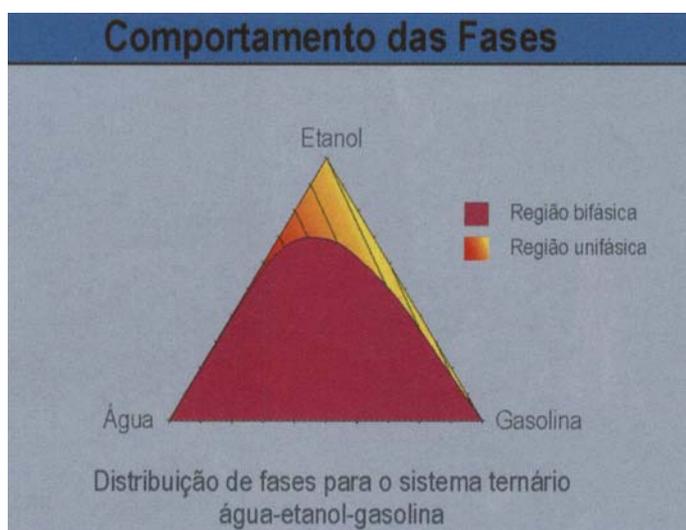
A avaliação dos riscos toxicológicos tem sido realizada através do monitoramento de compostos de maior mobilidade e de maior toxicidade no meio ambiente. Dentre esses, estão os do grupo BTEX, representado pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno (orto, meta e pára) e 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) (Schneider, 2005).

A utilização do etanol na gasolina teve início em 1931, numa proporção de 5% em volume como um aditivo antidetonante. Desde então, este percentual tem aumentado, variando de 20 a 25% ( $\pm 1$ ) em volume (Brasil, 2003).

Atualmente, o percentual do etanol na gasolina é de 23%, mas poderá aumentar a partir de janeiro do próximo ano, conforme divulgado na FolhaOnline (2006).

O etanol é solúvel em água (um composto polar) e em gasolina (formada predominantemente por compostos apolares). Por esta característica é classificado como um cosolvente. Isto implica que, numa mistura bifásica contendo água e gasolina, ao misturar-se etanol, este se distribuirá em proporções distintas entre a fase gasolina e a fase aquosa. Esta distribuição é razoavelmente complexa, pois a presença de etanol na água faz com que a solubilidade dos compostos da gasolina aumente. Logo, numa mistura bifásica de água e gasolina contendo etanol tem-se uma fase aquosa contendo água, etanol e gasolina e uma fase “oleosa” contendo gasolina, etanol e água, sendo que a partir de uma determinada proporção de etanol no sistema água-gasolina-etanol, este passa a ser unifásico (Oliveira, 2000)

A FIG.5 ilustra o diagrama ternário para o sistema água-gasolina-etanol, apresentando as regiões bifásica e unifásica.



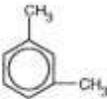
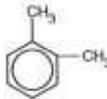
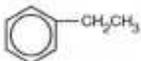
**FIGURA 5:** Diagrama ternário água-etanol-gasolina

*FONTE: Oliveira, 2000*

A mobilidade dos hidrocarbonetos do petróleo no solo, na água e no ar é definida em função das suas características físico-químicas como a massa molar, a solubilidade, a polaridade, a densidade e os coeficientes de distribuição (Schwarzenbach, 1993). O peso molecular afeta a densidade e a solubilidade do composto orgânico em água. A solubilidade, definida como sendo a máxima concentração de um composto químico em água considerando a influência da temperatura, tem grande importância na distribuição dos contaminantes para a água subterrânea.

A polaridade está associada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, o que influencia na distribuição dos contaminantes para a água. Os BTEX são compostos apolares e, portanto hidrofóbicos. A densidade relativa é a relação entre a densidade do composto e a densidade da água. A densidade relativa influencia a flotação dos compostos químicos (Schwarzenbach, 1993).

**TABELA 2:** Características físico-químicas dos BTEX

| Características                                                     | Benzeno                                                                           | Tolueno                                                                           | m-Xileno                                                                          | o-Xileno                                                                           | p-Xileno                                                                            | Etilbenzeno                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Estrutura Química                                                   |  |  |  |  |  |  |
| Fórmula Química                                                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                     | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                                                     | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                                                    | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                                                     | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                                                      | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                                                      |
| Peso molecular<br>(g mol <sup>-1</sup> )                            | 78                                                                                | 92                                                                                | 106                                                                               | 106                                                                                | 106                                                                                 | 106                                                                                 |
| Solubilidade em<br>água (µg L <sup>-1</sup> ) 25° C                 | 1700                                                                              | 515                                                                               | 158                                                                               | 175                                                                                | 198                                                                                 | 152                                                                                 |
| Pressão de vapor<br>(mm Hg) a 20° C                                 | 95,2                                                                              | 28,4                                                                              | 8,0                                                                               | 6,6                                                                                | 7,0                                                                                 | 9,5                                                                                 |
| Densidade relativa<br>a 20° C                                       | 0,8787                                                                            | 0,8669                                                                            | 0,8642                                                                            | 0,8802                                                                             | 0,8610                                                                              | 0,8670                                                                              |
| Coefficiente de<br>partição octanol-<br>água                        | 2,13                                                                              | 2,69                                                                              | 3,20                                                                              | 2,77                                                                               | 3,15                                                                                | 3,15                                                                                |
| Constante de Henry<br>a 25° (kPa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | 0,55                                                                              | 0,67                                                                              | 0,70                                                                              | 0,50                                                                               | 0,71                                                                                | 0,80                                                                                |

FONTE: Christensen e Elton, 1993

O grau de hidrofobicidade de um composto é representado pelo coeficiente de partição n-octanol-água,  $K_{ow}$ . Quanto maior o valor de  $K_{ow}$ , maior a hidrofobicidade e maior será a afinidade do composto pela matéria orgânica. Considerando uma amostra líquida de uma substância pura num recipiente fechado, tem-se que a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido é denominada pressão de vapor da substância (Atkins e

Paula, 2003). A constante da Lei de Henry expressa o particionamento de um composto químico entre o ar e a água (Schwarzenbach, 1993).

A TAB.2 apresenta a lista das principais propriedades que interferem na mobilidade dos BTEX no meio ambiente.

A maioria dos postos de combustível ainda utiliza tanques construídos em aço e sem revestimento de proteção contra corrosão. Recentemente, devido à Resolução 273 do CONAMA, esses tanques vêm sendo substituídos por outros mais seguros, com paredes duplas. No entanto, muitas das contaminações ocorridas no passado ainda precisam ser descobertas e remediadas.

### **3.2 – Métodos convencionais de remediação de solo e água subterrânea**

Muitos tipos de tecnologias convencionais e avançadas vêm sendo utilizadas na tentativa de tratamento e remediação de áreas contaminadas.

A USEPA (United States Environmental Protection Agency) e a Gwrtac (Ground Water Remediation Technologies Analysis Center) citam algumas das principais tecnologias de remediação de águas subterrâneas mais utilizadas no mundo, tanto únicas como conjugadas, de acordo com o grau de contaminação.

#### **3.2.1 – Técnicas não-destrutivas**

##### **3.2.1.1 – Air Stripping**

Air stripping é uma tecnologia não-destrutiva de remoção por aeração que permite a transferência de contaminantes orgânicos da fase líquida (águas superficiais ou subterrâneas) para a fase gasosa, onde então o gás é coletado e tratado. Air stripping é geralmente utilizado para tratar água subterrânea conjugado como tratamento de pump and treat. O equipamento utilizado é chamado de *air stripper* o qual força o ar através da água poluída (USEPA [a], 2006).

A maioria das aplicações de campo para esta tecnologia envolve compostos orgânicos voláteis halogenados. Aplicações para VOC não-halogenados, SVOC, pesticidas e compostos inorgânicos tem sido propostas baseadas em modificações específicas do processo.

### **3.2.1.2 – Air Sparging**

É uma técnica que consiste na injeção de ar sob pressão abaixo do nível d'água com o objetivo de se aumentar a remoção de contaminantes voláteis presentes na zona saturada (região onde os poros estão completamente preenchidos por água). Esta tecnologia é indicada para área contaminadas por compostos voláteis halogenados, não-halogenados e óleos (Oliveira, 2001b; Semer e Reddy, 1998).

### **3.2.1.3 – Extração de Vapor do solo (EVS)**

O sistema de EVS consiste de poços de extração, poços de injeção, bombas de vácuo, compressores de ar, medidores de vazão, amostradores, separadores ar/água e lacres impermeáveis. Sua aplicabilidade é na remoção de compostos orgânicos voláteis (VOC) e compostos orgânicos semivoláteis SVOC da zona não saturada, dita vadosa, do solo. O EVS reduz o tempo de descontaminação - *clean up* - pela remoção de fontes de contaminação da zona não saturada (USEPA [d], 2006).

## **3.2.2 – Técnicas destrutivas:**

### **3.2.2.1 – Pump and Treat/Controle Hidráulico**

O sistema pump and treat (P&T) ou seja, bombeamento e tratamento, consiste na retirada da água contaminada do aquífero através de poços de extração e posterior tratamento. Esse sistema geralmente está associado com outras tecnologias de remediação visando acelerar o tempo de descontaminação. A água subterrânea, após tratamento, pode ser reinjetada no aquífero, no caso das condições hidrogeológicas serem favoráveis, para melhorar a eficiência do sistema, já que o superbombeamento altera o gradiente hidráulico do sistema aquífero em tratamento.

### **3.2.2.2 – Biorremediação**

É um processo de tratamento natural no qual estão envolvidos processos físicos, químicos e biológicos cuja finalidade é a de explorar a capacidade que alguns microorganismos possuem em degradar contaminantes químicos e compostos tóxicos ou transformá-los em subprodutos menos prejudiciais ao meio. Tal mecanismo pode ser observado pela simples diminuição dos contaminantes no aquífero ou por reações de oxidação-redução resultante das atividades microbianas na presença de receptores de elétrons, (Silva e col., 2002).

### **3.2.2.3 – Oxidação Química**

É um processo de tratamento *in situ* que consiste na introdução de um ou mais oxidantes nos poços de monitoramento os quais são mantidos em recirculação até que o poluente tenha sido completamente tratado. Os contaminantes alvo são óleos, solventes e pesticidas.

### **3.2.2.4 – *In situ* Flushing**

É uma tecnologia que consiste na injeção de "soluções de lavagem" como surfactantes ou solventes misturados com água para aumentar a solubilidade do contaminante e assim deslocá-los em direção aos pontos onde serão removidos. Tem como objetivo aumentar a eficiência do método pump and treat e os principais contaminantes alvo são NAPL, óleos e resíduos perigosos (USEPA [c], 2006).

### **3.2.2.5 – Tratamento térmico *in situ***

Neste tratamento os contaminantes químicos tóxicos são mobilizados utilizando calor para conseqüente evaporação e captura dos mesmos nos poços de coleta. O calor pode destruir ou somente evaporar determinados poluentes.

### 3.3 – Processos Oxidativos Avançados

POA são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido a alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos.

Os POA (Processos Oxidativos Avançados) apresentam-se como uma alternativa de tratamento de solo e águas subterrâneas devido ao alto potencial de mineralização dos poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. As reações envolvidas neste processo baseiam-se na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são espécies altamente oxidantes e tem como característica a não seletividade, podendo degradar inúmeros compostos. Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e radiação ultravioleta (UV) (Herrmann, 2004).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por vários POA, que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida (Paz, 2006).

Os POA mediados por luz não são adequados para tratar misturas de substâncias com elevado coeficiente de absorção ou com altos teores de sólidos em suspensão, pois a eficiência quântica diminui por perda de luz, dispersão ou absorção competitiva.

#### 3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea (FH) tem se tornado cada vez mais conhecida já que muitos produtos que apresentam propriedades fotocatalíticas estão sendo comercializados. Dentre os muitos semicondutores utilizados como fotocatalisadores, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é praticamente o único material disponível para uso industrial até o momento (Hashimoto e col., 2005).

### 3.3.2 – Princípio da Fotocatálise

O sistema de FH teve sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Um dos primeiros trabalhos foi o desenvolvido por Fujishima e Honda, (1972) que tratou estudou a oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

De acordo com Hashimoto e col. (2005) os semicondutores, que atuam como fotocatalisadores, possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de "band-gap". A energia de "band-gap" ( $E_g$ ) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

Na fotocatálise heterogênea, um semicondutor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do "band-gap", resultando na promoção de elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), o que leva à formação de pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ). Estas espécies podem se recombinar, o que resulta na liberação de calor ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações redox. A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação  $e^-/h^+$  então, quanto menor a recombinação, maior a eficiência do semicondutor e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador (Moraes e col., 2000).

Herrmann (1999) descreve que as lacunas ( $h^+$ ), formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido à potenciais bastante positivos (+2.0 a +3.5 V), então reagem com a água ou com grupos de  $\text{OH}^-$  pré-adsorvidos na superfície do catalisador.

Elétrons deslocalizados, presentes na BC, são responsáveis pela distribuição das cargas negativas e podem migrar para a superfície da partícula onde apresentam potenciais entre 0 e  $-1,0$  V, sendo então bons redutores. O oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, pois podem aprisionar esses elétrons, formando íon radical superóxido e evitando o processo de recombinação elétron-lacuna (Herrmann, 1999).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), semicondutores, como o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e óxido de zinco ( $ZnO$ ) e radiação ultravioleta (UV), os quais podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida (Agustina, 2005).

O semicondutor fotocatalítico pode ser empregado na forma coloidal dispersa ou como um filme imobilizado. Em fotorreatores que operam com partículas de catalisador em suspensão, a velocidade de reação é predominantemente determinada pela intensidade da luz na superfície, pela eficiência quântica do catalisador e pelas propriedades de adsorção dos componentes reagentes e não reagentes na solução. No entanto, o uso de suspensões requer a separação e reciclo do catalisador ultrafino do fluido tratado, o que pode ser um inconveniente, tornando o processo caro e demorado. Além disso, a penetração da luz UV no interior da amostra no decorrer do processo fotocatalítico é limitada pela forte absorção das partículas do catalisador e das espécies orgânicas dissolvidas. Estes problemas podem ser contornados empregando-se fotorreatores, onde as partículas do catalisador são imobilizadas em um suporte inerte (Ray e Beenackers, 1998).

Na TAB.3 estão representados os potenciais de oxidação de algumas espécies, demonstrando que depois do flúor, o radical hidroxila é o oxidante mais enérgico.

A principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila é que seqüestradores desses radicais, tais como  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo (Legrini e col., 1993).

**TABELA 3** - Poder de oxidação de reagentes usuais em relação ao cloro

| <b>Espécies Reativas</b> | <b>E<sup>0</sup> (V, 25<sup>0</sup>C)</b> |
|--------------------------|-------------------------------------------|
| Flúor                    | 3,03                                      |
| <b>Radical Hidroxila</b> | <b>2,80</b>                               |
| Oxigênio Atômico         | 2,42                                      |
| Ozônio                   | 2,07                                      |
| Peróxido de Hidrogênio   | 1,78                                      |
| Radical Perhidroxila     | 1,70                                      |
| Permanganato             | 1,68                                      |
| Ácido Hipobromoso        | 1,17                                      |
| Dióxido de Cloro         | 1,57                                      |
| Ácido Hipocloroso        | 1,49                                      |
| <b>Cloro</b>             | <b>1,36</b>                               |
| Bromo                    | 1,09                                      |
| Iodo                     | 0,54                                      |

*Fonte: Domènech e col., 2004*

Blanco e col. (1999) cita que por diversas razões, o processo de tratamento e/ou purificação de águas mediante fotocatalise heterogênea (FH) com TiO<sub>2</sub> como catalisador é uma das aplicações fotoquímicas que mais tem despertado interesse na comunidade científica internacional. Por um lado, a FH se diferencia da maioria dos processos convencionais por não ser seletiva e poder empregá-la para tratar misturas

complexas de contaminantes. Por outro lado, a possibilidade da utilização de radiação solar como fonte de energia, outorga-lhe um importante e significativo valor meio ambiental, pois a constitui um exemplo claro de tecnologia sustentável.

