

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

NILZA TATIANE DAS GRAÇAS SANTOS

FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS PRESENTES EM CORRENTES GASOSAS POR MEIO DA ASSOCIAÇÃO DE REATOR DE LEITO DE LAMA COM OZONIZAÇÃO FOTOLÍTICA (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ ou UVC/ZnO + UVC/O₃)

PHOTODEGRADATION OF VOLATILE AROMATIC COMPOUNDS PRESENT IN GASEOUS STREAMS BY THE ASSOCIATION OF A BUBBLE SLURRY REACTOR WITH PHOTOLYTIC OZONATION (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ or UVC/ZnO + UVC/O₃)

Campinas - SP

2023

NILZA TATIANE DAS GRAÇAS SANTOS

FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS PRESENTES EM CORRENTES GASOSAS POR MEIO DA ASSOCIAÇÃO DE REATOR DE LEITO DE LAMA COM OZONIZAÇÃO FOTOLÍTICA (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ ou UVC/ZnO + UVC/O₃)

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA NILZA TATIANE DAS GRAÇAS SANTOS, E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ

> Campinas - SP 2023

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

 Santos, Nilza Tatiane das Graças, 1991-Fotodegradação de compostos aromáticos voláteis presentes em correntes gasosas por meio da associação de reator de leito de lama com ozonização fotolítica (UVC/TiO2 + UVC/O3 ou UVC/ZnO + UVC/O3) / Nilza Tatiane das Graças Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.
Orientador: Edson Tomaz. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1. Fotodegradação. 2. Compostos aromáticos voláteis. 3. Ozonização. 4. Dióxido de titânio. 5. Óxido de zinco. 6. Processo oxidativo avançado. 1. Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Photodegradation of volatile aromatic compounds present in gaseous streams by the association of a bubble slurry reactor with photolytic ozonation (UVC/TiO2 + UVC/O3 or UVC/ZnO + UVC/O3)

Palavras-chave em inglês: Photodegradation Aromatic volatile organic compounds Ozonation Titanium Dioxide Zinc oxide Advabced oxidation process Área de concentração: Engenharia Química Titulação: Doutora em Engenharia Química Banca examinadora: Edson Tomaz [Orientador] Ambrosio Florêncio de Almeida Neto Christiane de Arruda Rodrigues Antonio Carlos Silva Costa Teixeira José Ermírio Ferreira de Moraes Data de defesa: 27-04-2023 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-0091-713X

- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-0091-713X - Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/8017109678943421 Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por **NILZA TATIANE DAS GRAÇAS SANTOS** e aprovada em 27 de abril de 2023 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz

Presidente e Orientador

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

FEQ / UNICAMP

Dra. Christiane de Arruda Rodrigues

UNIFESP - Campus Diadema/SP

Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira

Escola Politécnica da USP

Videoconferência

Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes

UNIFESP

Videoconferência

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

DEDICATÓRIA

À Deus

Por me conceder sabedoria, guiar e amparar em todos os momentos da minha jornada

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pelo dom da vida, por sempre me amparar nos momentos difíceis e por me proporcionar muitas alegrias e realizações diariamente. Agradeço à minha família por sempre acreditar em mim. Todas as minhas vitórias pertencem a vocês também. Em especial, gostaria de agradecer a minha mãe, Maria, que sonha junto comigo e que faz de tudo para que todos os meus sonhos se realizem. Sem você nada disso seria possível.

Ao meu namorado Tiago, pelo incentivo diário, paciência, compreensão e apoio durante esta jornada. Sua presença constante foi primordial para esta conquista.

Ao meu orientador Professor Edson Tomaz que tanto admiro e respeito, pela excelente orientação durante essa jornada. Sou muito grata por todos os ensinamentos e por todo conhecimento que você compartilhou comigo ao longo desses anos.

Às moradoras da minha república, Séforah e Maria Alexandra pelo companheirismo, conselhos, suporte, motivação e contribuição para o meu projeto de pesquisa.

Ao pessoal do laboratório LEF pela amizade, conselhos, suporte e risadas.

Não poderia me esquecer de agradecer a minha ex-orientadora de iniciação científica Patrícia da Luz Mesquita, por ser um exemplo de profissionalismo e por me incentivar a seguir na área acadêmica.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química - Unicamp pela contribuição para a realização deste trabalho.

Agradeço à equipe do LRAC, que me auxiliou nas análises.

E a todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Esta tese de doutorado teve como objetivo avaliar a degradação dos compostos orgânicos voláteis aromáticos (CAVs) tolueno e etilbenzeno em fase gasosa, conhecidos por sua estabilidade química e persistência, em fluxo contínuo por meio dos seguintes processos oxidativos avançados (POAs): fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama (UVC/TiO₂ ou UVC/ZnO), ozonização fotolítica (UVC/O₃) e associação desses processos (UVC/O₃ + UVC/TiO₂, UVC/TiO₂ + UVC/O₃ ou UVC/ZnO + UVC/O₃). A influência de variáveis de processo na degradação de tolueno pelos sistemas UVC/TiO₂, UVC/O₃ e UVC/TiO₂ + UVC/O₃ foi investigada e as melhores condições operacionais do ponto de vista de aplicação foram avaliadas para os outros sistemas e para a degradação de etilbenzeno. Também foi feito o teste de estabilidade para os processos em que o dióxido de titânio foi utilizado, os quais revelaram a estabilidade do catalisador. Os resultados obtidos para a degradação de tolueno pelo processo UVC/TiO2 mostraram que 100 mg/L de catalisador em suspensão é a melhor dosagem, sendo possível obter conversões de 32 e 66% para vazão fixa em 0,8 L/min e concentrações de tolueno de 100 e 25 ppmv, respectivamente. Também se observou que para todas as vazões investigadas, o dióxido de titânio apresentou maior eficiência na degradação de tolueno e etilbenzeno que o óxido de zinco. Já para a ozonização fotolítica dos CAVs (100 ppmv) foi possível alcançar percentuais de degradação de 50,38 % para o tolueno e 51,46 % para o etilbenzeno utilizando 2% de ozônio, vazão de 0,8 L/min e umidade relativa (UR) entre 50-70%. A associação $UVC/O_3 + UVC/TiO_2$ para oxidação de tolueno apresentou impacto negativo na conversão, visto que seu valor (cerca de 40%, sendo 30% a contribuição do processo UVC/O_3 e 10% do processo UVC/TiO_2) foi inferior ao obtido para o sistema UVC/O_3 operado isoladamente (50,38%), sugerindo que há a geração de radicais orgânicos na etapa de ozonização fotolítica, os quais provavelmente se recombinam e formam compostos mais complexos (maior massa molar) e mais estáveis fotoquimicamente. O sistema UVC/TiO₂ + UVC/O_3 foi capaz de mineralizar totalmente o tolueno (25 ppmv) para todas as vazões investigadas com 2% de ozônio e para a concentração de tolueno de 100 ppmv, foi possível atingir percentuais de degradação de 94,76 e 84,58% utilizando 3 e 2% de ozônio, respectivamente. Esses últimos valores foram muito próximos dos obtidos para a degradação de etilbenzeno nas mesmas condições. Ademais, verificou-se um efeito sinérgico na degradação de tolueno e etilbenzeno pelas associações UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (ganho máximo de 14,8% e 23,25% no percentual de conversão de tolueno e etilbenzeno, respectivamente) e UVC/ZnO + UVC/O₃ (ganho máximo de 26,14% e 25,03% no percentual de conversão de tolueno e etilbenzeno, respectivamente), indicando que essas associações de processos são promissoras. Análises termogravimétricas (TGA) e de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicaram a presença de subprodutos nas superfícies catalíticas que não foram capazes de desativá-las.

Palavras-chave: fotodegradação; compostos aromáticos voláteis; ozonização fotolítica; reator de leito de lama, dióxido de titânio; óxido de zinco.

ABSTRACT

This thesis aimed to evaluate the degradation of the aromatic volatile organic compounds (CAVs) toluene and ethylbenzene in gas-phase, known for their chemical stability and persistence, in continuous flow by the following advanced oxidation processes (POAs): heterogeneous photocatalysis in a slurry bubble column reactor (UVC/TiO₂ or UVC/ZnO), photolytic ozonation (UVC/O₃) and the association of these processes (UVC/O₃ + UVC/TiO_2 , $UVC/TiO_2 + UVC/O_3$ or $UVC/ZnO + UVC/O_3$). The influence of process variables on toluene degradation by UVC/TiO₂, UVC/O₃ and UVC/TiO₂ + UVC/O₃ systems was investigated and the best operating conditions from the application point of view were evaluated for the other systems and for the degradation of ethylbenzene. Stability tests were also carried out for the processes in which titanium dioxide was used as catalyst, revealing its stability. The results obtained for the oxidation of toluene by the UVC/TiO₂ process showed that 100 mg/L of catalyst in suspension is the best dosage, condition in which were obtained conversions of 32 and 66% for fixed flow rate of 0.8 L/min and toluene concentrations of 100 and 25 ppmv, respectively. It was also observed that for all flow rates investigated, titanium dioxide was more efficient than zinc oxide in the degradation of toluene and ethylbenzene. For the photolytic ozonation of CAVs (100 ppmv) it was possible to reach degradation percentages of 50.38% for toluene and 51.46% for ethylbenzene using 2% ozone, flow rate of 0.8 L/min and relative humidity (RH) between 50-70%. The association UVC/O3 + UVC/TiO2 for toluene oxidation had a negative impact on the conversion, since its value (about 40%, with 30% being the contribution of the UVC/O₃ process and 10% of the UVC/TiO₂ process) was lower than the one obtained for the UVC/O₃ system operated alone (50.38%), suggesting that in the photolytic ozonation step is generated organic radicals, which probably recombine and originate more complex and photochemically stable compounds (higher molecular weight). The UVC/TiO₂ + UVC/O₃ system was able to completely mineralize toluene (25 ppmv) for all flow rates investigated using 2% of ozone and for toluene concentration of 100 ppmv, it was possible to reach degradation percentages of 94.76 and 84.58% using 3 and 2% of ozone, respectively. These last values were very close to those obtained for the degradation of ethylbenzene under the same conditions. Furthermore, there was a synergistic effect on toluene and ethylbenzene degradation by the associations UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (maximum gain of 14.8 and 23.25% for toluene and ethylbenzene conversion, respectively) and UVC/ ZnO + UVC/O₃ (maximum gain of 26.14 and 25.03% for toluene and ethylbenzene conversion, respectively), indicating that these process associations are promising. Thermogravimetric (TGA) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) analysis indicated the presence of by-products on the catalytic surfaces that were not able to promote their deactivation.

Keywords: photodegradation; aromatic volatile organic compounds; photolytic ozonation; slurry bubble column reactor; titanium dioxide; zinc oxide.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1- Emissões Totais de Compostos Orgânicos Voláteis no Estado de São Paulo no período de 1990-2008 (CETESB, 2011) |
|---|
| Figura 2- Esquema dos ciclos de reações fotoquímicas presentes na atmosfera (a) na ausência de COVs e (b) na presença de COVs (Adaptado de ATKINSON, 2000) |
| Figura 3- Reações envolvidas na fotoativação do dióxido de titânio (FERREIRA, 2005)47 |
| Figura 4- Formas alotrópicas do TiO ₂ (Adaptado de KHAKI et al., 2017) |
| Figura 5- Espectro eletromagnético evidenciando a faixa de fotoativação do dióxido de titânio e do óxido de zinco (Adaptado de ROCHETTO, 2018) |
| Figura 6- Padrões de fluxo da fase líquida em reatores de borbulhamento: (a) modo viscoso, (b) modo helicoidal e (c) modo de vórtice (Adaptado de ULBRECHT <i>et al.</i> , 1985) |
| Figura 7- Teoria do filme para transferência de massa em reatores de leito de lama (LEVENSPIEL, 2000) |
| Figura 8 – Resumo dos experimentos realizados65 |
| Figura 9- Fluxograma do processo de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama seguido de ozonização fotolítica |
| Figura 10- Fluxograma do processo de ozonização fotolítica seguido de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama |
| Figura 11- Influência da vazão (0,8 – 2,0 L/min) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama para diferentes concentrações de dióxido de titânio em suspensão em fase líquida (0;50; 100 e 200 mg/L) |
| Figura 12- Influência da concentração dióxido de titânio (0;50; 100 e 200 mg/L) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama para vazões variando de 0,8 a 2,0 L/min |
| Figura 13- Influência da vazão (0,8 – 2,0 L/min) na fotodegradação de tolueno em diferentes concentrações (25, 50 e 100 ppmv) em reator de leito de lama com concentração de dióxido de titânio suspenso em fase líquida fixa em 100 mg/L |
| Figura 14- Avaliação dos processos de fotocatálise heterogênea (UVC/TiO ₂) com concentração de dióxido de titânio suspenso em fase líquida de 100 mg/L, fotólise (UVC) e absorção/adsorção (TiO ₂) para fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em vazões de 0,8 – 2,0 L/min |
| Figura 15- Influência da vazão (0,8 – 2,0 L/min) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama para diferentes catalisadores (TiO ₂ e ZnO) suspensos em fase líquida na concentração de 100 mg/L |

Figura 19- Influência da umidade relativa (30-70%) na degradação de tolueno (100 ppmv) por UVC/ O_3 para percentuais de ozônio de 1 e 2% e vazão de 0,8 L/min......91

Figura 26 – Ajuste de modelos matemáticos baseados nos modelos cinéticos de ordem zero (a), primeira ordem (b) e segunda ordem (c) a dados experimentais obtidos para a fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/TiO₂.....99

Figura 27- Ajuste de modelos matemáticos baseados nos modelos cinéticos de ordem zero (a), primeira ordem (b) e segunda ordem (c) a dados experimentais obtidos para a fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/O₃......100

Figura 28- Teste de corrida longa para verificação da estabilidade do catalisador (100 mg/L em suspensão) no processo de degradação de tolueno (100 ppmv) no sistema UVC/O₃ + UVC/TiO₂ para percentual de ozônio 2%, vazão 0,8 L/min e umidade relativa de 50-70%.

Figura 32- Influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3 %) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ para vazão de 0,8 L/min e concentração de dióxido de titânio em suspensão de 100 mg/L e umidade relativa de 50-70%.......107

Figura 37- Teste de corrida longa para a fotodegradação de tolueno e etilbenzeno (100 ppmv) no sistema UVC/TiO₂ + UVC/O₃, mantendo-se a concentração de dióxido de titânio

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Padrões de qualidade do ar adotados pelo Brasil (Brasil, 2018), Estados Unidos (ESTADOS UNIDOS, 2017), Europa (EUROPA, 2008) e Organização Mundial da Saúde (OMS) Tabela 2- Valores obtidos a partir de estudos de concentração de BTEX na atmosfera urbana de Tabela 3- Fórmula molecular, fórmula estrutural e massa molar do tolueno e do etilbenzeno....... 36 Tabela 4- Princípio e principais vantagens e desvantagens das técnicas não destrutivas de póstratamento de efluentes gasosos (KHAN E GHOSHAL, 2000; PARMAR e RAO, 2008; ZHANG et Tabela 5- Princípio e principais vantagens e desvantagens das técnicas destrutivas de póstratamento de efluentes gasosos (MYCOCK et al., 1995; HUNTER e OYAMA, 2000; MARTINS, 2004; GABARDO FILHO, 2005; WANG et al., 2005; PARMAR e RAO, 2008; ADNEW et al., Tabela 6- Valores de conversão e condições experimentais reportados na literatura para a Tabela 7- Valores de conversão e condições operacionais reportados na literatura para a degradação Tabela 8- Valores investigados para as variáveis de processo para a degradação de tolueno no reator de leito de lama, sendo os experimentos realizados em temperatura ambiente 25-30°C......72 Tabela 9- Valores investigados para as variáveis de processo na etapa de ozonização fotolítica, sendo os experimentos realizados em temperatura ambiente 25-30°C......73 Tabela 10- Valores investigados para as variáveis de processo para a fotodegradação de tolueno por meio da associação UVC/TiO₂ + UVC/O₃, sendo os experimentos realizados em temperatura Tabela 11- Conversões obtidas na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno por diferentes processos

para concentração de entrada de CAV de 100 ppmv e vazão de alimentação de 0,8 L/min...... 116

LISTA DE ABREVIAÇÕES

| COV | Composto orgânico volátil |
|---------|---|
| NOx | Óxido de nitrogênio |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| POAs | Processos oxidativos avançados |
| CAV | Composto aromático volátil |
| LPDTA | Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais |
| ppmv | Partes por milhão, base volumétrica |
| TGA/DTG | Análise termogravimétrica |
| FTIR | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| OMS | Organização Mundial da Saúde |
| WHO | World Health Organization |
| MP | Material particulado |
| BTEX | Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos |
| USEPA | United State Environmental Protection Agency |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| PFR | Reator de fluxo em pistão |
| CSTR | Reator contínuo de tanque agitado |
| THC-FID | Monitor contínuo de hidrocarbonetos totais com detector de ionização de chama |
| FEQ | Faculdade de Engenharia Química |
| DRX | Difração de raios X |
| BET | Análise de Brunauer, Emmett e Teller |
| LRAC | Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração |
| hv | Energia de fótons |

LISTA DE SÍMBOLOS

| λ | Comprimento de onda da luz irradiada |
|------------------------------------|--|
| h | Constante de Planck |
| С | Velocidade da luz no vácuo |
| Ε | Energia de bandgap do sólido semicondutor |
| Х | Conversão |
| Q | Vazão volumétrica de alimentação do reator |
| τ | Tempo espacial |
| V | Volume do reator |
| t | Tempo |
| k | Constante de velocidade de reação de zero ordem |
| kI | Constante de velocidade de reação de primeira ordem |
| k _{II} | Constante de velocidade de reação de segunda ordem |
| $C_{entrada}$ | Concentração de entrada reator |
| $C_{saída}$ | Concentração de saída do reator |
| $Q_{saída\ ozonizador}$ | Vazão total de saída do reator |
| Qar entra | Vazão de ar alimentada no ozonizador |
| Q $_{oz\hat{o}nio}$ $gerado$ | Vazão de ozônio gerada pelo ozonizador |
| 3 | Eficiência do ozonizador |
| % <i>0</i> ₃ | Percentual de ozônio |
| $Q_{alimenta arsigma 	ext{a} o}$ | Vazão total de alimentação do reator (CAV, umidade, ar de diluição e |
| | corrente de ozônio) |
| C _{CAV} | Concentração de saída do CAV |
| Í CAV | taxa de consumo do CAV |
| C _{CAV0} | Concentração de entrada do CAV |
| $h^+_{banda\ de\ val \hat{e}ncia}$ | Lacuna na banda de valência |
| e_banda de condução | Életron na banda de condução |

SUMÁRIO

| 1. | Ι | NTF | ROD | UÇÃO E OBJETIVOS | . 18 |
|----|-----|----------------|------|--|------------|
| | 1.1 | | MO | TIVAÇÃO E RELEVÂNCIA | . 18 |
| | 1.2 | | JUS | TIFICATIVA | . 23 |
| | 1.3 | | OBJ | ETIVOS | . 26 |
| | 1 | 1.3.1 | | Objetivo Geral | . 26 |
| | 1 | 1.3.2 | | Objetivos Específicos | . 26 |
| 2. | ŀ | REV | ISÃ | O DA LITERATURA | . 28 |
| | 2.1 | | POI | LUIÇÃO ATMOSFÉRICA | . 28 |
| | 2.2 | | COI | MPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS | . 32 |
| | 2.3 | | EM | ISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E DANOS AMBIENTAIS | \$ 37 |
| | 2.4 | | COI | NTROLE DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA | . 39 |
| | 2.5 | | PRC | DCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS | . 43 |
| | 2 | 2.5.1 | | Fotodegradação por ozonização fotolítica (UVC/O3) | . 44 |
| | 2 | 2.5.2 | | Fotocatálise heterogênea | . 45 |
| | 2.6 | | REA | ATORES FOTOQUÍMICOS | . 52 |
| | 2 | 2.6.1 | | Ajuste de Modelos Matemáticos para Equação da Taxa de Reação | . 53 |
| | 2 | 2.6.2 | | Reatores de Borbulhamento | . 56 |
| | 2 | 2.6.3 | | Transferência de Massa | . 60 |
| | 2.7 | | ASS | SOCIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS | . 63 |
| | 2 | 2.7.1 | | Influência de Variáveis de Processo | . 64 |
| 3. | N | МАТ | [ER] | IAL E MÉTODOS | . 65 |
| | 3.1 | | MA | TERIAIS | . 66 |
| | 3.2 | | PRE | EPARO DA SUSPENSÃO DE CATALISADOR | . 66 |
| | 3.3 | | AN | ÁLISE DE HIDROCARBONETOS TOTAIS | . 66 |
| | 3.4 | | APA | ARATO EXPERIMENTAL | . 67 |
| | 3.5 | | ENS | SAIOS DE DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS | . 72 |
| | 3 | 3.5.1 | | Degradação dos CAVs no reator de leito de lama | . 72 |
| | 3 | 3.5.2 | | Degradação dos CAVs por ozonização fotolítica (UVC/O3) | . 73 |
| | 3 | 3.5.3 de la | ma (| Degradação de tolueno na associação da ozonização fotolítica com o reator de leit UVC/O ₃ + UVC/TiO ₂) | :o . 74 |