### 3.3.3 – Dióxido de titânio

De todos os semicondutores já utilizados, o  $\text{TiO}_2$  tem sido o mais usado, pois apresenta vantagens como a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos, possibilidade de ativação por luz solar e disponibilidade (Hashimoto e col., 2005).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) apresenta três modificações cristalinas na natureza: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Anatase e brookita podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo, se submetidas a temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$ . As formas estruturais comuns, anatase e rutilo, têm sido freqüentemente estudadas, usando uma variedade de técnicas. Tanto a forma anatase como a rutila são ativas em reações fotocatalíticas, mas, mesmo apresentando energias de *band gap* similares, a forma anatase apresenta uma maior atividade fotocatalítica (Bickley e col., 1991)

O aumento da atividade fotocatalítica de materiais de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturados tem sido objeto de estudo através da dopagem do mesmo com metais de transição para modificar sua energia de band-gap ou pelo estabelecimento de junções entre fases diferentes, metal-semicondutor ou semicondutor-semicondutor, com o objetivo de reduzir a recombinação de cargas (Zorn e col., 2000).

Segundo Hernández-Alonso et al. (2006) um aumento considerável da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  tem sido alcançado pela incorporação de outros semicondutores com band-gap maior como  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ . Enquanto o band-gap do  $\text{TiO}_2$  é 3,2 eV, o do dióxido de zircônio é de 5,5 eV.

Estudos realizados com óxidos de metal binários, como  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  preparados como pó ou filmes finos têm demonstrado que estes exibem uma atividade fotocatalítica

maior do que o  $\text{TiO}_2$  puro, possivelmente devido a um aumento na área superficial do  $\text{TiO}_2$ , um aumento na acidez da superfície e na prevenção de crescimento cristalino (Liu, 2003).

Segundo Fu e col. (1996) a decomposição fotocatalítica em fase gasosa de 140 ppmv de etileno utilizando um reator tubular de vidro com passagem única iluminado por 4 lâmpadas de luz negra (365 nm) de 4 W por 3 horas e empacotado com filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  foi 3 vezes mais eficiente para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ .

A degradação fotocatalítica de vapor de acetona com o filme de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  foi realizada por Zorn e col. (1999) utilizando um reator tubular de vidro de passagem única de 27 mL empacotado com 80 anéis de vidro recoberto com o filme. Para a iluminação foram utilizadas 4 lâmpadas de luz negra (365 nm) de 4 W. Os autores encontraram um aumento significativo da eficiência entre 30 e 77 °C, enquanto que acima desta temperatura já não ocorreu melhora provavelmente devido à diminuição da radiação UV por efeito da temperatura.

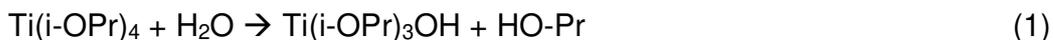
### 3.4 – Processo Sol-Gel

O processo sol-gel consiste na hidrólise de precursores contendo espécies metálicas que são convertidos a óxidos de interesse através das etapas de hidrólise e policondensação durante e após o contato do substrato com a solução de precursores. Na obtenção de filmes homogêneos e transparentes, a hidrólise e condensação devem ocorrer de maneira simultânea e lenta, levando à formação de uma microestrutura em forma de gel (Guizard, 1996).

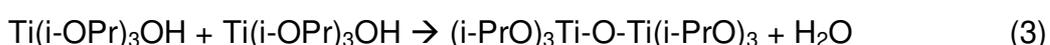
Os materiais usados na preparação do sol são geralmente sais inorgânicos de metal ou compostos orgânicos de metal como os alcóxidos.

As reações envolvidas na hidrólise de alcóxidos usando o isopropóxido (i-OPr) de titânio (Ti) como exemplo estão especificadas abaixo:

Hidrólise do precursor com formação de grupos OH terminais



Condensação



As etapas de hidrólise e condensação do filme são dependentes da razão molar de água no alcóxido, temperatura, pH e presença de aditivos.

Posteriormente se produz a peptização, que permite que o precipitado se transforme em um sol, ou seja, um sistema coloidal. Isto ocorre como consequência da presença de um meio ácido ou básico que garante altas cargas superficiais nas partículas (Guizard,1996).

Para eliminar o excesso de subprodutos e/ou reagentes de reação, os sóis são dializados, resultando em partículas de alta área superficial.

A maior vantagem relacionada ao processo sol-gel consiste nas baixas temperaturas envolvidas na obtenção dos materiais. Além disso, os filmes depositados sobre substrato de vidro apresentam boa adesão devido à reação química entre os grupos Si-OH do vidro com metal-O ou metal-OR dos precursores.

### 3.5 – Reatores Fotocatalíticos

Diversos reatores fotocatalíticos vêm sendo desenvolvidos para o tratamento de compostos orgânicos utilizando fotocatalise heterogênea e filmes de dióxido de titânio dopados ou não, com diferentes geometrias e características hidrodinâmicas de funcionamento. No entanto, parâmetros como diversidade das configurações dos fotorreatores, fontes de luz empregadas, composições do catalisador, características

intrínsecas do composto alvo, fase de tratamento do contaminante, entre outros, levam a uma maior dificuldade de comparação dos resultados.

Cho e col. (2006) utilizaram dois POA para tratar águas subterrâneas contaminadas com BTEX e TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo): fotocatalise heterogêna, com o catalisador  $\text{TiO}_2$  em pó e Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ ), ambos sob irradiação de luz solar.

Dezhi e col. (2005) desenvolveram um reator fotocatalítico de fluxo contínuo para o tratamento de tolueno utilizando folhas porosas de níquel recobertas com o catalisador  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe. A irradiação do catalisador foi realizada por lâmpada UV.

Crittenden e col. (1996) utilizaram um fotorreator tubular solar para teste em campo na degradação de água subterrânea contaminada com BTEX. O catalisador foi dopado com platina, suportado sobre sílica gel e depois empacotado dentro do reator. O processo foi realizado com passagem única da água contaminada.

No tocante aos materiais passíveis de serem utilizados nos reatores para processos de fotocatalise, deve-se ter em conta a necessidade do material possuir elevada transmissividade ao UV e resistência à degradação, tornando a escolha dos mesmos um tanto limitada (Blanco e col., 2004).

Entre as possíveis alternativas se encontram:

- fluoropolímeros, que são inertes quimicamente, apresentam-se como bons difusores de luz UV, boa transmissividade e resistência;
- materiais acrílicos;
- vários tipos de vidro, necessariamente com baixo conteúdo de ferro, já que este absorve UV. O quartzo, apesar de mais caro, é também um excelente material devido a sua elevada transmissividade ao UV, ou seja, quase 100%.

---

# Capítulo 4

**"Há muitas razões para desistir. Todas, absolutamente todas falsas..."**

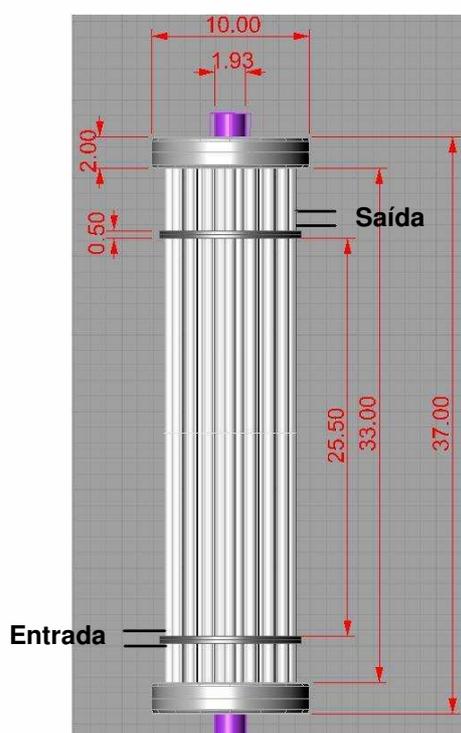
**Os limites estão em você, não em regras criadas por outros.**

**(Van Gogh)**

## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Construção do reator fotocatalítico

O sistema de tratamento de água foi desenvolvido para trabalhar em recirculação, onde o fluido permanece por um determinado tempo no meio reacional fotocatalítico e ora permanece fora do mesmo quando está passando pelo tanque de recirculação.



**FIGURA 6:** Vista frontal do reator fotocatalítico

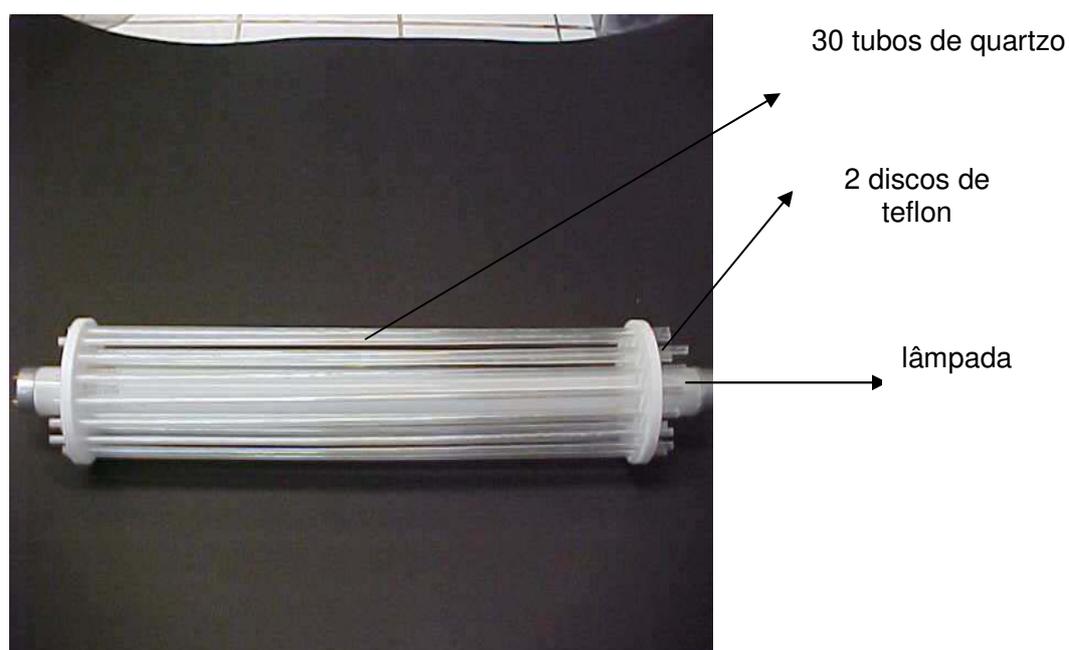
O reator fotocatalítico é constituído por um corpo cilíndrico de vidro e tampas de teflon nas extremidades. A tampa de teflon da parte inferior do reator está fixamente aderida ao mesmo enquanto que a da parte superior é removível para possibilitar a limpeza e manutenção do reator.

O reator possui 37 cm de comprimento, 9 cm de diâmetro interno, volume útil de 1,325 L, o qual foi medido numa proveta e uma lâmpada de luz negra de 15 W (Sylvania F15W/BL) inserida no centro e fixa na parte inferior do reator através da tampa de teflon conforme ilustrado na FIG. 6 .

#### 4.2 – Preparação do material suporte do reator

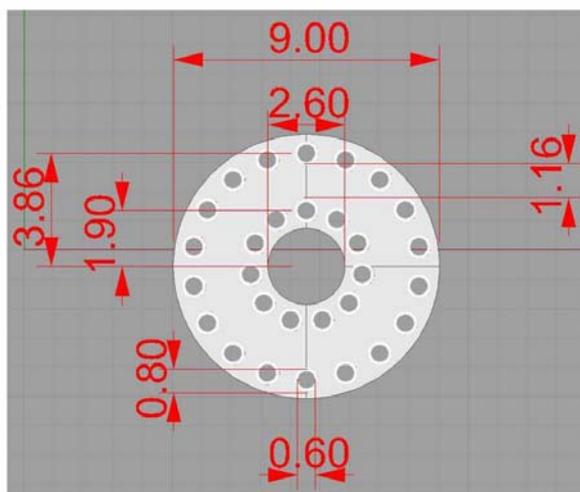
O material suporte para o preenchimento do reator fotocatalítico consiste de um aparato com 30 tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro externo e 2 mm de diâmetro interno, sustentados entre 2 discos de teflon (conforme FIG. 7) encaixados nas extremidades da lâmpada e do reator.

O catalisador apresenta-se sob a forma de filmes finos de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  aderidos na superfície interna e externa dos tubos, de acordo com a FIG.7 abaixo representada:



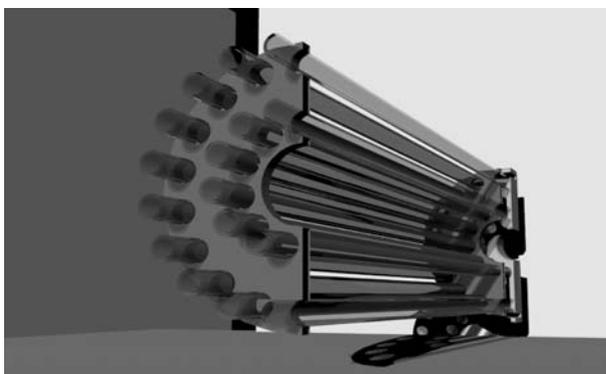
**FIGURA 7:** Ilustração do material suporte do reator fotocatalítico

De acordo com a FIG.7 e 8, os discos de sustentação dos tubos com o catalisador foram construídos especificamente com material inerte, neste caso teflon, para garantir que não houvesse deteriorização dos mesmos quando em contato com a mistura de hidrocarbonetos.



**FIGURA 8:** Discos de teflon para suporte dos tubos de quartzo com o filme de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  aderido.

A FIG.9 ilustra o reator fotocatalítico em corte transversal para melhor visualização interna do funcionamento do sistema operacional.



**FIGURA 9:** Reator fotocatalítico em corte transversal com vista interna.

### 4.3 – Preparação do filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

Os sóis de titânio e zircônio foram preparados por hidrólise de isopropóxido de titânio e isopropóxido de zircônio em excesso de água à temperatura ambiente seguido de peptização ácida e purificação por diálise.

Os primeiros experimentos de preparação dos filmes finos de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  para o recobrimento do material suporte do reator fotoquímico foram realizados no Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas em Madrid, Espanha, sob coordenação do Dr. Roberto Candal e Dr. Benigno Sánchez Cabrero.

Para a preparação do sol de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{ZrO}_2$  utilizou-se o método sol-gel de acordo com o procedimento de Zorn e col. (1999) descrito a seguir, sendo que para o recobrimento dos tubos foi utilizada uma mistura destes sóis de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  na proporção de 88% e 12% (m/m), ou seja, 7,0:3,0.

O filme de  $\text{TiO}_2$  foi desenvolvido de acordo com a patente US6285816-B1. Os mesmos autores desenvolveram o filme misto de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  para degradação fotocatalítica em fase gasosa de alguns compostos como etileno (Fu e col., 1996), vapor de acetona, (Zorn e col., 1999) e propano, isobutano e n-butano (Twesme e col., 2006).

#### **4.3.1 – Preparação do sol de dióxido de titânio**

Para a preparação do sol de titânio, 900 mL de água deionizada foram acidificados com 6,5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e lentamente 74 mL de isopropóxido de titânio foram sendo adicionados nesta solução formando uma suspensão branca. O sistema foi mantido sob agitação por 3 dias até formar um sol claro com um pH de aproximadamente 1,5. Depois, o sol foi dialisado utilizando-se uma membrana para diálise, marca Spectrum Medical Indus, 3500 M.W., até pH 2,9, obtendo-se o  $\text{TiO}_2$  puro.

#### **4.3.2 – Preparação do sol de dióxido de zircônio**

Para a preparação do sol de zircônio, 900 mL de água deionizada foram acidificados com 6,5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e lentamente 74 mL de isopropóxido de zircônio foi sendo adicionado nesta solução. Depois, o mesmo foi dialisado até pH 2,9, obtendo-se o  $\text{ZrO}_2$  puro.