| 3.5.4Degradação de CAVs na associação do reator de leito de lama com a ozonizaçãofotolítica (UVC/TiO2 + UVC/O3) |
|---|
| 3.6 CARACTERIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO |
| 4.1 FOTODEGRADAÇÃO EM REATOR DE LEITO DE LAMA |
| 4.1.1 Influência de variáveis e condições de processo na fotodegradação de tolueno por UVC/TiO ₂ |
| 4.1.2 Avaliação da estabilidade do TiO_2 (time-on-stream) na fotodegradação de tolueno 85 |
| 4.1.3 Comparação do processo UVC/TiO ₂ na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno 88 |
| 4.2 FOTODEGRADAÇÃO POR OZONIZAÇÃO FOTOLÍTICA (UVC/O ₃)90 |
| 4.2.1 Influência de variáveis e condições de processo na fotodegradação de tolueno por UVC/O ₃ em fase gasosa |
| 4.2.2 Avaliação da geração contínua de ozônio durante o processo UVC/O ₃ 96 |
| 4.2.3 Comparação do processo UVC/O ₃ na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno96 |
| 4.3AJUSTE DE MODELOS MATEMÁTICOS |
| 4.4 FOTODEGRADAÇÃO NO SISTEMA COMBINADO (UVC/O ₃ + UVC/TiO ₂) 101 |
| 4.5 FOTODEGRADAÇÃO NO SISTEMA COMBINADO INVERTIDO (UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃) |
| 4.5.1 Influência de variáveis e condições de processo na fotodegradação de tolueno por UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃ |
| 4.5.2 Avaliação da estabilidade no processo UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃ 109 |
| 4.5.3 Comparação do processo UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃ na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno |
| 4.5.4 Avaliação de efeito sinérgico nos processos UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃ e UVC/ZnO + UVC/O ₃ 112 |
| 4.6 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO PARA TOLUENO E ETILBENZENO |
| 4.7 CARACTERIZAÇÕES117 |
| 5. CONCLUSÕES |
| 6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS 125 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS |

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

A poluição ambiental é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente afetam as características físicas e/ou químicas dos ecossistemas, causando danos à fauna, flora e/ou à saúde humana (BRASIL, 1981). Dentre os tipos de poluição ambiental existentes, a poluição atmosférica é um tema que tem ganhado destaque em nível mundial nos últimos anos devido aos impactos regionais e globais provenientes deste tipo de poluição. De fato, como impactos regionais pode-se citar a chuva ácida, a formação de ozônio troposférico e o aumento da incidência de problemas respiratórios na população advindos da redução da qualidade do ar. Como impactos globais vale ressaltar a degradação da camada de ozônio, o efeito estufa e as possíveis alterações climáticas perceptíveis no cenário atual.

De acordo com a World Health Organization (2022), 99% da população mundial respira ar que excede os limites de qualidade definidos, o que resulta em 7 milhões de mortes por ano. Dentre estes poluentes, a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) é preocupante uma vez que estes compostos são muitas vezes tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos e responsáveis por fenômenos ambientais críticos. Os COVs são amplamente utilizados em diversos setores industriais tais como nas indústrias químicas, indústrias de papel e celulose, indústrias alimentícias, refinarias de petróleo, indústrias automobilísticas, indústrias têxteis e indústrias eletrônicas. Além disso, os COVs também estão presentes em impressoras, trocadores de calor, materiais isolantes (KAMAL *et al.*, 2016), combustíveis fósseis, produtos de consumo (usados como solventes) e produtos de limpeza. Consequentemente, a emissão destes compostos além de ser inevitável, também tem aumentado significativamente nos últimos anos (YANG *et al.*, 2019).

Os COVs uma vez presentes na atmosfera reagem com os óxidos de nitrogênio (NO_x) em presença de radiação solar formando o ozônio troposférico (ATKINSON, 2000), um poluente secundário responsável pela formação do *smog* fotoquímico nos grandes centros urbanos e que pode causar problemas respiratórios ao homem, toxicidade às plantas, danos aos materiais e redução da visibilidade (LOLLAR, 2005). A emissão

desenfreada de COVs além de ser responsável pela intensificação do efeito estufa também contribui para a redução do ozônio estratosférico (camada de ozônio) (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015) e ALBURQUERQUE (2007), os compostos aromáticos voláteis (CAVs) monocíclicos, tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são exemplos de COVs presentes na atmosfera urbana.

O tolueno é um composto aromático muito utilizado na produção de tintas, colas e solventes. Além disso, o tolueno está presente nos combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel. Este composto é considerado como uma das neurotoxinas mais perigosas nos Estados Unidos (EICHER, 2009). De fato, a exposição prolongada a baixas concentrações de tolueno pode causar fadiga, confusão mental, tontura, euforia, tremor (CADET e BOLLA, 2007), desequilíbrio, déficits cognitivos e de memória enquanto a exposição a altas concentrações de tolueno pode levar à inconsciência, coma e até mesmo à morte (EICHER, 2009).

O etilbenzeno é muito utilizado na produção de estireno. Também está presente nos gases de combustão dos combustíveis fósseis. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999), a exposição aguda ao etilbenzeno além de provocar efeitos respiratórios, tais como irritação na garganta, constrição do peito e irritação nos olhos, também causa efeitos neurológicos, como tontura.

Considerando os efeitos negativos resultantes da presença de COVs no ar e o crescente aumento das exigências ambientais nos últimos anos, a busca por alternativas eficientes e viáveis economicamente para a degradação destes compostos previamente ao seu lançamento na atmosfera é crucial e beneficia o setor industrial, a população mundial e o meio ambiente como um todo. Dentre diversas técnicas, a adsorção e a incineração térmica são as mais tradicionalmente utilizadas. Apesar de apresentar uma alta eficiência de remoção, a adsorção tem como desvantagem a necessidade de pós-tratamento e/ou disposição da fase sólida após o processo adsortivo. Já no processo de incineração térmica, os COVs são degradados a temperaturas acima de 800 °C. A eficiência de degradação de COVs por este processo é alta, porém a formação de NO_x e o alto custo de operação limitam o uso desta técnica (EVERAERT e BAEYENS, 2004; VAN DER VAART,

VATAVUK e WEHE, 1991). Neste contexto, a busca por alternativas eficientes e viáveis economicamente para a degradação de COVs pode trazer benefícios econômicos e ambientais.

Os processos oxidativos avançados (POAs) são promissores para esta finalidade. Nestes processos, agentes oxidantes são utilizados com o intuito de gerar radicais livres, sendo o radical hidroxila o mais importante por ser altamente reativo, pouco seletivo, e portanto, capaz de oxidar diversas espécies orgânicas tóxicas e/ou recalcitrantes (PIGNATELLO *et al.*, 2016). Esta oxidação das espécies orgânicas permite a transformação parcial dos compostos orgânicos em substâncias menos nocivas e/ou a sua mineralização completa (MAMAGHANI *et al.*, 2017; NOGUEIRA e JARDIM, 1996; ROCHETTO e TOMAZ, 2015).

Dentre os diversos tipos de POAs existentes, a fotocatálise heterogênea tem sido aplicada com êxito na degradação de compostos orgânicos voláteis (ALBERICI e JARDIM, 1998; BOULAMANTI *et al.*, 2008; FUJIMOTO, 2014; FUJIMOTO *et al.*, 2017; MAMAGHANI *et al.*, 2017; NOGUEIRA e JARDIM, 1996; PENGYI *et al.*, 2003; PONCZEK, 2014; ROCHETTO e TOMAZ, 2015). A fotocatálise heterogênea baseia-se no uso de um catalisador sólido semicondutor, o qual é irradiado com fótons, resultando na geração de radicais que são os iniciadores das reações de oxidação-redução (ANGELO *et al.*, 2013). O dióxido de titânio (TiO₂) predominantemente na sua forma alotrópica anatase é o catalisador semicondutor mais utilizado em fotocatálise heterogênea por ser altamente fotorreativo, estável, apresentar um baixo custo (ROCHETTO e TOMAZ, 2015) e alta capacidade de degradar diversos COVs (NAKATA e FUJISHIMA, 2012; SHAYEGAN *et al.*, 2018). Outro fotocatalisador que também tem sido estudado nos últimos anos é o óxido de zinco.

Este processo de fotocatálise heterogênea tem sido muito investigado nos últimos anos para a degradação de CAVs em fase gasosa. Porém, as baixas conversões, os longos tempos espaciais obtidos aliados à desativação do catalisador devido à adsorção de compostos intermediários formados durante o processo de degradação de CAVs e/ou compostos residuais do processo em sua superfície têm sido frequentemente reportados na literatura como sendo os fatores limitantes desta técnica de tratamento (BOULAMANTI *et al.*, 2008; MOULIS e KRYSA, 2013; ROCHETTO e TOMAZ, 2015).

Portanto, um dos grandes desafios da fotocatálise heterogênea, em processos que visam à degradação de CAVs, é obter altas conversões em curtos tempos espaciais sem que haja a desativação do catalisador empregado ou que esta seja reduzida ou possa ser administrada. Uma alternativa interessante para evitar esse problema de envenenamento do catalisador é a realização da fotodegradação em reator de leito de lama.