### 4.3.3 – Obtenção do filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

Os tubos de quartzo foram lavados com detergente não iônico, fervidos por 3 vezes com água destilada e secos em estufa para garantir que a superfície estivesse limpa. Depois foram depositados numa bandeja de aço inox vazada, especialmente construída para tal finalidade (FIG.10). Posteriormente, os tubos foram imersos na mistura de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  por 3 minutos, escorridos e secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$ . Após 15 repetições deste procedimento, os tubos foram calcinados à  $450^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Inicialmente os tubos foram recobertos em 3 etapas de imobilização e testados para a fotodegradação de água subterrânea real. Entretanto, como a eficiência de degradação do sistema no primeiro ensaio realizado com água subterrânea contaminada com gasolina foi praticamente nula, optou-se em adicionar mais catalisador. Então, repetiu-se o procedimento de imobilização por 15 vezes.

Ao final do processo foram obtidos tubos de quartzo recobertos por várias camadas de sólido de coloração branca por dentro e fora dos mesmos.



**FIGURA 10:** Procedimento de recobrimento dos tubos de quartzo com o filme de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

## 4.4 – Métodos de caracterização do filme TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Para a caracterização do material recoberto com o filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a microssonda de energia dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

### 4.4.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de verificar a homogeneidade morfológica do sólido disperso e sua constituição, procedeu-se à análise do filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> por Microscopia Eletrônica de Varredura-Espectroscopia Dispersiva em Energia (MEV-EDS).

Para tal, a amostra foi fixada em um porta-amostra de latão utilizando uma fita de carbono. Em seguida, a mesma foi metalizada com carbono pelo processo de *Sputtering* (evaporação do metal e deposição de uma fina camada – 10 nm – sobre a amostra) utilizando-se um metalizador BAL-TEC. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360LV, utilizando-se uma tensão de aceleração de 20 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados.

### 4.4.2– Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As nanopartículas do filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> foram caracterizadas por Microscopia eletrônica de transmissão e imagem espectroscópica elementar em um microscópio eletrônico (80 keV) equipado com um filtro de energia Castaing-Henry-Ottensmeyer dentro da coluna.

Para a preparação da amostra, um tubo de quartzo com o filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> foi mantido num béquer de 20 mL contendo 10 mL água em um banho de ultra-som Unique (50 W) por 15 minutos. Uma gota desta dispersão foi depositada num porta-amostra de cobre (300 mesh-Ted Pella) coberto previamente com um filme de parlódio e carbono.

Imagens elementares foram obtidas para os elementos relevantes encontrados na amostra, utilizando elétrons monocromáticos correspondentes às bordas de absorção do titânio e zircônio. As energias selecionadas foram de  $564 \pm 10$  keV para Ti e  $344 \pm 10$  keV para Zr.

#### **4.5 – Intensidade da Radiação Ultravioleta emitida pela lâmpada**

Experimentos em FH frequentemente envolvem o uso de lâmpadas de luz negra para simular o espectro solar UV no ambiente de laboratório (Vijayaraghavan e Goswami, 2002). A radiação UVA tem comprimento de onda máximo em 350 nm.

Para medida da intensidade da radiação UV emitida pela lâmpada de luz negra, utilizou-se um radiômetro Cole Parmer, modelo VLX, calibrado para o comprimento de onda de 365 nm para a realização da medida da variação da intensidade da radiação UV entre a parede da lâmpada até a parede interna do reator.

Inicialmente posicionou-se a lâmpada, destituída do reator, verticalmente num suporte. Então, um radiômetro foi colocado junto à fonte luminosa, uma vez que nesta posição obtém-se a intensidade de radiação máxima da lâmpada e neste ponto, a distância da fonte emissora é zero. Em seguida, o radiômetro foi sendo deslocado perpendicularmente à lâmpada por uma distância de 30 mm, já que a distância entre a parede da lâmpada até a parede interna do reator é 23 mm e efetuou-se a medida da intensidade a cada nova posição do sensor.

#### **4.6 – Método Analítico para quantificação de BTEX**

A técnica analítica utilizada para a pré-concentração dos analitos foi a microtécnica de SPME (Microextração em Fase Sólida). A SPME não utiliza solvente, tem alto poder de concentração (adequando-se com as sensibilidades dos detectores de CG), é aplicável a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo (Valente e Augusto, 2000; Pawliszyn, 1997).

De acordo com Valente e Augusto (2000) a teoria de SPME baseia-se na cinética de transferência de massa entre fases e na termodinâmica que descreve o equilíbrio de partição do analito entre elas. Trata-se de um processo baseado em equilíbrios simultâneos em sistemas multifásicos. Um sistema trifásico ideal simples é o de uma fibra mergulhada numa matriz aquosa com um headspace; sistemas reais são mais complexos pois, nem o headspace nem a matriz são soluções ideais, os analitos podem interagir entre si, com as paredes do frasco e eventualmente com o bastão de sílica fundida da fibra.

O princípio operacional da SPME é a sorção de espécies de amostras sólidas ou líquidas sobre filmes de sorventes depositados sobre fibras de sílica fundida. Sob condições próprias, equilíbrio entre a amostra e o sorvente é alcançado e a quantidade de analito extraída dependerá de sua concentração na amostra e sua afinidade pelo material de recobrimento, bem como das dimensões da fibra (comprimento e espessura do filme do sorvente e alguns parâmetros operacionais como temperatura de extração, força iônica, etc. (Silva e Augusto, 2005).

Para a determinação de BTEX nos experimentos de fotodegradação foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (GC-FID) da marca Perkin-Elmer e modelo Autosystem XL com injetor split/splitless, ajustado no modo splitless, coluna HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) e hélio como gás de arraste (1,1 mL min<sup>-1</sup>). As temperaturas foram: injetor 230° C, detector 250° C e forno 40° C (2 min), 7° C min<sup>-1</sup> → 110° C, 20° C min<sup>-1</sup> → 130° C (1 min).

Para as extrações, 3 mL de solução contendo BTEX em concentrações variáveis foram adicionados em frascos de reação de 7 mL com septo de silicone e mantidos sob agitação magnética a 1200 rpm por 5 min para formação do *headspace*. Em seguida, a fibra foi exposta ao *headspace* e mantida por mais 5 min em equilíbrio, sendo posteriormente injetada no cromatógrafo para início da corrida cromatográfica.

## 4.7 – Constante Cinética $k_2$ versus vazão de recirculação

Matthews (1987) utilizou em seus experimentos de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos um reator desenvolvido para operar em regime de recirculação e estudou alguns parâmetros cinéticos que influenciavam o processo, como concentração inicial do soluto e variação da vazão de recirculação do fluido. A partir da integração da expressão de Langmuir e do método dos mínimos quadrados, desenvolveu a seguinte equação (Eq.4) para encontrar a constante  $k_2$ :

$$k_2 = k^* \beta FR / (1 + \beta FR) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:  $k^*$  é o valor limite de  $k_2$  que é igual a 14,7,  $\beta$  é a constante de proporcionalidade que é igual a 0,0136 e FR é a vazão em  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$

A constante  $k_2$  trata-se da taxa limitante da reação ao máximo de conversão do soluto para as condições experimentais utilizadas. Então, esta equação explica a influência da variação da vazão de recirculação do fluido no sistema de tratamento até determinado ponto, onde a partir do qual já não exerce mais nenhuma influência no processo.

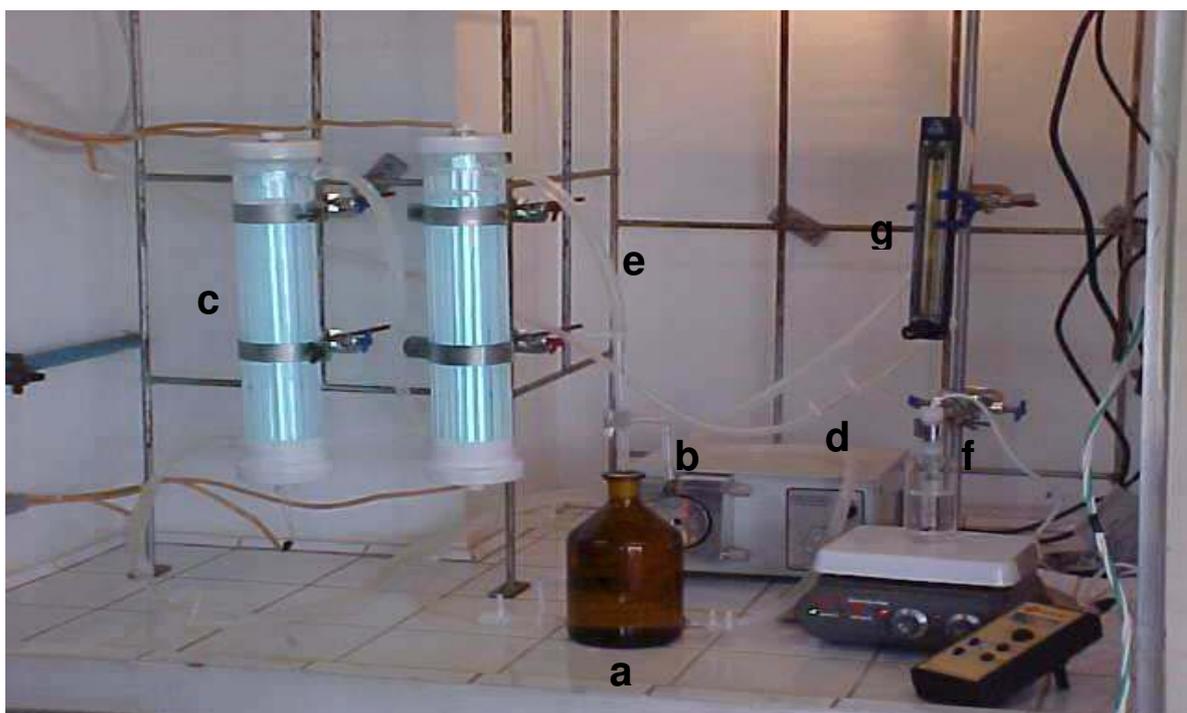
## 4.8 – O sistema experimental

O sistema experimental era constituído por 2 reatores exatamente iguais conectados entre si e alimentados com água contaminada através de uma bomba peristáltica e um reservatório de recirculação de água também acoplado ao sistema. Os reatores permanecem fixados verticalmente a um suporte metálico, conforme FIG. 11 e a água é bombeada do reservatório em fluxo ascendente. Os ensaios foram realizados com recirculação da água contaminada com BTEX, sendo esta continuamente transferida do reator para o reservatório.

O reservatório de recirculação possuía um volume de 1,175 litros e era preenchido completamente até a borda antes de iniciar o tratamento, resultando num volume total de 4 L de água a ser tratada, considerando-se o volume útil dos 2 reatores mais o do reservatório.

Um fluxo de oxigênio na vazão de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  entra pela parte inferior do reservatório e era mantido até o final do tratamento para garantir a eficiência do processo fotocatalítico. O fluxo de oxigênio era controlado por um fluxômetro marca AALBORG, também mantido conectado ao sistema através de mangueiras de silicone e a quantidade de oxigênio dissolvido presente na água era monitorada a cada retirada de amostra utilizando um medidor de oxigênio dissolvido.

A Fig. 11 ilustra a representação esquemática do sistema experimental



**FIGURA 11:** Esquema detalhado do sistema experimental: a) reservatório de recirculação, b) torneira de vidro, c) reator fotoquímico, d) bomba peristáltica, e) mangueiras de silicone, f) medidor de oxigênio dissolvido, g) fluxômetro de ar.

#### 4.9 – Estudo do tempo de residência do contaminante no reator

Segundo Ajona e Vidal (2000) o tempo de detenção hidráulico ou tempo de residência é obtido por meio da variação da vazão do sistema. A relação existente entre vazão, volume e tempo de residência é dada pela Eq.5:

$$t_{res} = V_{reator} / Q \quad \text{Eq.5}$$

Onde: Q = vazão (L/min); V = volume útil do reator (L) e t = tempo de residência (s).

Para o cálculo do tempo de residência foi utilizado um cronômetro para marcar o tempo necessário para completar o volume de 500 mL de água e então a partir daí, encontrar a vazão real. Posteriormente substituiu-se na Eq.5 a vazão e o volume do reator, obtendo-se o tempo de residência correspondente à vazão.

Para um sistema onde o fluido está continuamente recirculando entre o reator e um tanque de recirculação podemos também expressar o tempo de residência ou tempo de exposição pela Eq.6 :

$$t_{exp} = t_{total} \times V_{ilum} / V_{total} \quad \text{Eq.6}$$

Onde  $V_{total}$  = volume total de fluido sendo tratado;  $t_{exp}$  = tempo de exposição ou residência;  $V_{ilum.}$  = volume útil do reator.

Quando se deseja comparar experimentos com vazão de recirculação fixa pode-se utilizar a equação 5 e para experimentos onde a vazão é um fator variante, utiliza-se a equação 6.

#### **4.10 – Determinação da variação da concentração inicial de BTEX por recirculação (Branco do reator)**

Com a finalidade de averiguar se estariam ocorrendo variações na concentração inicial do analito dentro do reator devido à volatilização e/ou escape através do sistema operacional, já que oxigênio estava sendo constantemente borbulhado, foram realizados diversos experimentos designados de “branco do reator”. Nestes experimentos, a água contaminada com uma mistura de BTEX foi mantida em recirculação com a lâmpada desligada e as amostras coletadas e quantificadas após tempos determinados de recirculação. Os ajustes operacionais foram então realizados no reator a fim de minimizar ao máximo as perdas dos analitos.

#### **4.11 – Quantificações iniciais de BTEX em água subterrânea contaminada com gasolina e óleo diesel coletadas em campo**

Com o intuito de averiguar qual a concentração de BTEX eventualmente encontrada num lençol freático contaminado com gasolina e/ou óleo diesel, procedeu-se a um trabalho de campo para coleta das amostras de água e posterior quantificação dos analitos de interesse.

A coleta da água subterrânea contaminada com gasolina foi realizada no município de Americana, dentro das dependências de um posto de gasolina onde ocorreu vazamento do combustível devido ao rompimento de um tanque de armazenamento subterrâneo de gasolina e conseqüente percolação da mesma através do solo, atingindo o lençol freático. A fase livre foi removida por uma empresa de engenharia especializada, mas a fase dissolvida permanecia contaminada com os hidrocarbonetos. A FIG.12 ilustra algumas etapas da coleta.

A coleta de água contaminada com diesel foi realizada na cidade de São Vicente, num posto de abastecimento onde ocorreu um vazamento de óleo diesel e posterior contaminação do lençol freático. Embora houvesse informação de que a fase livre já havia sido removida por uma empresa de engenharia especializada, constatou-se ao chegar no laboratório que grande quantidade de fase livre permanecia no aquífero.

Então, depois de separadas as fases, uma alíquota de água foi cuidadosamente retirada da mistura para posterior quantificação dos analitos.

Para ambos os casos, a amostra foi coletada preenchendo-se completamente um frasco âmbar, sem deixar espaços para evitar perdas de analito por headspace e mantida sob refrigeração até o início da manipulação da amostra. A quantificação dos analitos foi realizada no Laboratório de Cromatografia Gasosa do Instituto de Química da Unicamp, coordenado pelo Prof. Dr. Fábio Augusto.

Utilizou-se para tais quantificações o método de SPME com a fibra polidimetilsiloxano/polietilenoglicol (PDMS/PEG-100) desenvolvida por Silva e Augusto, 2005.



(a)



(b)



(c)



(d)

**FIGURA 12:** Etapas da coleta de água subterrânea contaminada com gasolina: (a) Abertura do piezômetro; (b) Piezômetro aberto; (c) Coleta da água subterrânea e (d) Acondicionamento da água

#### **4.12 – Preparação das águas contaminadas com BTEX em laboratório**

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se água deionizada contaminada com uma mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, solubilizados previamente em etanol.

Para cada experimento, foram inicialmente preparadas soluções da mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno com concentrações distintas. Os BTEX foram solubilizados em 50 mL de álcool etílico (95%, VETEC) e posteriormente adicionados à água deionizada totalizando um volume de 4 litros. Em seguida a solução foi mantida em recirculação no reator por 2,5 horas para total solubilização dos analitos na água.

Antes de iniciar o experimento de fotodegradação, os reatores foram envoltos com filme de alumínio para minimizar a reflexão dos fótons emitidos pela lâmpada em toda lâmina d'água.

#### **4.13 – Caracterização da água contaminada com gasolina em laboratório**

Para a realização dos dois experimentos com água contaminada com gasolina, fez-se necessária a solubilização da mesma em um béquer utilizando agitador magnético. Para tal, gasolina e água deionizada foram adicionados na proporção de 1:1000, num béquer com capacidade para 4 litros e a solução mantida sob agitação lenta durante 90 minutos, sendo posteriormente introduzida nos reatores para dar início ao experimento.

#### **4.14 – Controle Analítico**

Os parâmetros monitorados durante os ensaios de fotodegradação foram a concentração de BTEX utilizando cromatografia gasosa, pH, temperatura da água e concentração de oxigênio dissolvido.

Nos experimentos utilizando água de poço contaminada com gasolina em laboratório, foram realizados também ensaios de toxicidade inicial e final, utilizando *Daphnia similis* e alga *Selenastrum capricornutum*.

#### **4.14.1 – Determinação do pH**

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro da Weilheim, modelo WTW82362, com eletrodo de vidro combinado.

#### **4.14.2 – Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)**

As medidas da concentração de carbono orgânico total (COT) foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão (APHA 5310B, 1995), que se baseia na oxidação da matéria orgânica catalisada a alta temperatura, empregando-se um analisador de carbono orgânico total, modelo TOC 5000A, da marca Shimadzu. Neste método, uma microporção homogeneizada da amostra é injetada em uma câmara de reação aquecida contendo platina adsorvida sobre óxido de alumínio. A água é vaporizada e o carbono orgânico é oxidado a CO<sub>2</sub>, sendo quantificado por meio de um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico é medido pela passagem da amostra em uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, na qual é convertido a CO<sub>2</sub> e quantificado de maneira semelhante à descrita anteriormente. O COT é então obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

#### **4.14.3 – Determinação de oxigênio dissolvido**

As medidas da concentração de oxigênio dissolvido na água (OD) foram realizadas utilizando-se um medidor de oxigênio dissolvido da QUIMIS modelo QI408P. Seguiu-se a metodologia padrão (APHA 4500-0, 1989).

### **4.15 – Ensaios de toxicidade**

Foram realizados 2 ensaios de toxicidade, um com o organismo-teste *Daphnia similis* e outro com a alga *Selenastrum capricornutum* (OECD, 1984 e Jonsson, 1999).

#### **4.15.1 – Ensaio de toxicidade frente à *Daphnia similis***

Os ensaios de toxicidade utilizando o organismo-teste *Daphnia similis* foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (Embrapa) de Jaguariúna, SP, Brasil.

O procedimento experimental para ensaio de toxicidade utilizando o organismo-teste *Daphnia similis* foi realizado de acordo com as normas descritas no protocolo OECD, 1984 e o preparo da água reconstituída de acordo com Jonsson (1999).

#### **4.15.2 – Ensaio de toxicidade frente à Alga *Selenastrum capricornutum***

Como organismo indicador foi utilizada a alga verde de água doce *Selenastrum capricornutum* (Reginatto, 1998) adquirida da coleção de culturas de algas da EMBRAPA, localizada em Jaguariúna/SP.

O procedimento experimental para o ensaio de toxicidade utilizando a alga foi realizado de acordo com as normas descritas no método ISO 8692.

#### **4.16 – Determinação de intermediários de reação**

Para a determinação de possíveis intermediários de reação formados durante o processo fotocatalítico de 5 horas, irradiando-se água deionizada contaminada com etilbenzeno e outro de 2 horas, irradiando-se água deionizada contaminada com BTEX.

Um (GCMS) Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa foi utilizado com injetor split/splitless, ajustado no modo splitless, coluna Capilar CP-Sil 8CB Low bleed/MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 mm) e hélio como gás de arraste (1,0 mL min<sup>-1</sup>). As temperaturas foram: injetor 230°C, detector 290°C, modo scan e forno 35°C (4 min) → 55°C (2°C/min); 55°C → 230°C (10°C/min, 0,5 min).

A pré-concentração dos analitos foi realizada utilizando-se o SPME conforme as condições já descritas no ítem 4.6. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 32,0 minutos.

No experimento de fotodegradação de etilbenzeno, após 5 horas de tratamento, o reator foi desligado e a superfície do filme de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  lavada com metanol. Então, procedeu-se à extração por SPME e posterior injeção cromatográfica no GCMS a fim de averiguar a possibilidade de retenção de compostos na superfície do catalisador.

---

# Capítulo 5

"...e eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos!!

*A gente não faz amigos, reconhece-os.*

*(Vinícius de Moraes)*

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 – Caracterização do filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>**

O filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> utilizado neste trabalho foi preparado pelo método sol-gel, o qual foi utilizado por tratar-se de um sistema que permite a formação de filmes finos com alta porosidade e boa fixação sobre a superfície da matriz sólida.

Observou-se que após inúmeros experimentos, o filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> continuava bem aderido sobre a superfície dos tubos de quartzo, sendo esta uma grande vantagem para utilização do catalisador por longos períodos de tempo, seja em escala de bancada ou real.

A obtenção de um filme fino é imprescindível para garantir a penetração da radiação ultravioleta pela parede externa da matriz (tubos de vidro) e posterior alcance da parede interna da mesma, visando à máxima fotoatividade do catalisador e conseqüente aumento da eficiência quântica do processo fotocatalítico.

A caracterização quanto à composição, estrutura e tamanho das partículas do filme foi realizada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a microsonda de energia dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

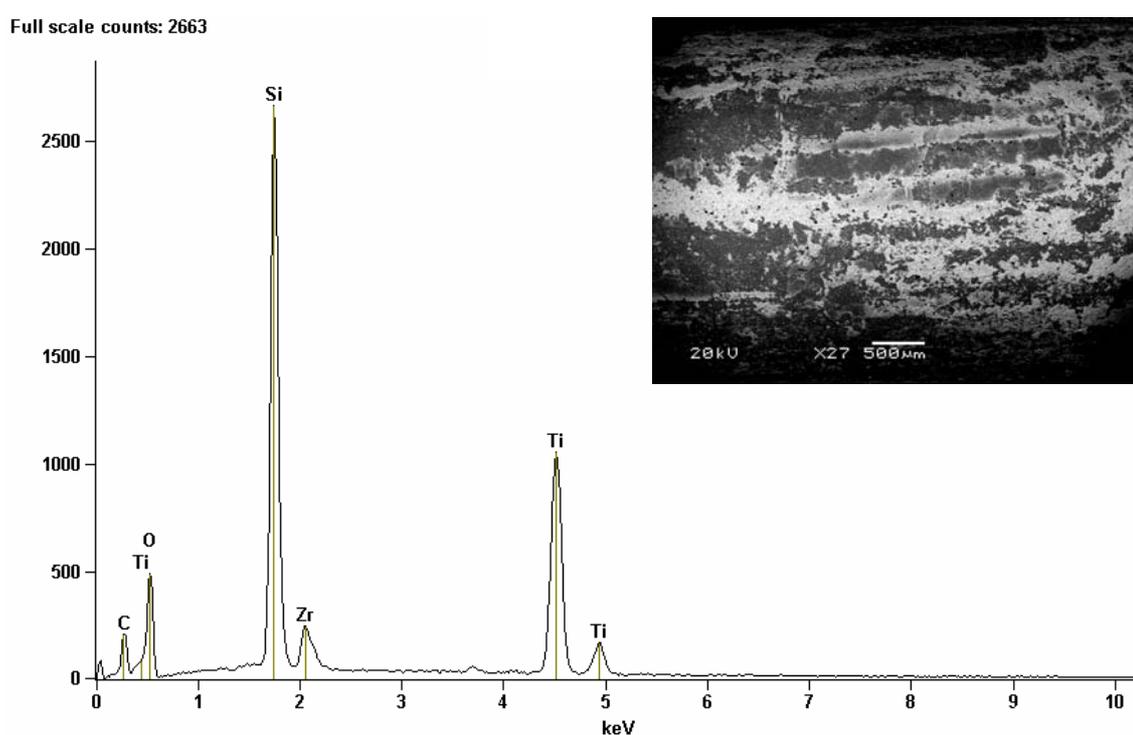
#### **5.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia do material obtido, recoberto 15 vezes com o sol de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, foi investigada utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a microsonda de energia dispersiva (EDS) com aceleração de voltagem de 7 kV.

Três locais dentro de uma mesma amostra foram analisados, podendo-se confirmar a presença de titânio e zircônio na mesma. A média da concentração (em massa) entre eles foi de 24,2 % e 3,7% respectivamente para Ti e Zr, numa proporção de 6,5:3,5, a qual corrobora com os dados obtidos por Zorn e col (1999), item 4.3.

Observou-se também a presença de carbono, proveniente da fita de carbono utilizada para fixar a amostra sobre o porta-amostra de latão e a de silício, proveniente do tubo de quartzo.

Na FIG.13 estão representados os picos correspondentes aos elementos de interesse, titânio e zircônio e a microscopia eletrônica de varredura da amostra.

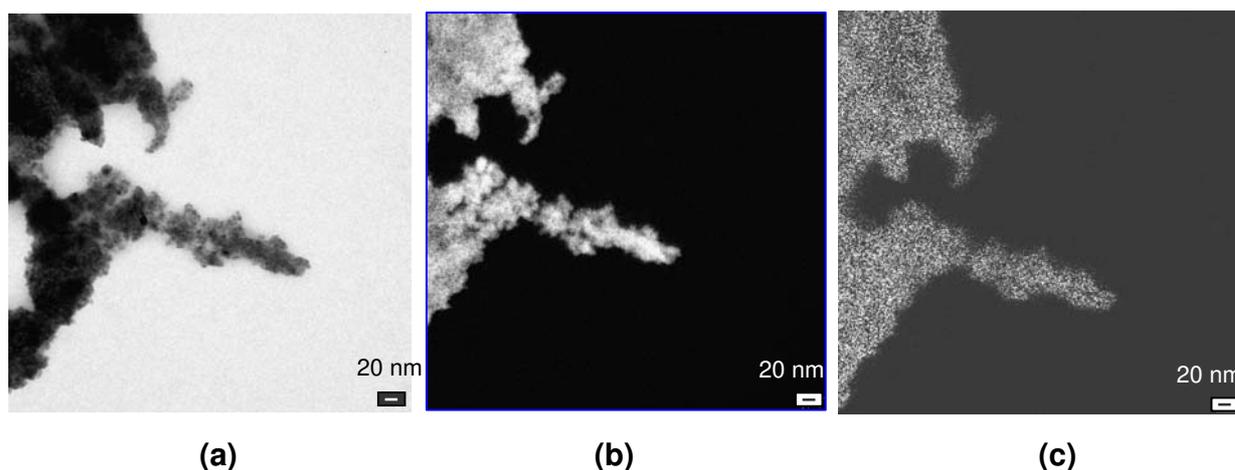


**FIGURA 13:** Micrografia obtida por MEV/EDS para a amostra recoberta com 15 camadas do filme misto dos óxidos de titânio/zircônio.

Observou-se através das imagens que o filme formado não é homogêneo. Isto pode ser devido ao procedimento de deposição do filme, *dip-coating* manual (item 4.3.3). Um processo que permite a obtenção de filmes completamente homogêneos é o *dip-coating* automatizado, o qual não pode ser utilizado neste trabalho devido ao tamanho das matrizes, ou seja, 30 tubos de quartzo de 33 cm de comprimento.

### 5.1.3 – Microscopia eletrônica de Transmissão- MET

As imagens elementares obtidas para o titânio e zircônio estão representadas na FIG. 14(a), (b) e (c).



**FIGURA 14:** Imagens elementares obtidas em campo claro (a); para o titânio (b) e para o zircônio (c), onde (-) representa 20 nm

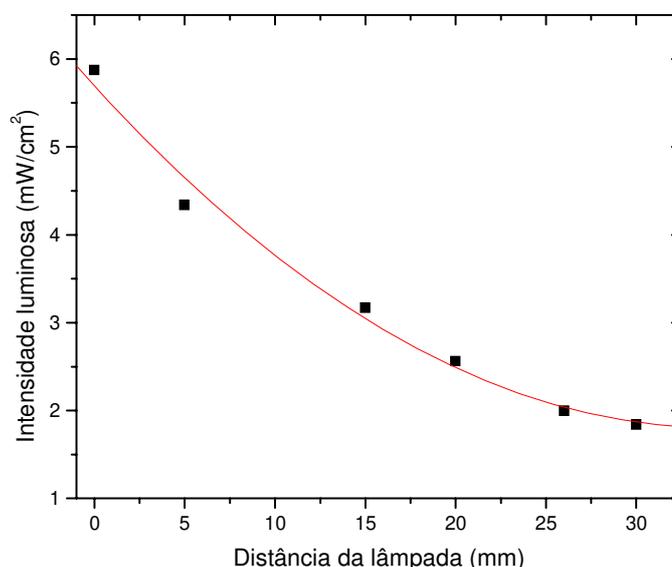
Observa-se pela FIG.14 a,b,c que as regiões de domínio do titânio se sobrepõem de forma definitiva à imagem de campo claro enquanto que a imagem de zircônio está mais expandida em relação ao domínio dos cristais. Isso talvez se deva ao fato de que o zircônio possa não estar totalmente incorporado à estrutura do cristal.

Xiao e col (2006) reportam que nos últimos anos o desenvolvimento de nanomateriais tem oferecido a oportunidade de gerar novos catalisadores para fotodegradação, sendo que estes são muito mais ativos do que o  $\text{TiO}_2$  comercialmente conhecido como Degussa P25.

Hernández-Alonso e col (2006) utilizaram filmes de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  com diferentes proporções de zircônio (Zr) para a fotodegradação de vapor de acetona. No filme com 10% de Zr, o tamanho das partículas foi de 3,6 nm e naquele com 20% foi de 3,9 nm. O tamanho das partículas contendo titânio e zircônio presente no filme utilizado no reator fotocatalítico da tese apresentou uma variação de 4 a 10 nm.

## 5.2 – Caracterização da lâmpada de luz negra

Os resultados obtidos pelas medidas de intensidade de radiação realizadas com o radiômetro junto à lâmpada de luz negra, estão contidos na FIG.15. Observa-se que ocorre uma diminuição exponencial da intensidade da radiação em função do aumento da distância da fonte emissora de UV atingindo valores próximos de 2 mW cm<sup>-2</sup> após 30 mm de distância.



**FIGURA 15** - Variação da intensidade luminosa (mW cm<sup>-2</sup>) em função da variação da distância entre a lâmpada e a parede do reator

Tomando-se os 5 primeiros pontos, desde o mais próximo da fonte emissora até o mais próximo da parede do reator e calculando-se a média entre eles obtém-se um valor de 3,6 mW cm<sup>-2</sup>.

Cho e col. (2006) e Crittenden e col. (1996), em seus experimentos de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar, realizaram medidas de intensidade de radiação solar em campo nos Estados Unidos e Korea, encontrando valores médios de intensidade de 1,4 e 1,7 mW cm<sup>-2</sup>, respectivamente.

## 5.3 – Resultados das Análises de BTEX

### 5.3.1 – Quantificação de BTEX por CG

A cada primeira análise realizada no dia, um branco da fibra foi realizado para garantir que nenhum contaminante de análises anteriores estivesse ainda adsorvido na mesma. Todos os frascos de reação foram lavados com detergente, água destilada e depois imersos em mantidos em microondas por 5 minutos para garantir a limpeza dos mesmos de eventual contaminação com resíduos e por último secos em estufa.

Em seguida, a fibra foi exposta ao *headspace* de 5 min e mantida por mais 5 min em equilíbrio, sendo posteriormente exposta no injetor para início da corrida cromatográfica.