Na operação do reator de leito de lama, a corrente gasosa contaminada é borbulhada em uma suspensão aquosa diluída contendo o fotocatalisador (de modo a permitir a penetração da luz), dióxido de titânio ou óxido de zinco no caso desse trabalho. O borbulhamento provoca uma turbulência no sistema, aumentando as taxas de transferência de massa. Além disso, a turbulência mantém as partículas em movimento constante, proporcionando uma iluminação dinâmica delas. De acordo com a literatura, para processos de fotodegradação em fase líquida, a hipótese é de que os compostos intermediários solúveis que são formados durante o processo se solubilizam nessa fase, podendo ser posteriormente oxidados na fase líquida e/ou diretamente na superfície catalítica (TOKUMURA et al., 2008; SEKIGUCHI et al., 2010; LIU et al., 2017). O fato de os compostos intermediários formados durante o processo solubilizarem-se na fase líquida pode, provavelmente, facilitar a mineralização destes compostos e impedir a desativação do catalisador, visto o longo tempo de permanência desses compostos no meio reacional. Neste caso, as taxas de degradação são mantidas constantes ao longo do tempo. Assim, o processamento da fotocatálise heterogênea em fase líquida em reator de leito de lama apresenta grande potencial para contornar o grande problema deste processo quando realizado em fase gasosa: a desativação do fotocatalisador. Após o processamento da reação, os produtos no estado gasoso escapam da fase líquida. Esta configuração também apresenta como vantagem o aumento da área superficial do material semicondutor exposto à luz ultravioleta se comparado com o uso do catalisador somente imobilizado em um material de suporte. Ademais, o baixo custo do fotocatalisador e a não necessidade de alimentação contínua do mesmo tornam o processo interessante do ponto de vista econômico.

Apesar do grande potencial da fotocatálise heterogênea em fase líquida para degradação de substâncias orgânicas, esse processo isoladamente pode não ser tão efetivo para a destruição de compostos aromáticos, que são conhecidos por apresentarem elevada hidrofobicidade. Isso foi de fato verificado neste trabalho ao utilizar esse processo para degradar tolueno e etilbenzeno em concentrações mais elevadas e vazões acima de 0,8 L/min. Assim sendo, a associação de uma etapa de ozonização fotolítica (UV/O₃) a um reator de leito de lama é uma alternativa promissora para alcançar os objetivos citados anteriormente, que ainda não foi reportada na literatura e, portanto, será o foco deste trabalho. Nesse caso, foram testadas duas combinações de processos diferentes. Inicialmente, foi realizada a degradação de tolueno por meio de ozonização fotolítica seguida de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama (UVC/O₃ + UVC/TiO₂). Em um segundo momento, avaliou-se o processo de degradação de tolueno por meio da fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama seguida de ozonização fotolítica (UVC/TiO₂ + UVC/O₃).

No primeiro caso, o intuito de empregar uma etapa de pré-oxidação com ozônio (ozonização fotolítica) era formar compostos oxigenados mais solúveis no meio aquoso que o composto inicial, considerando como hipótese que isso poderia favorecer o processo de oxidação na fase líquida subsequente (reator de leito de lama). Contudo, os resultados experimentais obtidos evidenciaram um impacto negativo na conversão ao se empregar essa combinação de processos, visto que os percentuais de degradação obtidos foram inferiores aos obtidos para a operação do reator de ozonização fotolítica isoladamente. Por causa disso, em um segundo momento, foi lançada e testada a hipótese de que a associação inversa dos processos (UVC/TiO₂ + UVC/O₃), seria mais promissora visto que já se sabia que não ocorreria desativação catalítica na primeira etapa.

Diante disso, este trabalho propõe avaliar a influência de diversas variáveis de processo na eficiência de degradação dos CAVs tolueno e etilbenzeno em fluxo contínuo por meio dos seguintes processos oxidativos avançados: fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama (UVC/TiO₂ e UVC/ZnO); ozonização fotolítica (UVC/O₃); ozonização fotolítica seguida de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama (UVC/O₃ + UVC/TiO₂) e fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama seguida de ozonização fotolítica (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃). Esses processos foram estudados visando propor uma associação de processos que contornasse uma dificuldade frequentemente reportada na literatura para processos que envolvem a fotocatálise

heterogênea: obter altas conversões de CAVs em curtos tempos espaciais e ao mesmo tempo prevenindo a desativação do catalisador empregado.

1.2 JUSTIFICATIVA

Um número significativo de pessoas morre anualmente devido a doenças decorrentes da exposição ao ar contaminado (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2022). Dentre os poluentes presentes no ar atmosférico, os COVs são preocupantes, pois além de gerarem odores desagradáveis, também causam diversos danos à saúde humana e ao meio ambiente, conforme descrito anteriormente. Diante disso, o investimento em técnicas de controle para degradação de COVs é fundamental e beneficia o setor industrial, a população e o meio ambiente como um todo. A oxidação catalítica tem se mostrado como uma alternativa interessante por permitir a degradação de COVs presentes em altas concentrações em correntes gasosas em curtos tempos espaciais (RIBEIRO *et al.*, 2019), porém o possível envenenamento do catalisador, a necessidade de troca do mesmo de tempos em tempos, e o requerimento de altas temperaturas para efetivar a degradação são as principais desvantagens deste processo. Neste contexto, os POAs representam uma alternativa promissora para substituir a adsorção e a incineração térmica (tradicionalmente utilizadas em escala industrial) devido à alta eficiência de degradação, baixo custo operacional, e não geração de NO_x por esses processos.

Apesar de haver muitos trabalhos na literatura reportando o uso de POAs para a oxidação de compostos orgânicos, nota-se que somente uma pequena quantidade destes trabalhos é direcionada para a área de controle de poluição atmosférica. Dentre estes poucos trabalhos, a maioria objetivou a degradação de COVs com cadeias lineares, ramificadas e cíclicas, utilizando principalmente a fotocatálise heterogênea. Devido à simplicidade, a degradação destes compostos é mais fácil se comparado com a degradação dos CAVs que são muito estáveis e persistentes.

O grupo do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP tem investigado diversos processos oxidativos avançados para aplicação no controle de poluição atmosférica. No primeiro trabalho de fotocatálise heterogênea do grupo, TiO₂ foi imobilizado na parede interna de um reator anular pistonado de titânio contendo uma lâmpada UVC envolvida por um tubo de quartzo em seu interior, visando a degradação de COVs de cadeia linear, cadeia ramificada e cadeia cíclica. Nesta configuração de reator, os valores de conversão e tempo espacial obtidos foram de: 90% e 15 s para o n-octano; 90% e 20 s para o n-hexano, 2,2,4 trimetilpentano e n-decano; 75% e 20 s para o metilciclohexano. Para o composto aromático o-xileno houve a desativação do catalisador, o que impediu a degradação deste composto (ROCHETTO, 2012; ROCHETTO e TOMAZ, 2015).

Com o intuito de aumentar as porcentagens de degradação dos compostos citados anteriormente e também investigar o processo de oxidação para outros COVs, TiO₂ foi impregnado com 1% m/m de paládio ou platina previamente a imobilização do catalisador na parede interna do fotorreator. A impregnação do TiO₂ com platina resultou em conversões próximas de 100% em tempos espaciais de 35 e 30 s para os compostos n-hexano e n-octano, respectivamente. Esta impregnação também resultou em uma conversão próxima de 100% em um tempo espacial de 40 s para os COVs cicloexano e iso-octano. Com relação ao metil-hexano, foi possível aumentar a conversão de 75% para 95% em um tempo espacial de 30 s após a impregnação do TiO₂ com paládio (FUJIMOTO, 2014; FUJIMOTO *et al.*, 2017; PONCZEK, 2014).

Como alternativa a impregnação do catalisador somente na parede do reator, o grupo avaliou a influência de parâmetros de projeto na degradação de COVs visando desenvolver e otimizar reatores fotocatalíticos para futura aplicação no mercado. Neste estudo, observou-se que um menor volume anular (ou seja, o volume entre o tubo de quartzo e a parede do reator) resulta em maiores conversões. Além disso, o recobrimento da superfície externa do quartzo em vez do recobrimento da parede interna do reator também foi realizado e resultou em valores de conversão mais altos. Uma vez que a área catalítica também influencia nas taxas de degradação, o recobrimento parcial do tubo de quartzo juntamente com o recobrimento total da parede interna do reator também foi realizado. Neste teste, foi possível alcançar uma conversão de 99,5% em um tempo espacial de 39 s para o n-octano (ROCHETTO e TOMAZ, 2016).

Como alternativa ao uso de metais nobres, a combinação UVC/TiO₂/O₃, para recobrimento total do tubo de quartzo, também foi objeto de estudo do grupo. Valores

promissores de conversão e tempo espacial foram obtidos para diversos COVs: 97% em 32 s para o n- octano (concentração de ozônio de 40,49 mmol O₃/mmol); 90% e 48 s para os compostos ciclo-hexano e 2,2,4-trimetilpentano (concentração de ozônio de 63,16 mmol O₃/mmol). A degradação do composto aromático tolueno também foi investigada. Apesar de não ter ocorrido a desativação do TiO₂, uma baixa conversão foi obtida para este composto (40% e 24,9 s) (MARCHIORI, 2017; MARCHIORI et al., 2018). Devido a este baixo valor de conversão para o tolueno, o grupo aplicou este mesmo processo (UVC/TiO₂/O₃) em outras configurações de reator, nesse caso avaliando-se diferentes percentuais de recobrimentos do tubo de quartzo, e os resultados obtidos mostraram uma melhora na conversão, embora a concentração de ozônio utilizada ainda seja um pouco alta e as vazões tratadas ainda sejam baixas. No caso do trabalho voltado a avaliação da degradação de tolueno (100 ppmv), a maior conversão (99,2%) foi obtida quando o tubo de quartzo foi 90% recoberto, e utilizando-se 3,4 % de ozônio, tempo espacial de 123 s (vazão de 0,565 L/min) e umidade relativa de 26% (Ribeiro et al., 2020). Já no estudo direcionado a degradação de etilbenzeno (70 ppmv), a maior conversão obtida (98%) foi alcançada em tempo espacial de 130 s (vazão de 0,566 L/min) para um percentual de recobrimento do tubo de quartzo de 70% e 5,5 % de ozônio (SALDANHA et al., 2021).