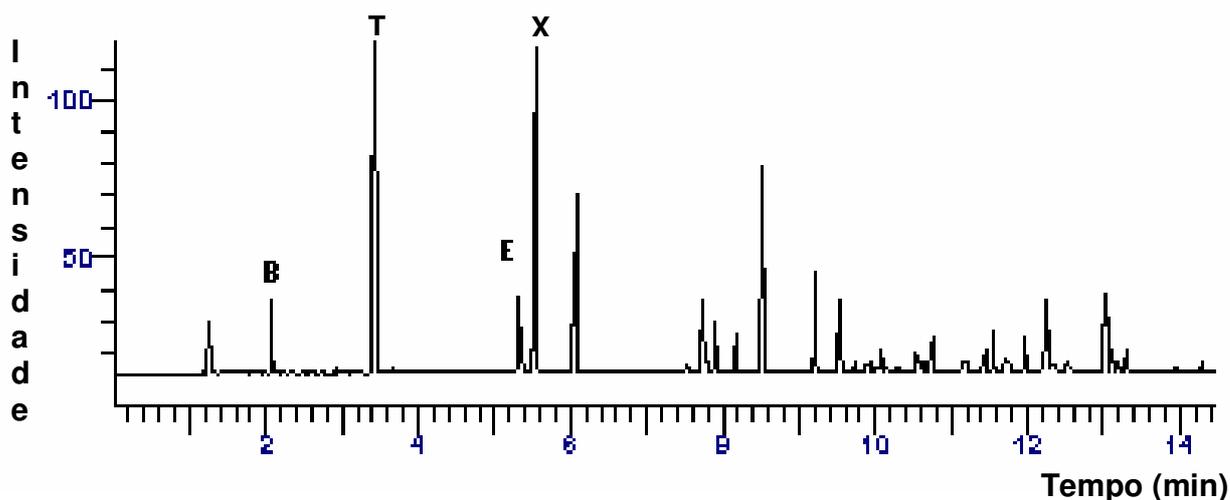
Para a posterior quantificação dos BTEX foram construídas curvas analíticas nas faixas de concentrações de 1 a 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 50 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 1 a 10  $\text{mg L}^{-1}$  para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, conforme TAB. 4.

Todas as amostras foram injetadas três vezes e a partir da média destas calculou-se o desvio padrão (RSD).

Um cromatograma típico de BTEX em água contaminada com gasolina é mostrado na FIG. 16. O tempo total de corrida foi de 15 minutos, sendo que, para BTEX, os tempos de retenção são de 2,2 minutos para o benzeno, 3,5 minutos para o tolueno, 5,4 minutos para o etilbenzeno e 5,6 minutos para o xileno. Os picos que aparecem após 6 min correspondem aos outros compostos presentes na gasolina.

**TABELA 4:** Curva Analítica e linearidade para os padrões puros de BTEX

| Analito   | Faixa Linear               | a        | b        | r     | LD    | LQ     |
|-----------|----------------------------|----------|----------|-------|-------|--------|
| Benzeno   | 1-10 mg L <sup>-1</sup>    | 2073,91  | 6229,84  | 0,995 | 0,998 | 3,329  |
|           | 50-1000 µg L <sup>-1</sup> | 5872,57  | 397,02   | 0,999 | 44,4  | 147,91 |
|           | 1-50 µg L <sup>-1</sup>    | 394,16   | 47,56    | 0,999 | 0,36  | 1,20   |
| Tolueno   | 1-10 mg L <sup>-1</sup>    | 2201,83  | 13580,2  | 0,999 | 0,486 | 1,621  |
|           | 50-1000 µg L <sup>-1</sup> | 17049,8  | 1236,2   | 0,997 | 41,38 | 137,92 |
|           | 1-50 µg L <sup>-1</sup>    | 2387,01  | 328,52   | 0,999 | 0,41  | 1,37   |
| Etilbenz. | 1-10 mg L <sup>-1</sup>    | 9207,75  | 29799,68 | 0,999 | 0,93  | 3,09   |
|           | 50-1000 µg L <sup>-1</sup> | 25372,25 | 1661,59  | 0,996 | 45,80 | 152,70 |
|           | 1-50 µg L <sup>-1</sup>    | 8073,14  | 2302,87  | 0,996 | 0,85  | 2,85   |
| Xileno    | 1-10 mg L <sup>-1</sup>    | 7251,40  | 31699,77 | 0,996 | 0,687 | 2,30   |
|           | 50-1000 µg L <sup>-1</sup> | 22700,13 | 1695,83  | 0,997 | 40,15 | 133,85 |
|           | 1-50 µg L <sup>-1</sup>    | 5509,53  | 1016,77  | 0,999 | 0,55  | 1,84   |

**FIGURA 16:** Cromatograma obtido por extração através do headspace numa amostra de água contaminada com gasolina, onde B: Benzeno, T: Tolueno, E: Etilbenzeno e X: Xilenos, por CGFID

### 5.3.2 – Branco do reator

Após os ajustes finais do sistema operacional, foram realizados 2 experimentos mantendo a lâmpada desligada e o sistema de recirculação em operação. As amostras foram coletadas e quantificadas em 60, 90 e 120 minutos respectivamente, para avaliar possíveis perdas dos analitos dentro do reator por volatilização e escape.

As concentrações iniciais das misturas de BTEX foram de 1,3 e 3,5 mg L<sup>-1</sup> para benzeno, 4,1 e 4,6 mg L<sup>-1</sup> para tolueno, 2,9 e 9,4 mg L<sup>-1</sup> para etilbenzeno e 2,7 e 8,0 mg L<sup>-1</sup> para xileno.

Observou-se perdas nas misturas de BTEX estudadas em torno de 10% para o benzeno, 8% para tolueno e 7% para etilbenzeno e xileno. Cabe ressaltar que embora o sistema operacional seja mantido fechado durante todo o processo de tratamento, este não está hermeticamente fechado, permitindo assim que possíveis escapes dos compostos ocorram ao longo do processo, levando-se em consideração também que uma injeção contínua de oxigênio é mantida dentro do sistema até o final do tratamento.

### 5.3.3 – Concentrações de BTEX em águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel e gasolina

Com o intuito de averiguar qual a concentração de BTEX encontrada num lençol freático contaminado com gasolina e/ou óleo diesel, procedeu-se a um trabalho de campo para coleta das amostras de água e posterior quantificação dos analitos de interesse. A primeira coleta foi realizada na cidade de São Vicente, num posto de gasolina onde ocorreu um vazamento de óleo diesel e posterior contaminação do lençol freático. A segunda coleta de campo foi realizada na cidade de Americana num posto de gasolina onde ocorreu vazamento de gasolina e posterior percolação para o lençol freático.

Para ambos os casos a amostra foi coletada preenchendo completamente um frasco âmbar e mantida sob refrigeração até o início da manipulação do frasco para quantificação. Utilizou-se para tais quantificações o método de SPME com a fibra

PDMS/PEG desenvolvida por Silva e Augusto (2005). Cada amostra foi injetada três vezes e a partir da média calculou-se o desvio padrão (RSD) das replicatas.

As concentrações de BTEX encontradas na água subterrânea coletada em São Vicente-SP foram de 6,3; 2,1; 3,1 e 2,7 mg L<sup>-1</sup> para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente. Quando coletou-se a água subterrânea em Americana-SP, os valores encontrados para o mesmo grupo de compostos foram de 7,4; 5,1; 5,3 e 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Observou-se pelos valores de BTEX encontrados que todos apresentavam-se em concentrações muito acima do valor de intervenção estipulado pela Cetesb.

Kulkamp e col. (2002) citam as concentrações de BTEX encontradas num aquífero contaminado simultaneamente com óleo diesel e etanol como sendo de 4,9;2,3;0,5 e 4,2 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

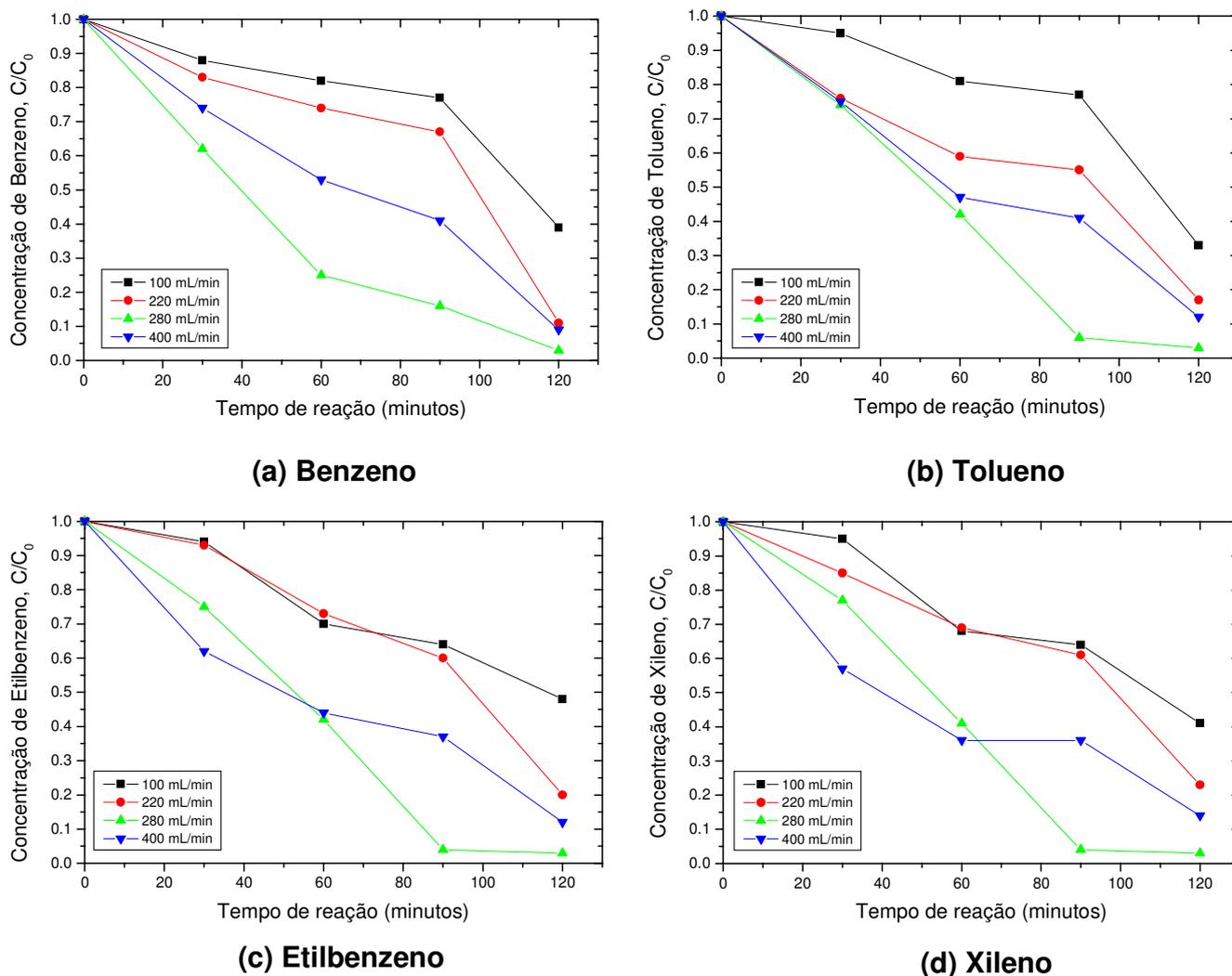
De acordo com Silva e col. (2002), as concentrações de BTX encontradas num aquífero contaminado com gasolina em Itaguaí-RJ foram de 800 µg L<sup>-1</sup> para o benzeno, 600 µg L<sup>-1</sup> para o tolueno e 900 µg L<sup>-1</sup> para o xileno.

As concentrações de BTEX relatadas por Crittenden e col. (1996) em experimentos de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar, na Flórida (USA), foram de 120, 810, 210 e 1100 µg L<sup>-1</sup> respectivamente.

#### **5.4 – Resultados da cinética de degradação de BTEX em água contaminada em laboratório**

Os resultados de degradação fotocatalítica obtidos na mistura dos quatro compostos estudados, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno estão representados na FIG. 17.

A concentração inicial de cada composto na mistura de BTEX em todos os experimentos variou de 1,3-3,5 mg L<sup>-1</sup> para benzeno; 3,0-7,8 mg L<sup>-1</sup> para tolueno; 2,0-8,7 mg L<sup>-1</sup> para etilbenzeno e 1,3-3,5 mg L<sup>-1</sup> para xileno.



**FIGURA 17:** Degradação fotocatalítica de água contaminada com (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno utilizando um reator de recirculação contínua para diferentes vazões de 100, 220, 280 e 400 mL min<sup>-1</sup> com RSD de 0,1-14,0%. Não foram descontados os percentuais de perda conforme ítem 5.3.2.

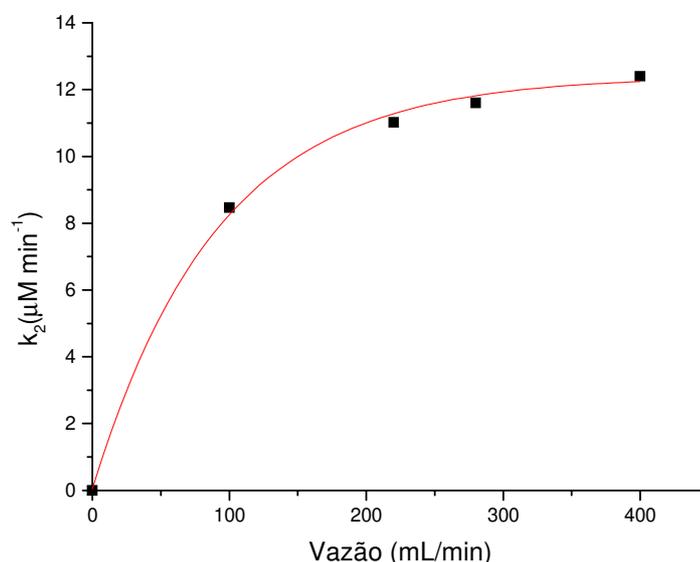
Observa-se a eficiência do processo fotocatalítico (FIG. 17) verificando-se que na vazão de 280 mL min<sup>-1</sup> a degradação total de BTEX ocorreu a partir de 90 min de reação, com exceção do benzeno, que foi o mais recalcitrante, necessitando de 120 min de reação.

Com base nos estudos realizados por Matthews (1987) sobre parâmetros cinéticos que influenciam o processo de degradação fotocatalítica de compostos

orgânicos, utilizou-se a equação 4, obtendo-se o comportamento hidrodinâmico do reator conforme a FIG. 18.

Os resultados de degradação obtidos sugerem que a eficiência do processo está vinculada diretamente a uma vazão ótima para obtenção dos melhores resultados de degradação. Neste caso, a vazão ótima foi de  $280 \text{ mL min}^{-1}$ .