Devido ao problema de desativação, aos baixos valores de conversão obtidos para CAVs e à necessidade de utilizar elevados percentuais de ozônio para alcançar uma mineralização quase completa dos compostos orgânicos mesmo em baixas vazões, observou-se a necessidade de focar em estudos que possibilitem a degradação efetiva destes compostos que são conhecidos por sua estabilidade química e persistência. Neste contexto, a combinação de uma etapa de pré-oxidação (UVC/O₃) com uma etapa de oxidação em fase líquida (UVC/H₂O₂) em reator de borbulhamento foi realizada recentemente e resultou em uma conversão de aproximadamente 99% para o tolueno (FUJIMOTO e TOMAZ, 2018). Contudo, além do consumo de uma quantidade relativamente alta de H₂O₂, os tempos espaciais obtidos limitam a aplicação deste tratamento a processos que operem com vazões de efluente até 6 L/h. Neste cenário, nota-se a necessidade de explorar o uso de POAs ou a associação destes processos visando à obtenção de altas conversões de CAVs em tempos espaciais curtos que possibilitem o tratamento de grandes volumes de efluentes, sem que ocorra a desativação do TiO₂ e sem consumir grandes volumes de oxidantes.

Diante do exposto, esta tese de doutorado tem como objetivo dar prosseguimento ao estudo de processos oxidativos avançados no tratamento de CAVs, buscando-se um processo com baixo custo energético, simplicidade operacional, alta conversão e tempo espacial que permita o tratamento de um grande volume de efluente de forma a atender as necessidades de controle de emissões de CAVs nos setores industriais e de serviços.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Este projeto de doutorado teve como objetivo principal avaliar a influência de diversas variáveis de processo na eficiência de degradação de tolueno e etilbenzeno em fluxo contínuo por meio dos seguintes processos oxidativos avançados: fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama empregando-se dióxido de titânio e óxido de zinco como fotocatalisadores (UVC/TiO₂ e UVC/ZnO); ozonização fotolítica (UVC/O₃); ozonização fotolítica seguida de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama (UVC/O₃ + UVC/TiO₂) e fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama seguida de ozonização fotolítica (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃).

1.3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos precisaram ser atingidos:

- Projeto e construção do reator de leito de lama;
- Montagem e adequação do aparato experimental;
- Avaliação da influência das variáveis e condições de processo na eficiência de degradação do tolueno em reator de leito de lama;
- Avaliação da estabilidade do dióxido de titânio durante a fotodegradação de tolueno em reator de leito de lama por meio do teste de corrida longa;
- Avaliação da degradação do etilbenzeno em reator de leito de lama nas melhores condições encontradas para a oxidação do tolueno;

- Avaliação da influência das variáveis de processo na eficiência de degradação do tolueno por ozonização fotolítica;
- Avaliação da degradação do etilbenzeno por ozonização fotolítica nas melhores condições encontradas para a oxidação do tolueno;
- Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos para a degradação de tolueno por fotocatálise heterogênea em fase líquida contendo dióxido de titânio em suspensão e por ozonização fotolítica;
- Avaliação da estabilidade do dióxido de titânio durante a oxidação de tolueno pela associação do processo de ozonização fotolítica com a fotocatálise heterogênea em fase líquida por meio do teste de corrida longa;
- Avaliação da influência das variáveis e condições de processo na eficiência de degradação do tolueno na associação do processo de fotocatálise heterogênea em fase líquida com a ozonização fotolítica;
- Avaliação da estabilidade do dióxido de titânio durante a oxidação de tolueno pela associação do processo de fotocatálise heterogênea em fase líquida com a ozonização fotolítica por meio do teste de corrida longa;
- Avaliação da degradação do etilbenzeno na associação do processo de fotocatálise heterogênea em fase líquida com a ozonização fotolítica nas melhores condições encontradas para a oxidação do tolueno;
- Realização de estudo comparativo englobando todos os processos propostos neste trabalho, visando à determinação do melhor processo ou da melhor associação de processos para a degradação de tolueno e etilbenzeno;
- Realização da caracterização do dióxido de titânio por TGA/DTG e FTIR antes e após a fotodegradação de tolueno e etilbenzeno pelas associações de processos, visando identificar a possível ocorrência de desativação catalítica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este tópico apresenta uma revisão bibliográfica dos principais assuntos relacionados ao processo de degradação de compostos orgânicos voláteis utilizando processos oxidativos avançados. Os assuntos abordados envolvem: poluição atmosférica; compostos orgânicos voláteis; emissões de COVs e danos ambientais; controle de poluição atmosférica, processos oxidativos avançados, reatores fotoquímicos e associação de processos oxidativos avançados.

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A Revolução Industrial trouxe comodidade e benefícios imensuráveis para a sociedade como um todo. Contudo, o uso desenfreado e descontrolado de recursos naturais, resultante deste advento marcante para a sociedade, trouxe como consequência a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos e grandes volumes de efluentes líquidos e gasosos. Devido à falta de conhecimento e consciência ambiental, estes contaminantes/poluentes, por serem dispostos de forma inadequada, resultaram em diversos episódios críticos de poluição ambiental no mundo todo pouco tempo depois da Revolução Industrial (BRIMBLECOMBE, 2011). Tais acontecimentos além de causaram diversos danos ambientais, também foram associados ao aparecimento de inúmeras doenças graves e ao aumento dos índices de mortalidade nos centros urbanos. Devido a estes drásticos impactos, que se agravam mais a cada dia, a preocupação com a manutenção da qualidade do ar tem ganhado destaque em nível global nas últimas décadas.

A poluição do ar ou poluição atmosférica pode ser definida como a introdução de substâncias ou energia no ar em quantidades/níveis prejudiciais a saúde humana e/ou ao meio ambiente. De acordo com a Resolução CONAMA n° 491 de 19/11/2018 (BRASIL, 2018), um poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria, tanto em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que ao serem introduzidos na atmosfera são capazes de tornar o ar impróprio; prejudicial à saúde humana, à segurança e à fauna e flora; perturbante ao bem-estar da população; danoso a materiais; e prejudicial ao uso e ao gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade.

Os poluentes atmosféricos são oriundos de fontes biogênicas e/ou fontes antropogênicas. No primeiro caso, os fenômenos da natureza tais como erupções

vulcânicas, incêndios naturais, maresia, dispersão de pólen, vegetação, árvores e atividades microbianas resultam na emissão de poluentes. Já no caso das emissões antropogênicas, os poluentes são provenientes de atividades humanas tais como: extração de petróleo e gás natural; atividades petroquímicas; queima de combustíveis fósseis em atividades industriais e em meios de transporte; manufatura de tintas, lubrificantes, adesivos e outros produtos químicos; mineração; tratamento e disposição de resíduos; vazamento de gás em fornos e uso de pesticidas na agricultura (GALLEGO *et al.*, 2012; EVUTI, 2013; BOLDEN *et al.*, 2015).

As emissões antropogênicas são classificadas de acordo com o tipo de fonte emissão em: fontes fixas ou fontes móveis. As emissões oriundas de fontes fixas têm como característica a geração de cargas de poluentes pontuais ou estacionárias. Nesta categoria, as indústrias são as fontes mais significativas. Em contrapartida, as fontes móveis são responsáveis pela geração de cargas de poluentes não pontuais, ou seja, os poluentes são dispersos no ar. Veículos automotores, trens, aviões e embarcações marítimas são as principais fontes móveis de emissões antropogênicas.

Nos grandes centros urbanos, as emissões veiculares são a principal fonte de poluição atmosférica (BOLDEN *et al.*, 2015; AFSHARI *et al.*, 2018) enquanto as emissões industriais são responsáveis pela degradação da qualidade do ar em regiões mais específicas. De fato, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo reportou que as emissões veiculares foram responsáveis por 97% das emissões totais de CO (125 mil toneladas), 75% de hidrocarbonetos (28,5 mil toneladas), 64% de NOx (46 mil toneladas), 17% de SO_x (1 tonelada) e 40% de material particulado (2 mil toneladas) no Estado de São Paulo no ano de 2018 (CETESB, 2019). Além das emissões veiculares provenientes da queima do combustível, as emissões fugitivas advindas do processamento, transporte e armazenamento de combustíveis são importantes fontes de emissões de COVs (BOLDEN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2018).

Além de serem classificados quanto à fonte de emissão, os poluentes atmosféricos também são classificados como poluentes primários ou poluentes secundários. Os poluentes primários são emitidos diretamente por uma fonte de emissão e os poluentes secundários são formados na atmosfera através de reações químicas entre os poluentes primários e os componentes naturais da atmosfera.

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo os poluentes atmosféricos são categorizados em: compostos de enxofre, monóxido de carbono, compostos de nitrogênio, compostos orgânicos, compostos halogenados, material particulado, metais pesados e oxidantes fotoquímicos (CETESB, 2019). Devido à grande quantidade de poluentes atmosféricos que estão inclusos nestas categorias e aos limitados recursos disponíveis para medição e monitoramento de substâncias poluentes presentes no ar, apenas uma quantidade restrita de poluentes é monitorada universalmente.

No Brasil, a Resolução CONAMA n° 491 de 19/11/2018 (Brasil, 2018) estabelece que os indicadores mais abrangentes da qualidade do ar englobam os seguintes poluentes: monóxido de carbono, material particulado, ozônio, dióxido de enxofre, fumaça, partículas totais em suspensão, chumbo e dióxido de nitrogênio. A Tabela 1 mostra os valores de referência para os padrões de qualidade do ar adotados pelo Brasil (Brasil, 2018), Estados Unidos (ESTADOS UNIDOS, 2017), Europa (EUROPA,2008) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2005).