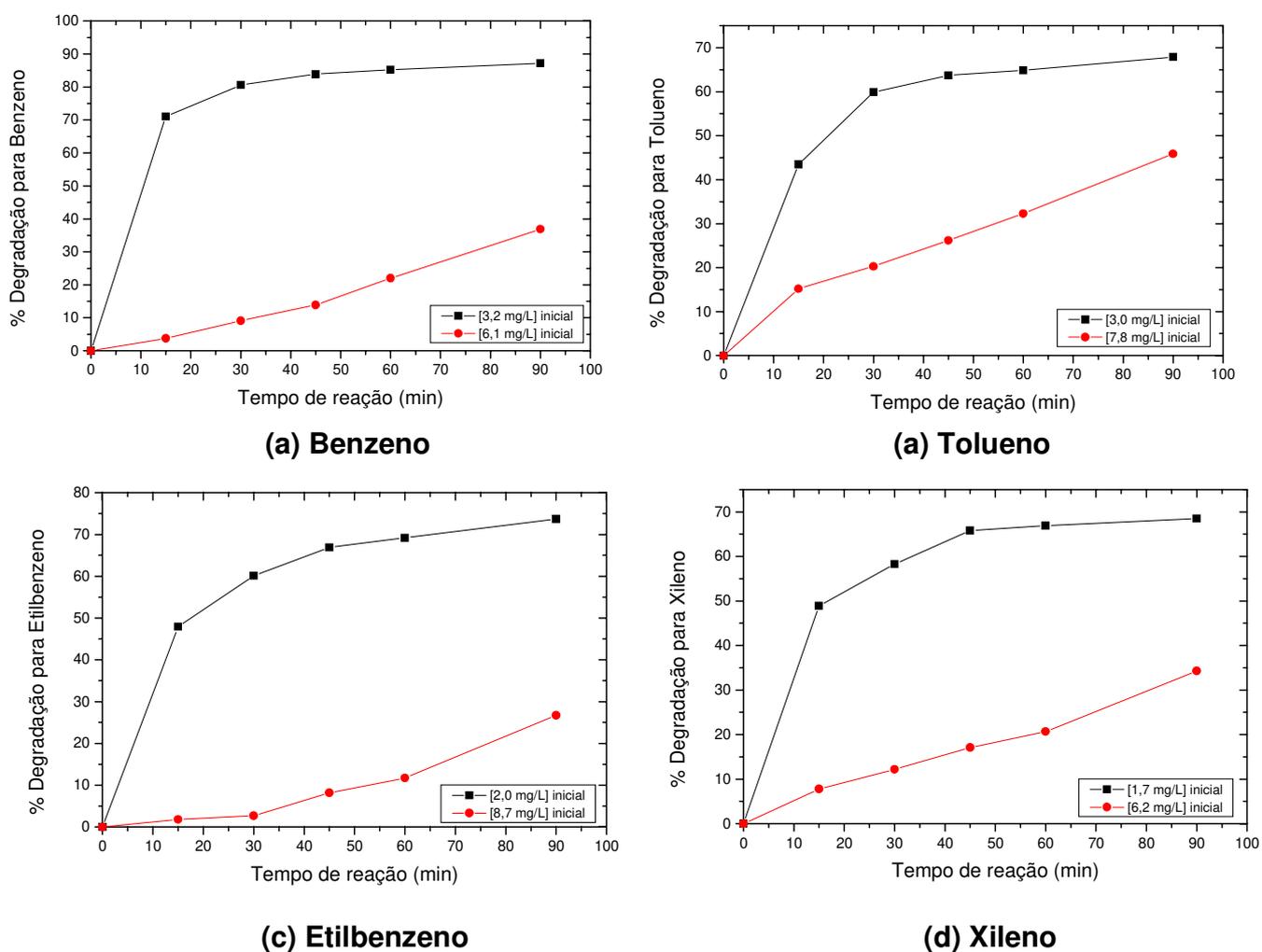
Os dados observados por Mathews (1987) para  $k_2$  versus vazão corroboram com os dados obtidos utilizando-se o reator desenvolvido neste trabalho.



**FIGURA 18:** Relação entre  $k_2$  e vazão do sistema

Na FIG.18 observa-se que em vazões mais baixas ocorre um aumento aproximadamente linear no valor de  $k_2$  e que num regime de vazões mais altas, o valor de  $k_2$  se aproxima de um valor limite, independente da vazão.

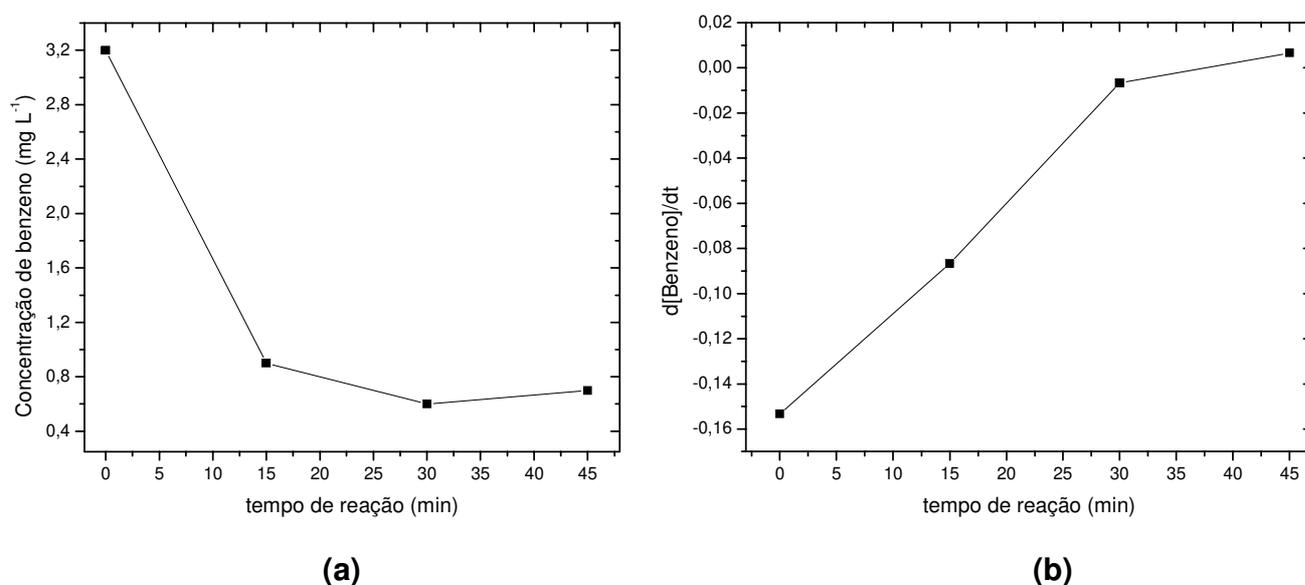
Um outro estudo realizado foi o da influência da concentração inicial do soluto em função dos resultados de fotodegradação. Na FIG. 19 estão representados os resultados de fotodegradação obtidos em dois experimentos com diferentes concentrações iniciais de BTEX e vazão de recirculação de  $220 \text{ mL min}^{-1}$ , onde se observou que a concentração é um fator limitante na degradação.



**FIGURA 19:** Resultados de degradação fotocatalítica para água contaminada em laboratório com BTEX: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno, em função do tempo de reação com RSD de 0,2-10,4%. Não foram descontados os percentuais de perda conforme ítem 5.3.2.

Numa cinética de ordem zero, a velocidade é independente da concentração dos reagentes, o que não foi observado nos resultados de degradação obtidos para o grupo BTEX (FIG.19)

Na FIG.20 são apresentados os dados da cinética de degradação para o benzeno como composto modelo do grupo BTEX. O mesmo comportamento foi observado para os outros compostos de estudo.



**FIGURA 20:** Resultados de degradação para benzeno. (a) concentração de benzeno em função do tempo de reação, (b) derivada primeira da concentração de benzeno em função do tempo de reação com RSD de 0,7-9,6%

A cinética de degradação de BTEX utilizando o reator fotocatalítico seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem para as concentrações estudadas, uma vez que a velocidade é dependente da concentração dos compostos.

Paz (2006) relata que vários parâmetros operacionais afetam as mudanças na taxa de fotodegradação entre dois ou mais contaminantes. Variáveis tais como temperatura, pH, presença de íons, comprimento de onda de irradiação UV, tipo de solvente, concentração do catalisador.

No experimento fotocatalítico realizado com os tubos recobertos 3 vezes com o filme de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, e concentrações iniciais de 1,8; 2,1; 1,3; 2,8 respectivamente para BTEX, os resultados de eficiência de degradação se mantiveram na faixa de 5-10%

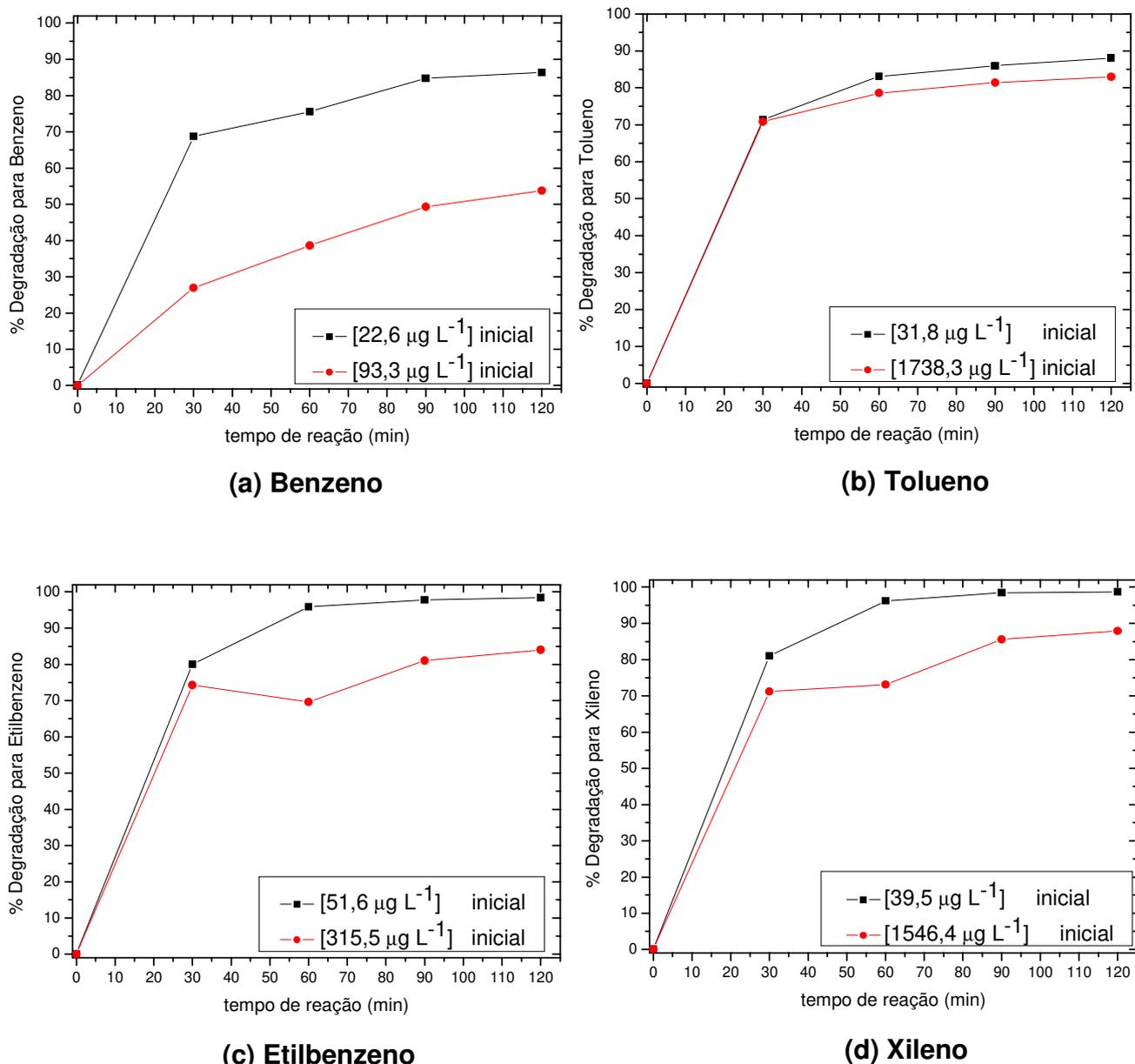
após 120 min de tratamento. Estes resultados demonstram a influência da concentração do catalisador.

### **5.5 – Resultados da cinética de degradação de BTEX em água de poço artesiano contaminada com gasolina em laboratório obtidos por CG**

A FIG. 21 apresenta os resultados de degradação utilizando diferentes concentrações iniciais de BTEX

Observando-se os resultados obtidos para tolueno, etilbenzeno e xileno ocorreram remoções acima de 70% com 30 minutos de tratamento nos dois experimentos realizados. Já para o benzeno, que foi o contaminante mais recalcitrante, observou-se que com o aumento da concentração inicial, o percentual de remoção caiu significativamente.

Silva e col. (2002) estudaram um processo de atenuação natural de BTEX no município de Itaguaí-RJ, num lençol que havia sido contaminado com gasolina dois anos antes. Devido ao ambiente propício ao mecanismo de biodegradação, ou seja, presença de oxigênio dissolvido e nitrato como aceptores de elétrons, observou-se um decaimento na concentração inicial de aproximadamente 97% para o etilbenzeno, tolueno e xileno. Para o benzeno, o decaimento foi de apenas 35%.



**FIGURA 21:** Resultados de degradação fotocatalítica para água de poço contaminada com gasolina em laboratório em função do tempo de reação para (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno, com RSD de 0,1-14,6%. Não foram descontados os percentuais de perda conforme item 5.3.2.

## 5.6 – Resultados dos parâmetros experimentais monitorados nos ensaios de fotodegradação

A concentração de oxigênio dissolvido foi monitorada em cada retirada de amostra do sistema e manteve-se ao redor de 6-10 mg L<sup>-1</sup> durante todo o ensaio. Após 120 minutos de reação observou-se um ligeiro aumento na temperatura da água de aproximadamente 2 °C.

O pH inicial das águas contaminadas em laboratório com soluções de BTEX foi de 6,6 e após 120 minutos de tratamento, de 6,3.

A concentração total de BTEX encontrada na água contaminada com gasolina utilizada no ensaio de fotodegradação e de toxicidade com *Daphnia similis* foi de 145,6 µg L<sup>-1</sup>. O pH inicial da água antes de passar pelo sistema fotocatalítico foi 7,0, caindo para 5,8 após 120 minutos de tratamento.

A diminuição do pH pode ser atribuída à formação de CO<sub>2</sub> na água tratada em função da mineralização dos compostos.

O COT inicial 99,18 mg L<sup>-1</sup> e final 99,00 mg L<sup>-1</sup>. Praticamente não houve alteração do COT, sendo provavelmente devido a presença do etanol. Então, se realizou um branco de COT, solubilizando-se apenas o etanol em água na proporção de 1:1000 (23% de etanol conforme gasolina brasileira). O COT medido foi de 98,98 mg L<sup>-1</sup> e descontando-se o branco realizado para água contendo apenas etanol, o COT resultante foi de 20 µg L<sup>-1</sup>. Estes resultados indicam que praticamente todo o BTEX foi degradado.

No outro experimento de fotodegradação, a concentração total de BTEX encontrada na água contaminada com gasolina foi de 3,7 mg L<sup>-1</sup>. O pH antes de passar pelo sistema fotocatalítico foi de 7,2, caindo para 4,2 após 120 minutos de tratamento. O COT inicial foi de 103,02 mg L<sup>-1</sup> e final 99,34 mg L<sup>-1</sup> e descontando-se o branco do etanol obteve-se um COT resultante de 360 µg L<sup>-1</sup>.

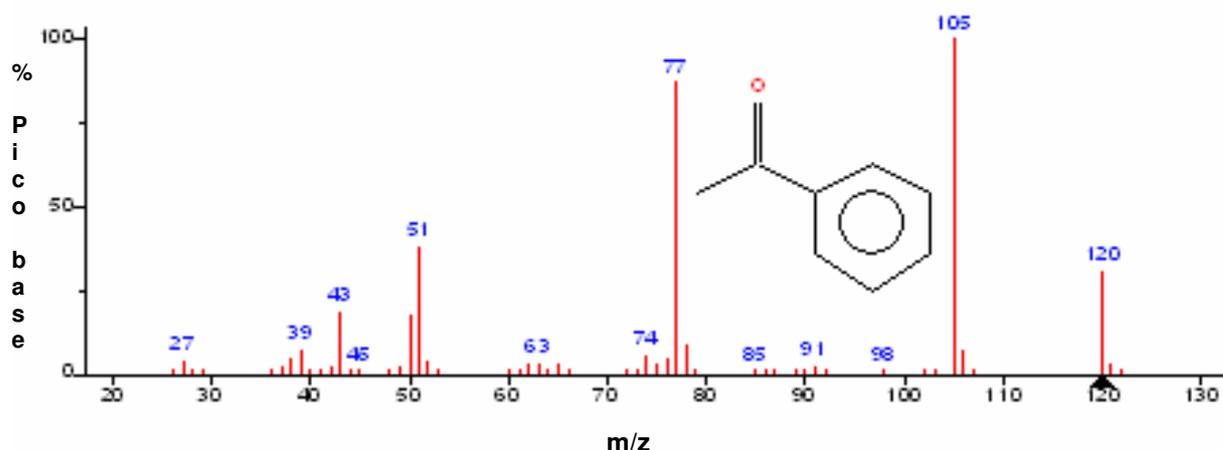
A temperatura da água manteve-se estável até 90 minutos para todos os experimentos realizados, ocorrendo um ligeiro aumento em torno de 2º C a partir deste tempo de reação.