Tabela 1- Padrões de qualidade do ar adotados pelo Brasil (Brasil, 2018), Estados Unidos (ESTADOS UNIDOS, 2017), Europa (EUROPA, 2008) e Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2005).

| Poluente atmosférico | Tempo de Amostragem | Brasil | Estados Unidos | Europa | OMS |
|-------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Material Particulado - | 24h | $120 \mu g/m^3$ | $150 \mu g/m^3$ | $50 \mu g/m^3$ | $50 \mu g/m^3$ |
| MP_{10} | | | | | |
| Material Particulado – | 24 horas | 60 µg/m ³ | 35 µg/m ³ | | 25 µg/m ³ |
| MP _{2,5} | 1 ano | | | 25 µg/m ³ | |
| Diávido do onvofro | 1 hora | | 0,075 ppm | | |
| | 24 horas | $125 \ \mu g/m^{3}$ | | $125 \ \mu g/m^{3}$ | $20 \ \mu g/m^3$ |
| Dióxido de Nitrogênio | 1 hora | $260 \mu g/m^3$ | 0,1 ppm | $200 \mu g/m^3$ | $200 \ \mu g/m^3$ |
| Ozônio | 8 horas | $140 \mu g/m^3$ | 0,070 ppm | $120 \mu g/m^3$ | $100 \ \mu g/m^3$ |
| Fumaça | 24 horas | $120 \mu g/m^3$ | - | | - |
| | 1 hora | - | 35 ppm | | |
| Monóxido de Carbono | 8 horas | | | 10000 | 10000 |
| | | | | $\mu g/m^3$ | $\mu g/m^3$ |
| Partículas Totais em | 24 horas | - | - | - | - |
| Suspensão | | | | | |
| Chumbo | 3 meses | | 0,15 μg/m ³ | | - |
| | 1 ano | - | | 0,5 μg/m ³ | |
| Benzeno | 1 ano | - | - | $5 \mu g/m^3$ | - |
| Tolueno | 1 semana | - | - | - | $260 \ \mu g/m^3$ |
| Hidrocarbonetos | 1 ano | - | - | 1 ng/m^3 | - |
| Policíclicos Aromáticos | | | | | |
| Arsênio | 1 ano | - | - | 6 ng/m^3 | - |
| Cádmio | 1 ano | - | - | 5 ng/m^3 | - |
| Níquel | 1 ano | - | - | 20 ng/m^3 | - |

Material Particulado: partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fuligem, entre outros. São classificados em MP₁₀ (diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 10 micrômetros) e MP_{2,5} (diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 2,5 micrômetro).

(-) não apresenta padrão de qualidade do ar.

A partir da Tabela 1, nota-se que o Brasil e os Estados Unidos não possuem padrão de qualidade do ar para os compostos orgânicos voláteis tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto-xileno, meta-xileno e para-xileno, conhecidos como BTEX. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental, assim como as agências de saúde estaduais locais, agências federais e organizações internacionais de saúde baseiam-se nas informações de toxicidade registradas nos bancos de dados IRIS (*Integrated Risk Information System*) para estabelecer valores de referência de concentrações de BTEX no ar após emissão que causam efeitos críticos nos seres humanos, levando-se em consideração o tempo de exposição. Segundo esse banco de dados, a exposição humana a concentrações de benzeno no ar superiores a 0,03 mg/m³ resulta em efeitos hematológicos. Para o tolueno,

valores acima de 5 mg/m³ causam efeitos neurológicos. Para o etilbenzeno, problemas respiratórios, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade são resultantes da exposição a este composto em concentrações superiores a 1 mg/m³. Já para a mistura de xilenos, uma concentração máxima no ar de 0,1 mg/m³ foi estimada como responsável por efeitos no sistema respiratório, problemas neurológicos e efeitos teratogênicos (MONTERO-MONTOYA *et al.*, 2018).

A União Européia adota como padrão de qualidade do ar um valor de referência de 5 μ g/m³ (média aritmética anual) para o benzeno. Com relação ao tolueno, a OMS indica um valor de referência de 260 μ g/m³ de tolueno, média semanal, para a proteção à saúde da população (WHO, 2000).

Considerando os danos à saúde humana provocados pela exposição a determinados níveis de BTEX no ar, e ainda o fato de o benzeno e o tolueno serem classificados como COVs perigosos (ESTADOS UNIDOS, 1990), é surpreendente não existir ainda um padrão universal de qualidade do ar para estes compostos. Apesar de no Brasil não existir uma legislação que limita a emissão de BTEX, a CETESB tem monitorado a concentração de benzeno e tolueno em algumas regiões específicas do Estado de São Paulo nos últimos anos. Além disso, a tendência futura é que limites restritivos de emissão de CAVs no ar sejam estabelecidos. Portanto, estudar e avaliar o desempenho de processos de tratamento para a remoção destes compostos de correntes gasosas é crucial.

2.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os COVs podem ser definidos baseando-se no ponto de ebulição, na volatilidade e/ou nas reações químicas que estes compostos sofrem na atmosfera. Utilizando-se como critério o ponto de ebulição, os COVs são definidos como compostos orgânicos que possuem ponto de ebulição menor ou igual a 260 °C nas condições normais de pressão (101,3 kPa) (WILLIAMS e KOPPMANN, 2007). Considerando-se a volatilidade dos COVs, estes são definidos como sendo compostos orgânicos que possuem pressão de vapor maior que 10 Pa na temperatura de 25 °C (WILLIAMS e KOPPMANN, 2007). Com base nas reações químicas que os COVs sofrem na atmosfera, a UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2023) define os COVs como sendo

"todos os compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, carbonato de hidrogênio, carbonetos ou carbonatos metálicos, carbonato de amônio e também dos compostos designados pelo USEPA como tendo reatividade negligenciável".

No estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo monitorou as emissões de COVs entre os anos de 1990 e 2008, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1- Emissões Totais de Compostos Orgânicos Voláteis no Estado de São Paulo no período de 1990-2008 (CETESB, 2011).



Analisando-se a Figura 1, nota-se que as emissões de COVs aumentaram de 1990 a 1999, sendo que a quantidade emitida quase dobrou nesse período (passando de aproximadamente 280 Gg para cerca de 500 Gg). Em contrapartida, entre os anos de 1999 e 2008, observa-se que a quantidade de COVs emitidos variou pouco, mantendo-se próximo de 450-500 Gg.

No ano de 2016, a USEPA relatou no Inventário de Emissões Nacional que o processamento de óleo e gás (3 milhões de toneladas de COVs), o armazenamento e o transporte de compostos químicos (200.000 toneladas de COVs), e o refino de petróleo (50.000 toneladas de COVs) foram as atividades responsáveis pela emissão das maiores

quantidades de COVs no ar nos Estados Unidos no ano de 2014 (United States Environmental Protection Agency, 2016).

Hidrocarbonetos lineares saturados e insaturados, álcoois orgânicos, compostos orgânicos halogenados, compostos de enxofre e compostos aromáticos monocíclicos ou policíclicos são os COVs mais frequentemente encontrados na atmosfera (KELLER, 1988). Dentre os compostos aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, muito conhecidos como BTEX, estão presentes nas atmosferas urbanas em concentrações preocupantes (GAUR *et al.*, 2016; MONTERO-MONTOYA *et al.*, 2018). De fato, LEE *et al.*, 2002 reportaram que apesar de haver uma grande variedade de COVs no ar, os BTEX são os mais abundantes em atmosferas urbanas (60% dos COVs encontrados em áreas urbanas). A Tabela 2 mostra as concentrações destes compostos na atmosfera urbana de diversos locais do mundo.

| Local/País | Benzeno (µg/m ³) | Tolueno (μg/m ³) | Etilbenzeno (μg/m ³) | o-xileno (µg/m³) | m, p- xileno (µg/m ³) | Referência |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---|---|
| Salvador/Brasil | 0,46-3,38 | 0,49-4,44 | 0,42-1,64 | 0,44- 1,13 | 0,34-1,79 | Cruz et al., 2020 |
| Campinas/Brasil | 0,90-2,1 | 2,4-10 | 0,73-1,2 | 1,5-5,0 | 1,5-5,0 | Ueda e Tomaz, 2011 |
| São Paulo/Brasil | 4,0 | 14,0 | 2,5 | 1,0 | 4,0 | Albuquerque (2007) |
| Alberta/ Canadá | 0,63 | 1,09 | 0,32 | 0,26 | - | Bari et al., 2016 |
| Estados Unidos | 2,15 | 6,83 | 1,28 | 1,46 | 3,56 | Batterman <i>et al.</i> , 2014 |
| Kwai Chung/Hong Kong | 15,07 | 139,35 | 24,68 | 12,39 | 27,88 | Lee et al., 2002 |
| Viseu/Portugal | 0,7-3,5 | 2,3-6,0 | 0,4-5,0 | - | 1,9-2,3 | Martins et al., 2012 |
| Curitiba/Brasil | 0,58-3,0 | 2,8-5,9 | 0,2-1,6 | 0,26-1,3 | 1,3-3,5 | Godoi et al., 2013 |
| México | 5,9 | 37,9 | 5,0 | 5,9 | 14,9 | Serrano- Trespalacios <i>et al.</i> , 2004 |
| Tianjin/China | 3,89 | 1,89 | 2,23 | 0,30 | 2,45 | Zhou et al., 2011 |
| Ankara/Turquia | 1,20 | 3,60 | 0,45 | 0,21 | 1,13 | Yurdakul <i>et al.</i> , 2013 |
| Ho Chi Minh/Vietnã | 6-53,18 | 18-170,3 | 24,5-59 | 2-21 | 2-21 | Phuc e kim (2018) |

| Tabela 2- Valores obtidos a partir d | e estudos de | concentração | de BTEX | na atmo | sfera |
|--------------------------------------|--------------|--------------|---------|---------|-------|
| urbana de diversos locais do mundo. | | | | | |

Os CAVs são conhecidos por sua elevada estabilidade química e persistência, portanto, a degradação destes compostos é ainda um grande desafio. Considerando a ampla demanda, as diversas aplicações e a alta volatilidade dos CAVs, a emissão destes compostos no ar e a geração de efluentes gasosos contaminados com estes compostos em unidades industriais são inevitáveis. Contudo, a presença de CAVs na atmosfera em concentrações significativas além de gerar odores desagradáveis, causa diversos danos à saúde humana e impacta o meio ambiente devido à participação destes compostos em reações fotoquímicas na atmosfera, conforme descrito na Seção 2.3. De fato, a exposição ao ar contaminado tem sido relacionada ao aumento da mortalidade por acidente vascular cerebral, doenças cardíacas, doença pulmonar obstrutiva crônica, câncer de pulmão, e doenças respiratórias (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2018).

Neste trabalho, tolueno e etilbenzeno, representantes da classe de CAVs, foram o objeto de estudo.