## 5.7 – Intermediários de reação

O tempo total de corrida foi de 32,0 minutos, obtendo-se os seguintes tempos de separação para os analitos de interesse: 2,3 minutos para o benzeno, 3,4 minutos para o tolueno, 6,4 minutos para o etilbenzeno e 11,2; 11,8 e 11,9 minutos respectivamente para os *orto*, *meta* e *pára* xileno.

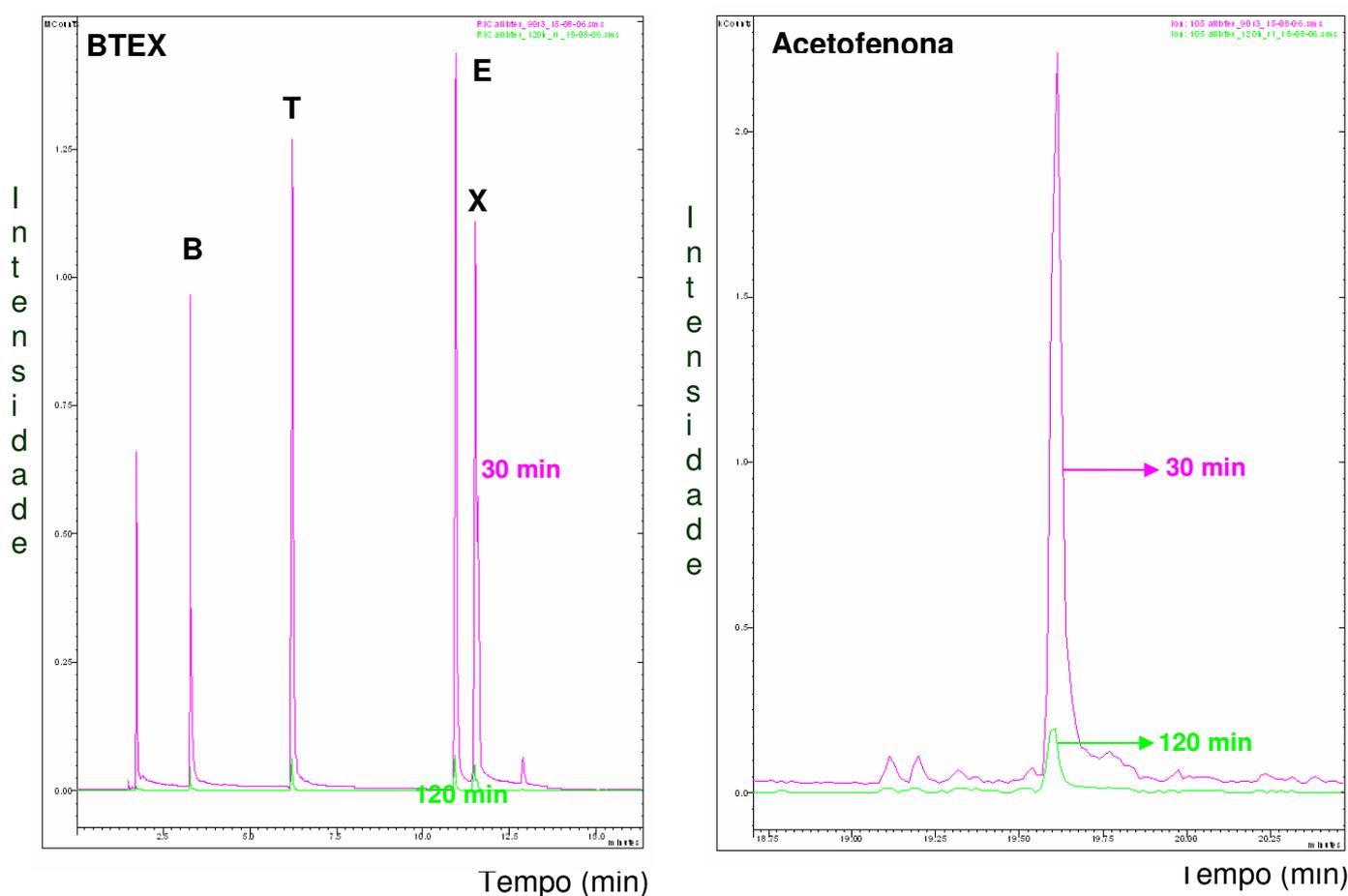
Tanto no experimento de fotodegradação de água contaminada com 18,2 mg L<sup>-1</sup> de etilbenzeno como no experimento de água contaminada com 10,9 mg L<sup>-1</sup> de BTEX total, a acetofenona foi o intermediário de reação produzido. A identificação foi realizada comparando-se com a biblioteca do GCMS, NIST2005 e também com a injeção de um padrão puro, comparando-se o tempo de retenção do composto, que é de 19,6 min.

A FIG. 22 ilustra o espectro de massas da acetofenona.



**FIGURA 22:** Espectro de massas da acetofenona, com destaque para a estrutura da mesma

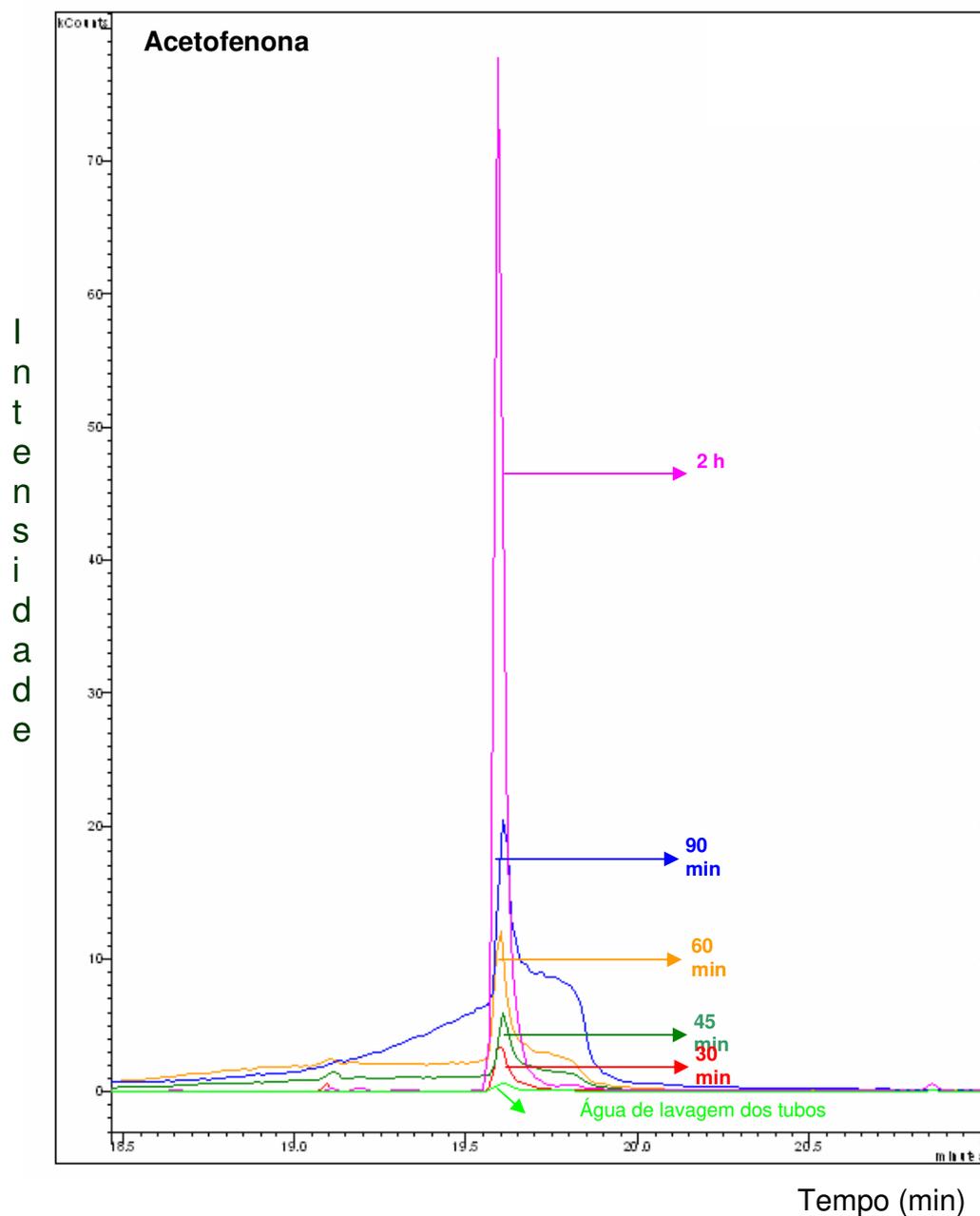
A FIG. 23a representa o grupo BTEX com 30 min e 120 min de tratamento. A FIG. 23b ilustra a formação da acetofenona (19,6 min de corrida) após 30 min de tratamento e a fotodegradação da mesma após 120 min de tratamento. Não foi possível ilustrar o cromatograma por inteiro, fazendo-se necessário ilustrá-lo por partes, já que para visualizar o pico da acetofenona, a intensidade do cromatograma teve que ser aumentada várias vezes e os picos de BTEX ocultados no ensaio com etilbenzeno, visando possibilitar a detecção da mesma. Isto pode ser devido ao fato da acetofenona estar presente em baixas concentrações.



**FIGURA 23:** Cromatogramas da fotodegradação de  $10,9 \text{ mg L}^{-1}$  de BTEX e formação do intermediário (a) fotodegradação de BTEX: (b) formação (30 min) e diminuição (120 min) da concentração de acetofenona.

A FIG. 24 apresenta a evolução da formação de acetofenona durante a fotodegradação de etilbenzeno.

A concentração inicial de  $18,2 \text{ mg L}^{-1}$  de etilbenzeno apresentou-se bastante acima do limite permitido pela legislação ( $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ).



**FIGURA 24:** Evolução da formação de acetofenona durante a fotodegradação de  $18,2 \text{ mg L}^{-1}$  de etilbenzeno.

O etilbenzeno oferece dois sítios ativos para o ataque dos radicais hidroxila: o anel e a cadeia lateral. Estas reações envolvem a substituição eletrofílica do anel aromático ou a substituição da cadeia lateral alifática. Por causa de seu efeito de doação de elétron, o grupo etil ativa o anel benzênico o qual é atacado e produz os compostos eletrofílicos orto e para, como 2-etilfenol e 4-etilfenol. O ataque de um radical  $\bullet\text{OH}$  na posição meta é menos provável (Vidal e col, 1994).

Por outro lado, a cadeia lateral pode passar por uma reação de substituição radicalar. A orientação das reações de hidroxilação mostra que o radical  $\bullet\text{OH}$  reage preferencialmente com os átomos de hidrogênio benzílico. A razão para a hidroxilação benzílica é que o radical benzil é estabilizado por ressonância. Portanto, derivados benzílicos tais como acetofenona e 2-metilbenzilálcool são encontrados em maior quantidade que 1-feniletanol ou 1-fenilacetaldéido (Vidal e col, 1994).

Os experimentos de degradação fotocatalítica de etilbenzeno realizados por Vidal e col (1994) levaram à intermediários de reação como 4-etilfenol, acetofenona, 2-metilbenzil álcool, 2-etilfenol e 3-etilfenol. Em seus experimentos foi utilizado o  $\text{TiO}_2$  em pó,  $1\text{g L}^{-1}$  e uma lâmpada de xenônio de alta pressão (1600 W) como fonte de luz. O 4-etilfenol foi o principal intermediário detectado.

Vidal e col (1994) relatam que a quantificação dos produtos originados do ataque ao hidrogênio benzílico mostrou que a formação da acetofenona é favorecida.

Os outros intermediários de reação citados pelos pesquisadores acima mencionados podem não ter sido detectados nestes experimentos pelo fato de estarem presentes em baixas concentrações ou serem formados e degradados rapidamente.

Também cabe ressaltar que o fenômeno de impedimento estérico é freqüente quando se trabalha com moléculas orgânicas volumosas como o anel benzênico e superfícies de reação, no sentido de que estas moléculas não podem utilizar todos os centros ativos do catalisador dado que necessitam muito mais espaço ao redor do centro ativo para evitar repulsões entre elas.

Tomando-se como exemplo o  $\text{TiO}_2$  em pó e o etilbenzeno, se os centros ativos do catalisador estão muito próximos e a molécula de etilbenzeno tem que reagir nos centros próximos de sua superfície, será mais fácil ocorrer através da cadeia lateral porque não necessita de tanto espaço, ao contrário se isso ocorrer em alguma das posições do anel. No entanto, isto não impede que existam substituições eletrofílicas, porém seriam observadas com menos frequência devido ao impedimento estérico.

Cabe ressaltar também que os fenóis formados quando se trabalha com suspensões de  $\text{TiO}_2$  são mais tóxicos do que o próprio etilbenzeno.

Não se observou a adsorção de reagentes nem intermediários de reação na superfície do catalisador, pois a água de lavagem não apresentava nenhum composto dentro do limite de detecção do método.

## **5.8 – Remoção de toxicidade da água de poço contaminada com gasolina**

Com o intuito de estudar a toxicidade da água contaminada com gasolina após tratamento fotocatalítico, determinou-se a concentração de BTEX presente na água, a qual foi de 145,6  $\mu\text{g/L}$ .

A metodologia envolvia dois testes de toxicidade, o da alga *Selenastrum capricornutum* e o de *Daphnia similis*. Entretanto não foi possível obter resultados de toxicidade utilizando a alga *Selenastrum capricornutum* pois após as 72 horas de incubação, visto que a amostra controle apresentou fluorescência no mesmo comprimento de onda de excitação da alga (680 nm), inviabilizando a utilização deste teste para averiguar a toxicidade de água contaminada com gasolina. Isto pode ter ocorrido pela formação de algum subproduto de reação devido ao processo de fotólise dos compostos presentes na água contaminada com gasolina, mantida sob iluminação durante o período de incubação da amostra.

No ensaio de toxicidade com *Daphnia similis* foi realizado um teste preliminar com a amostra contendo água contaminada sem tratamento e para as amostras de

água com 30, 90 e 120 minutos de tratamento para averiguar em qual faixa de concentração da amostra-problema não estaria ocorrendo 100% de morte dos organismos.

Doses de 15, 30 e 50% da amostra-problema foram utilizadas nestes ensaios para todos os intervalos de tempo e 10 organismos testes foram adicionados em cada béquer.

Observou-se que na amostra de água sem tratamento 100% dos organismos-teste morreram, em 30 min de tratamento houve 90% de sobrevivência e com 90 e 120 min 100% de sobrevivência. Em função destes resultados optou-se em utilizar para os experimentos de toxicidade as seguintes amostras: sem tratamento fotocatalítico, designada como experimento 1 e com 30 min de tratamento, designada como experimento 2.

Os valores de CE50-48 h estão entre 10,5-19% para a água sem tratamento e entre 71-100% para a água após 30 min de tratamento. Então CE50-48 h equivale a 14,1 (10,5-19,0)% e 84,3 (71,0-100)%.

Embora a concentração total de BTEX fosse baixa ( $145,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na água contaminada com gasolina, a mesma apresentou toxicidade frente à *Daphnia similis* até 30 min de tratamento. Isto provavelmente pode ser atribuído à concentração de benzeno, a qual era de  $22,6 \mu\text{g L}^{-1}$ , ou seja, 4 vezes acima da concentração permitida pela legislação ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e diminuiu 70% após 30 min de tratamento.