O tolueno, também conhecido como toluol, metilbenzeno ou metilbenzol, é um composto orgânico volátil incolor, que se encontra no estado líquido em condições ambientes. Este composto é utilizado como matéria-prima na manufatura de tintas, adesivos, fragrâncias sintéticas, produtos de limpeza, esmaltes, cigarros e outros produtos químicos como o benzeno (LOW *et al.*, 1988 e ATSDR, 2000). Como estes produtos são muito utilizados no nosso dia a dia, e uma parcela da população ainda fuma em ambientes fechados, altas concentrações de tolueno são encontradas em ambientes internos.

O etilbenzeno, etilbenzol ou feniletano é também um composto orgânico volátil incolor encontrado no estado líquido em condições ambientes. Este composto está presente em tintas, plásticos e pesticidas (MONTERO-MONTOYA *et al.*, 2018).

Com relação às emissões de tolueno e etilbenzeno no ambiente externo nos grandes centros urbanos, a maior contribuição é proveniente das emissões veiculares, uma vez que estes compostos estão presentes na gasolina, no querosene e no diesel. Ademais, o processamento, armazenamento e transporte de produtos como gasolina, diesel e querosene contendo tolueno e etilbenzeno também resultam em emissões fugitivas destes compostos no ar em quantidades significativas em ambientes externos.

A Tabela 3 mostra a fórmula molecular, fórmula estrutural e massa molar do tolueno e do etilbenzeno.

| | Tolueno | Etilbenzeno |
|---------------------|-----------------|--------------------------------|
| Fórmula molecular | C7H8 | C ₈ H ₁₀ |
| Fórmula estrutural | CH ₃ | CH ₃ |
| Massa molar (g/mol) | 92,14 | 106,17 |

Tabela 3- Fórmula molecular, fórmula estrutural e massa molar do tolueno e do etilbenzeno.

As propriedades físico-químicas e o tempo de vida médio do tolueno e do etilbenzeno na atmosfera (1,9 dias para o tolueno e 1,6 dias para o etilbenzeno segundo MONOD *et al.*, 2001) permitem que estes compostos, após serem emitidos na atmosfera, percorram longas distâncias e entrem no organismo humano através da inalação, rota mais comum, e da pele (MONTERO-MONTOYA *et al.*, 2018). A exposição prolongada ao tolueno impacta diretamente o sistema reprodutivo e o sistema nervoso central (DEHGHANI *et al.*, 2018). De acordo com ABBATE *et al.* (1993), fadiga, dores de cabeça, náuseas, tonturas, problemas visuais e euforia são alguns dos efeitos neurológicos resultantes da inalação de tolueno. Além disso, nos casos em que uma mulher grávida fica exposta a níveis consideráveis de tolueno durante a gravidez, a criança pode nascer com déficit de atenção, disfunção do sistema nervoso central, anomalias craniofaciais e de membros menores.

Com relação ao etilbenzeno, a exposição prolongada a este composto resulta em irritação na pele e nos olhos (BOLDEN *et al.*, 2015; RAN *et al.*, 2018), causa problemas respiratórios e também danifica o fígado e os rins (MONTERO-MONTOYA *et al.*, 2018).

Além dos danos à saúde humana provenientes da exposição aguda ou crônica aos COVs, incluindo o tolueno e o etilbenzeno, a emissão desenfreada dessa classe de poluentes no ar é de grande preocupação uma vez que estes compostos participam de reações fotoquímicas na atmosfera (descritas na Seção 2.3), em presença de luz, compostos
de nitrogênio e oxigênio, gerando o ozônio troposférico, responsável por episódios críticos de poluição do ar conhecidos como *smog* fotoquímico.

2.3 EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E DANOS AMBIENTAIS

Na troposfera, ozônio é naturalmente gerado e consumido por processos fotoquímicos. As Equações 1-3 representam as principais reações envolvidas neste processo (ATKINSON, 2000).

$$NO_2 + hv \to NO + 0 \tag{1}$$

$$0 + \theta_2 \to \theta_3 \tag{2}$$

$$NO + \frac{1}{3} O_3 \to NO_2 \tag{3}$$

Em um cenário idealizado, sem a presença de COVs na troposfera, o consumo de ozônio na reação com óxido nítrico compensa a sua produção, de forma que não há produção líquida do mesmo. Contudo, na circunstância atual em que toda sorte de poluentes é lançada na atmosfera, incluindo os COVs, a dinâmica do ciclo representado pelas Equações 1-3 é alterada. De fato, os COVs participam de reações fotoquímicas na atmosfera gerando os radicais HO² e RO² que substituem o ozônio na reação de oxidação do óxido nítrico expressa na Equação 3. Assim, a oxidação do óxido nítrico passa a ocorrer conforme descrito nas Equações 4 e 5, o que resulta na produção líquida de ozônio troposférico.

$$\mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + NO \to HO^{\bullet} + NO_{2} \tag{4}$$

$$\mathrm{RO}_2^{\bullet} + NO \to RO^{\bullet} + NO_2 \tag{5}$$

A forma genérica da reação fotoquímica envolvendo os COVs e o óxido nítrico, na presença de oxigênio e luz, está expressa na Equação 6.

$$COV + NO_x + O_2 + luz \ solar \rightarrow O_3 + nitrogenados + orgânicos$$
 (6)

A partir da reação descrita na Equação 6, nota-se que a quantidade de ozônio formada depende da concentração de seus precursores na atmosfera, NO e COVs, e também de parâmetros meteorológicos como temperatura, direção e intensidade dos ventos, incidência de radiação solar e etc.

Os dois ciclos de reações fotoquímicas citados, um na ausência de COVs e o outro na presença de COVs, estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2- Esquema dos ciclos de reações fotoquímicas presentes na atmosfera (a) na ausência de COVs e (b) na presença de COVs (Adaptado de ATKINSON, 2000).



A formação de ozônio troposférico nas atmosferas urbanas é de grande preocupação ambiental, pois este poluente é responsável por episódios críticos de poluição do ar conhecidos como *smog* fotoquímico. Este fenômeno é caracterizado pela formação de uma névoa esbranquiçada no ar, justificando a origem do seu nome (junção das palavras *smoke* e *fog* que significam fumaça e neblina, respectivamente). Esta névoa resulta na redução da visibilidade, além de apresentar toxicidade à saúde humana. A exposição ao ozônio troposférico também causa danos à saúde humana tais como: ressecamento das membranas mucosas da boca, nariz e garganta, dor de cabeça, alterações na visão, ardor nos olhos, mudanças funcionais no pulmão e edema. Ademais, o aumento da concentração de ozônio na troposfera tem sido relacionado com o efeito estufa e com as mudanças climáticas perceptíveis nos últimos anos. De fato, as mudanças climáticas não estão relacionadas somente com a emissão de gases de efeito estufa tais como CO_2 , CH_4 , entre outros, mas também com a formação de poluentes secundários resultantes de reações fotoquímicas entre poluentes primários na atmosfera (BENSOUILAH *et al.*, 2020).

Se por um lado a produção de ozônio na troposfera causa diversos danos à saúde humana e prejudica o meio ambiente, por outro lado, sua presença na estratosfera, mais especificamente na camada de ozônio, é essencial para a manutenção da vida na Terra, pois esta camada tem a importante função de proteger a Terra, como um filtro, dos raios ultravioletas emitidos pelo Sol, mais especificamente, UVC.

2.4 CONTROLE DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O controle e o tratamento de poluição atmosférica é um tema que tem ganhado destaque nos últimos anos devido aos danos à saúde humana e aos prejuízos ambientais advindos da emissão desenfreada de COVs no ar. Considerando que estes danos tendem a ser mais acentuados futuramente, legislações mais restritivas quanto à emissão de COVs no ar serão provavelmente estabelecidas.

Em um cenário idealizado, a redução das emissões de COVs diretamente nas fontes estacionárias seria a melhor alternativa para lidar com esta problemática. Segundo PASSANT (1995), estas reduções podem ser alcançadas seguindo três abordagens distintas: gestão de recursos, reformulação do produto e modificação do processo. No primeiro caso, manutenções periódicas e sistemas de controle de processos operacionais devem ser adotados. No segundo caso, deve-se reduzir, substituir ou eliminar compostos presentes na formulação final de produtos que contribuem com a emissão de COVs. E no último caso, modificações no processo devem ser realizadas com o intuito de reduzir as emissões. Contudo, estas três opções citadas são muitas vezes difíceis ou até mesmo impossíveis de serem implementadas no setor industrial de larga escala, pois podem resultar no encarecimento do processo como um todo, alterar a qualidade ou pureza do produto final, e até mesmo provocar acidentes.

Neste contexto, a adoção de técnicas de pós-tratamento de efluentes gasosos, também denominadas técnicas de *end-of-pipe*, é a alternativa mais factível e também a mais

utilizada em unidades industriais. As principais tecnologias de tratamento que podem ser utilizadas para a captura ou degradação de COVs presentes em correntes gasosos e as suas vantagens e desvantagens estão abordadas a seguir.

As técnicas de tratamento de poluição atmosférica são classificadas em nãodestrutivas e destrutivas. As técnicas não-destrutivas, também denominadas técnicas recuperativas, baseiam-se na transferência e concentração dos poluentes em outra fase (sólida ou líquida). Como exemplo pode-se citar a adsorção, a absorção, a condensação e a separação por membranas. Estas técnicas são promissoras nos casos em que a recuperação do composto é desejável. Contudo, se a recuperação do composto não é desejável, a exigência de um tratamento posterior para a eliminação do composto da fase receptora ou a necessidade de disposição final da mesma muitas vezes inviabilizam o uso destas tecnologias. Já as técnicas destrutivas, também conhecidas como técnicas nãorecuperativas, visam a destruição completa ou parcial do composto. Tratamento biológico, incineração térmica, incineração catalítica e processos oxidativos avançados são exemplos de técnicas de tratamento destrutivas.

Dentre as diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes gasosos contaminados com COVs, a escolha do processo mais adequado deve considerar as características do efluente (composição, concentração, temperatura, pressão, vazão e umidade), os níveis de concentração final desejados de modo a atender a legislação ambiental e a viabilidade econômica do processo. As Tabela 4 e Tabela 5 apresentam os princípios e as principais vantagens e desvantagens das técnicas de tratamento não destrutivas e destrutivas citadas anteriormente, respectivamente.