---

# Capítulo 6

**“...Aqui e ali, ouvirão dizer o que fomos e o que fizemos...  
Mas se nenhum de nós contar, quem apagará as dúvidas que  
pairarem sobre as verdades desses nossos tempos?”**

**(Garibaldi José de Carvalho Filho)**

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

O reator fotocatalítico para tratamento de águas contaminadas com BTEX foi desenvolvido e testado para o grupo BTEX.

Na preparação do filme de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  a deposição de 3 camadas não foi suficiente para tratar BTEX em meio aquoso, fazendo-se necessária a adição de maior número de camadas. Entretanto, os resultados demonstraram a viabilidade da utilização da fotocatalise heterogênea através da deposição de 15 camadas de filmes finos de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  sobre a matriz de vidro.

Para a quantificação de BTEX em águas contaminadas com gasolina e óleo diesel, a técnica analítica de SPME apresentou-se adequada.

Em termos de tempos de residência, o de 9,5 min que corresponde a uma vazão de recirculação de  $280 \text{ mL min}^{-1}$  foi o melhor para o tratamento fotocatalítico de BTEX em águas utilizando o reator desenvolvido neste trabalho, alcançando-se remoções acima de 94% de BTEX após 120 min de tratamento.

A concentração ótima de BTEX para tratamento de águas contaminadas utilizando o reator desenvolvido foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , onde somente o benzeno não alcançou o limite da legislação vigente para águas subterrâneas e superficiais, embora tendo atingido 95,9% de remoção.

Nos experimentos de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas visando monitorar as espécies intermediárias de reação, a acetofenona foi a espécie detectada durante o processo fotocatalítico em águas contaminadas com BTEX utilizando filmes de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  e lâmpada de luz negra.

O estudo de toxicidade mostrou que o ensaio de utilizando alga *Selenastrum capricornutum* não foi adequado para ser utilizado em água contaminada com gasolina. Entretanto, alcançou-se remoção de toxicidade para *Daphnia similis* após 30 min de tratamento de água contaminada com gasolina e concentração total de BTEX de  $145,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

O reator fotocatalítico desenvolvido não é adequado para tratar etanol em meio aquoso conforme observado nos resultados das análises de carbono orgânico dissolvido.

A passagem do sistema de fotocatalise heterogênea de escala de bancada para escala real utilizando luz solar é possível, já que é um sistema que pode ser utilizado independente ou acoplado com outros sistemas de tratamento como o biológico para redução do tempo total de tratamento de BTEX em água.

Para continuidade deste trabalho, pesquisas que envolvam a dopagem de dióxido de titânio com outros metais, visando a absorção de luz visível, apresentam-se interessantes sob o ponto de vista energético e ambiental.

---

# Referências Bibliográficas

"...e se achar que falo escuro, não me tache:

Acenda uma candeia no entendimento".

(Oswald de Andrade)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agustina, H.M. e and Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment., *J. Photochem. Photobiol.C- Photochem. Rev.* 6, 264-273.
- Ajona, J.I. e Vidal, A. The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results. *Sol Energy*, 68, p.109-120, 2000.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>a</sup> ed. New York, American Public Health Association. N°5310 B 5-11, 1995.
- Atkins, P. e Paula, J. Físico-Química. 7<sup>a</sup> ed , Vol.1, Ed. LTC, 7<sup>a</sup> ed., 356 p., 2003.
- Baird, C. Química Ambiental. Trad. Maria A. L. R. 2<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 622p., 2002.
- Bernardes, C. Jr. Remediação *in situ* de hidrocarbonetos. In: 1<sup>o</sup> Seminário Internacional de Remediação in-situ de sites contaminados, 2002.
- Bickley, R.I.; Gonzalez-Carreno, T.; Lees, J.S. ; Tilley, R.J.D.; Palmisano, L. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *J Solid State Chem*, 92, p. 178-190, 1991.
- Bigda, R.J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Engineer. Progr.* p.62-66, 1995.
- Blanco, J.G, Malato, S., Gasca, C.A.E.G., Bandala, E.R., Gelover, S. e Leal, T. 2004. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 3, Blesa, M. e Sánchez, B., ed., Red CYTED VIII-G, Madrid, 388p. ISBN: 84-7834-489-6, 2004.
- Blanco, J.G., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B. e Cardona, I. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 11, Blesa, M. e Sánchez, B., ed., Red CYTED VIII-G, Madrid, 388p. ISBN: 84-7834-489-6, 2004.
- Blesa, M.A., Galvez, J.B. Solar Safe Water: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. 291p., 2005
- Brasil. Portaria 518, de 25 de março de 2004 – Ministério da Saúde – Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências, 2004.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Fixa em 20% o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a Portaria 266, de 21 de junho de 2001 que fixa a adição de 25%. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool- IMA. Portaria nº17, de 22 de janeiro de 2003.

- Candal, R.J., Bilmes, S.A. e Blesa, M.A. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 3, Colección Documentos Ciemat, 388 p., 2004.
- Cho, IH; Kim, YG; Yang, JK; Lee, NH e Lee, SM. Solar-Chemical treatment of groundwater contaminated with petroleum at gas station sites: Ex situ remediation using solar/TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-fenton. *J. Environ. Sci. Heal. A*. 41, p.457-473, 2006.
- CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo: 1998-2000. Série Relatórios Ambientais, São Paulo, 73 p., 2001a.
- CETESB. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 1998-2000. Série Relatórios Ambientais, São Paulo, 96 p., 2001b.
- CETESB, 2004. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2001-2003. Série Relatórios Ambientais, São Paulo, 137 p., 2004.
- CETESB, 2006. Cadastro de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo. Disponível em [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp) Acesso em 12/12/2006.
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 273 de 29 de novembro de 2000. Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Publicação: Diário Oficial da União – 08/01/2001. Disponível em <http://www.al.sp.gov.br> Acesso em: 20/11/2006.
- Christensen, S. e Elton J. Soil and Groundwater pollution. 1996. Civil and Environmental Engineering Dept., Virginia Tech., Acesso em: 10/12/2006. Disponível em: <http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>
- Crittenden, J.C., Zhang, Y., Hand, D.W., Perram, D.L. e Marchand, E.G. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environment. Water Environ Res.* 68, p.270-278, 1996.
- Dezhi, S., Sheng, C., Jong Shik, C., Xiaodong, D., Zhibin, Z. Photocatalytic degradation of toluene using a novel flow reactor with Fe-doped TiO<sub>2</sub> catalyst on porous nickel sheets. *American Society for Photobiology.* 81, p.352-357, 2005.
- Domènech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 1, Blesa, M. e Sánchez, B., ed., Red CYTED VIII-G, Madrid, 388p.ISBN: 84-7834-489-6, 2004.
- Donaire, P.P.R.; Moraes, S.G. Sánchez, B., Bueno, M.I.M.S., Durán, N. Degradation of toluene one aromatic hydrocarbon components of BTEX by Photocatalytic Process using TiO<sub>2</sub> imobilized in glass. 3<sup>rd</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Barcelona, España, 30 June and 1, 2 July , p. 135-136, 2004.

- Duarte, K.S. Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no distrito federal. Tese de doutorado, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2003.
- Fernandes, M.; Corseuil, H.X. Atenuação natural de hidrocarbonetos em um aquífero contaminado com gasolina com etanol. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, VI-007, 10p., 2001.
- Ferreira, L.M.R.; Oda, G.H., Yoshinaga, S.; Iritani, M.A.; Hassuda, S.; Bertolo, R.A.; Lopes, M.F.C. A situação atual da exploração da água subterrânea em área de conurbação: Caracterização de sua disponibilidade e uso: Região Metropolitana de Campinas, Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 9. Anais da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Salvador, Bahia. p. 112-115, 1996.
- FolhaOnline. Governo admite elevar de novo a mistura de álcool na gasolina. Divulgada em 20/11/06, 13h51. Acesso em: 01/12/06 Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u112506.shtml>.
- Fu, X., Clark, L. A., Yang, Q., Anderson, M.A. Enhanced photocatalytic performance of Titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, 30, p.647-653, 1996.
- Fujishima, A. e Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 238, p.37-38, 1972.
- GWRTAC - GROUND-WATER REMEDIATION TECHNOLOGIES ANALYSIS CENTER. Technology Status Report: Treatment trains for remediation of soil and groundwater. Prepared by: ROOTE, D.S. Acesso em: 11/06/06. Disponível em: <http://clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>
- Guizard, C. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Cap.7, Burggraaf, A.J. e Cot, L. ed. p.227-256,1996.
- Hashimoto, K.; Irie, H. e Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical overview and future prospects. *Jpn.Appl. Phys.* 44, p.8269-8285, 2005.
- Hernández-Alonso, M.D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J.M., Soria, J. e Anderson, M. A. Sol-gel preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity. *Thin solid films*. 502, 125-131, 2006.
- Herrmann, J.M. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 10, Colección Documentos Ciemat,.388 p., 2004.
- Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* , 53, p.115-129, 1999.
- Jonsson, C.M.; Maia, A.H.N. Protocolo de avaliação de agents microbianos de controle biológico de pragas para registro como biopesticidas. III. Testes em organismos

- não alvo do ambiente aquático. Embrapa Meio Ambiente. Série Documentos. 33p., 1999.
- Kulkamp, M.S.; Corseuil, H.X. e Jr. Amorim, C.,J. Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, p.1-11, 2002.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, p.671-698, 1993.
- Liu, S.W., Song, C.F., Lü, M.K., Wang, S.F., Sun, D.L., Qi, Y.X., Xu, D., Yuan, D.R. A novel  $\text{TiO}_2/\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  composite photocatalytic films. *Catal.Comm.* 4, p.343-346, 2003.
- Matthews, R. W. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, 91, p.3328-3333, 1987.
- Ministério do Meio Ambiente.Brasília MMA. Águas subterrâneas: Programa de Águas subterrâneas. Brasília, 21 p., 2001.
- Moraes, S.G.; Freire, R. S. e Durán, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40, p.369-373, 2000.
- Nogueira, R.F.P.; Alberici, R.M. e Jardim, W.F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Cienc. Cult.* 49, p.14-22, 1997.
- OECD. Organization of Economic Cooperation and Development. Guidelines for Testing of chemicals. *Daphnia sp.*, 14-day Reproduction Test (including an acute immobilisation test). Paris, 1984.
- Oliveira, E. O etanol é um contaminante? *Rev. Meio Ambiente Industrial*, Ed. 26, p. 94-95, 2000.
- Oliveira, E. Contaminação subterrânea anda depressa? *Rev. Meio Ambiente Industrial*, Ed. 30, p.126, 2001a.
- Oliveira, E. Air sparging funciona? *Rev. Meio Ambiente Industrial*, Ed. 29, p.106, 2001b.
- Oliveira, E. Barreiras Reativas. *Rev. Meio Ambiente Industrial*, Ed. 31, p.106, 2001c.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. Photochemical process for water treatment. *Chem. Rev.* 93, p.698-671, 1993.
- Pawliszyn, J. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice; Wiley-VHC; New York, NY, p.3, 1997.

- Paz, Y. Preferential photodegradation – why and how? *C.R. Chimie.* 9, p.774-787, 2006.
- Peng, M., Vane, M. I., Sean, X. Liu. Recent advances in VOCS removal from water by pervaporation. *J. Hazard. Mater.* B98, p.69-90, 2003.
- Peralta-Zamora, P., Tiburtius, E. R. L., Emmel, A., Leal, E., S. Degradação de BTXS via Processos Oxidativos Avançados. *Quim. Nova.* 28, p.61-64, 2005.
- Petrobrás Distribuidora S.A. – Gasolina – Acesso em 01/12/2006 - Disponível em: [http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVview\\_postospetro/03?OpenDocument](http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVview_postospetro/03?OpenDocument)
- Pulker, H.K. Coatings on Glass. Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, p. 77-89, 92, 109-115, 1984
- Ray, A. K., Beenackers, A. A. C. M. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catal. Today.* 40, p.73-78, 1998.
- Reginatto V., Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmus subspicatus* para o estudo de efluentes industriais. Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, p.105, 1998.
- Rebouças, A.C., Braga, B., Tundisi, J.G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação, 2.ed. São Paulo:Escrituras Editora, 2002.
- Sánchez, B., Cardona, A.I., Peral, J e Litter, M.I. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 2, Blesa, M. e Sánchez, B., ed., Red CYTED VIII-G, Madrid, 388p.ISBN: 84-7834-489-6, 2004.
- Schneider, M., R. Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- Schwartzenbach, R.P., Gschwend, P.M. e Imboden, D.M. Environmental Organic Chemistry. 1ª Ed., John Wiley & Sons, Inc. NY, 681 p., 1993.
- Semer, R. e Reddy, K.R. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during *in situ* air sparging. *J. Hazard. Mater.* p.209-230, 1998.
- Shirey, R.E., Mani, V., 1997. Pittcon Conference; Atlanta, GA.
- Silva, R. G. da C. e Augusto F. Highly porous solid-phase microextraction fiber coating based on poly(ethylene glycol)-modified ormosils synthesized by sol-gel technology. *J. Chromatogr. A.* 1072, p.7-12, 2005.

- Silva, R.L.B.; Barra, C.M.; Monteiro, T.C.N. e Brilhante, O.M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 18, 6, p.1599-1607, 2002. Acesso em 30/10/2006. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_issuetoc&pid=0102-311X20020006&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_issuetoc&pid=0102-311X20020006&lng=pt&nrm=iso)
- Tiburtius, E. R. L.; Zamoura-Peralta, P.; Emmel, A. Treatment of gasolina-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous materials B*, 126, p.86-90, 2005.
- Twesme, T. M.; Tompkins, D.T.; Anderson, M. A. e Root, T. W. Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supported thin film. *Appl.Catal. B: Environ.* 64, p.153-160, 2006
- Tundisi, J.G. Água no Século XXI: Enfrentando a escassez. São Carlos: RiMa, IIE, 248 p., 2003
- USA TODAY [a] - Great Lakes compact at the center of great debate. Agreement seeks to stem water use outside region. December, 11, p.15A, 2006.
- USA TODAY [b] – Supporters: Deal protects lakes in face of change. December, 11, p.16A, 2006.
- USEPA [a] - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to Air Stripping EPA/542/F-01/016 December 2001 Acesso em: 12/10/2006. Disponível em: <http://www.clu-in.org/download/citizens/airstripping.pdf>
- USEPA [b] - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to Permeable Reactive Barriers EPA/542/F-01/005 April 2001 Acesso em: 17/11/2006. Disponível em: <http://www.cluin.org/download/citizens/citprb.pdf>
- USEPA [c] - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to *In situ* Flushing. 1996, 4pp. EPA 542-F-96-006. Acesso em 22/11/2006. Disponível em: <http://www.cluin.org/download/citizens/insituflushing.pdf>.
- USEPA [d] - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to *In situ* Flushing. 1996, 4pp. EPA 542-F-01-007. Acesso em 20/11/2006. Disponível em: <http://clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>
- Valente, A.L.P., Augusto, F. Microextração por fase sólida. *Química Nova*. 23, p.523-530, 2000.
- Vidal, A.; Herrero, J.; Romero, M.; Sanchez, B. e Sanchez, M. Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 79, p.213-219, 1994.

- Vijayaraghavan, S. e Goswami, D.Y. On the calibration of a solar UV radiometer to measure broadband UV radiation from blacklight lamps. *J. Energy Engrg.* 124, p.317-319, 2002.
- Xiao, H.Y.; Dai, Q.X.; Li, W.S.; Au, C.T. e Zhou, X.P. Photo-degradation catalyst screening by high throughput experiments. *J. Mol. Catal. A: chem.* 245, p.17-25, 2006.
- Yu, J.C., Lin, J. e Kwok, R.W.M.  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  Solid Solutions for the Photocatalytic Degradation of Acetone in Air, *J. Phys. Chem. B.* 102, p.5094 – 5098, 1998.
- Zorn, M.E., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A., Anderson, M.A. Photocatalytic oxidation of acetone vapor on  $TiO_2/ZrO_2$  thin films. *Appl. Catal. B: Environ.* 23, p.1-8, 1999.
- Zorn, M.E., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A., Anderson, M.A. Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on Titania-Based Thin-Films *Environ. Sci. Technol.* 34, p.5206-5210, 2000.