Tabela 4- Princípio e principais vantagens e desvantagens das técnicas não destrutivas de pós-tratamento de efluentes gasosos (KHAN E GHOSHAL, 2000; PARMAR e RAO, 2008; ZHANG *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014; ADNEW *et al.*, 2016; MALAKAR *et al.*, 2017).

| Tecnologias | Princípios | Vantagens | Desvantagens |
|---------------|--|--|--|
| | | | Necessário dispor ou regenerar o adsorvente; |
| | Transferência dos COVs da | Não gera compostos intermediários; | Não eficiente para o tratamento de correntes com umidade |
| | | Eficiente para correntes gasosas contendo baixas | e/ou temperatura elevada; |
| Adsorção | | concentrações de COVs; | Empacotamento do leito pode aumentar a queda de pressão; |
| | de uma fase sonda denominada | Possibilita a recuperação do COVs. | Certos compostos podem obstruir os poros do adsorvente; |
| | adsorvente. | | Risco de fogo devido ao aumento da temperatura do leito |
| | | | por causa da liberação do calor de adsorção. |
| Absorção | Transferência dos COVs da corrente gasosa para uma fase | | Requer manutenção rigorosa e grandes volumes de |
| | | | absorvente; |
| | | | Pré-tratamento dos COVs pode ser necessário; |
| | | Processo bem consolidado e de fácil operação; | A falta de dados de equilíbrio pode dificultar o design do |
| | | Possibilita a recuperação do COVs. | sistema; |
| | nquida denominada absorvente. | | Requer pós-tratamento, pois os poluentes são transferidos |
| | | | para outra fase; |
| | | | Requer seleção adequada do absorvente. |
| | Mudança no estado físico do COVs de gás para líquido. | | Elevado gasto energético; |
| | | Fluido de resfriamento pode ser reutilizado; | Oneroso para o tratamento de correntes gasosas contendo |
| Condensação | | Eficiente para COVs que possuem pontos de ebulição acima | baixas concentrações de COVs; |
| | | de 38 °C. | Requer manutenção rigorosa; |
| | | | Requer pós-tratamento do condensado. |
| Separação por | Retenção dos COVs da corrente | Eficientes no tratamento de baixas vazões de correntes | Elevado custo de membranas; |
| membranas | gasosa em uma membrana. | gasosas de COVs concentradas. | Requer limpeza ou regeneração das membranas. |

Tabela 5- Princípio e principais vantagens e desvantagens das técnicas destrutivas de pós-tratamento de efluentes gasosos (MYCOCK *et al.*, 1995; HUNTER e OYAMA, 2000; MARTINS, 2004; GABARDO FILHO, 2005; WANG *et al.*, 2005; PARMAR e RAO, 2008; ADNEW *et al.*, 2016).

| Tecnologias | Princípios | Vantagens | Desvantagens | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | Baixo consumo energético; | Requer controle de condições operacionais como | | | | |
| Tratamento | Uso de microrganismos para a | Alta eficiência na degradação de correntes gasosas de COVs | temperatura, pressão, pH, umidade; | | | | |
| biológico | degradação de COVs. | em baixas concentrações; | Requer tempo de residência elevado para que as reações de | | | | |
| | | Baixo investimento inicial. | oxidação ocorram; | | | | |
| | Baseia-se no uso de incineradores térmicos para a oxidação de COVs em altas temperaturas. | Tecnologia bem consolidada; | Possível geração de compostos tóxicos tais como gases | | | | |
| Orridaaãa | | Eficiente na degradação de COVs presentes em correntes | ácidos, dioxinas, furanos e outros gases resultantes da | | | | |
| Oxidação | | gasosas em altas concentrações e vazões e também para | combustão incompleta, podendo exigir tratamento adicional; | | | | |
| termica | | correntes multicomponentes; | Requer altas temperaturas; | | | | |
| | | Permite recuperação energética. | Pode requerer combustível adicional. | | | | |
| Requer menos calor e menos combustível do que a oxidação | | | | | | | |
| | Baseia-se no uso de catalisadores de oxidação para promover a oxidação completa | térmica; | Eficiência é sensível às condições operacionais de | | | | |
| Oxidação catalítica | | A presença do catalisador permite a obtenção de maiores | concentração de COVs e vazão; | | | | |
| | | percentuais de degradação em temperaturas mais baixas; | Certos compostos formados podem envenenar o catalisador | | | | |
| | dos COV a temperaturas muito | Permite recuperação energética. | e exigir tratamento adicional; | | | | |
| | inferiores a dos incineradores | Emissões de NOx muito inferiores do que a dos | Requer a troca do catalisador de tempos em tempos, gerando | | | | |
| | térmicos. | incineradores térmicos. | custos elevados. | | | | |
| | | | | | | | |
| | Baseiam-se na geração de radicais altamente oxidantes que atuam na oxidação dos COVs. | Permite o uso de diversos agente oxidantes; | Eficiência depende das condições empregadas no processo | | | | |
| Drocossos | | Alta reatividade dos radicais hidroxila e ozônio; | tais com: tempo espacial, vazão, concentração do composto | | | | |
| Flocessos | | Eficaz na oxidação de COVs, sendo possível mineralizar | e umidade; | | | | |
| oxidativos | | completamente os COVs; | Fontes de energia como a radiação UV apresentam custo | | | | |
| avançados | | Possível eliminação de microorganismos patógenos; | elevado; | | | | |
| | | Promove a oxidação dos COVs a baixas temperaturas. | Possível geração de compostos intermediários tóxicos. | | | | |

Os POAs representam uma alternativa promissora para substituir a adsorção e a incineração térmica (tradicionalmente utilizadas em escala industrial) devido à alta eficiência de degradação (em muitos casos, mineralização completa), baixo custo operacional, e não geração de NO_x por esses processos.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs se baseiam no uso de agentes oxidantes que geram radicais livres capazes de oxidar parcialmente ou totalmente diversas espécies orgânicas tóxicas e/ou recalcitrantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1996; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; PIGNATELLO *et al.*, 2016; MAMAGHANI *et al.*, 2017). Dentre os radicais possivelmente gerados em POAs, o radical hidroxila (HO⁻) é a espécie oxidante mais importante devido a sua alta reatividade e baixa seletividade.

Os POAs são classificados em fotoquímicos ou não fotoquímicos. Nos POAs fotoquímicos uma fonte luminosa é utilizada como desencadeadora das reações de oxirredução. Alguns exemplos de processos que se enquadram nesta classe são: fotólise UV-Vácuo, fotoperoxidação (UV/H₂O₂), foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺), ozonização fotolítica (UV/O₃), peroxônio assistido por radiação ultravioleta (UV/O₃/H₂O₂), fotocatálise heterogênea (UV/TiO₂), fotocatálise heterogênea assistida por ozônio (UV/TiO₂/O₃), fotoeletroquímico e UV/TiO₂/ H₂O₂. Já os POAs não fotoquímicos não utilizam uma fonte luminosa como principiante das reações de oxirredução. Eletro-Fenton, sonoquímico, O₃/OH⁻, reagente de Fenton (H₂O₂/ Fe²⁺) e eletroquímico são exemplos de POAs não fotoquímicos. Além desta classificação, os POAs são denominados heterogêneos quando catalisadores sólidos são empregados ou homogêneos quando não são utilizados catalisadores sólidos.

O uso de POAs para a degradação de COVs tem sido o foco de muitos pesquisadores devido a sua alta eficiência na degradação de diversos COVs, possível mineralização do poluente em substâncias não tóxicas ou degradação parcial em substâncias menos tóxicas que o composto inicial e também pela facilidade de implementação do processo de tratamento *in situ*. Além disso, os POAs não requerem pós-

tratamento ou disposição de resíduo final, pois estes processos não envolvem a transferência do poluente para outra fase, e sim, a destruição do poluente.

Dentre os processos oxidativos avançados fotoquímicos que podem ser empregados na degradação de CAVs, este trabalho foca nos processos de fotodegradação por ozonização fotolítica (UVC/O₃) e fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama (UV/TiO₂ e UVC/ZnO), os quais estão descritos detalhadamente nos tópicos 2.5.1 e 2.5.2, bem como na associação entre esses dois processos.

2.5.1 Fotodegradação por ozonização fotolítica (UVC/O₃)

O ozônio é um agente oxidante forte que tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes líquidos e no tratamento de água. Este oxidante pode ser utilizado diretamente para a oxidação das substâncias orgânicas e/ou inorgânicas ou indiretamente através da sua decomposição em radicais hidroxila. Essa decomposição ocorre a partir da irradiação do ozônio, conforme representado pelas Equações 7 e 8.

$$0_3 + hv \to 0^{\bullet} + 0_2 \tag{7}$$

$$0^{\bullet} + H_2 0 \to 20 H^{\bullet} \tag{8}$$

Processos que utilizam o ozônio em presença de radiação UV para a degradação de compostos orgânicos são processos oxidativos avançados conhecidos como ozonização fotolítica. Este tipo de processo tem sido investigado para a degradação de diversas substâncias tanto em fase gasosa quanto em fase aquosa.

No caso da fotodegradação de compostos orgânicos em fase gasosa, as reações envolvidas na geração de radicais oxidantes ocorrem apenas no seio do gás por meio da fotoativação do ozônio na presença de umidade.

A Tabela 6 mostra os valores de conversão obtidos para tolueno e etilbenzeno, objetos de estudo deste trabalho, assim como as condições experimentais reportados na literatura.

| Composto | Vazão (L/min) | Concentração do CAV | Concentração de O3 | Conversão (%) | Referência |
|-------------|------------------|------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------|
| | 2,0 | 70 ppmv | Não mencionou | 43 | YE et al., 2019 |
| Tolueno | 1,0 | 100 ppmv | 2,4% | 38 | RIBEIRO et al., 2020 |
| _ | 0,2 | 50 ppmv | 138 ppmv | 40 | HUANG e YE (2009) |
| Ftilbenzeno | 0,15 | 100 mg/m ³ | 150 mg/m ³ | 50 | ZHUO-WEI et al., 2013 |
| | 0,995 | 73 ppmv | 3,6% | ~65 | SALDANHA et al., 2021 |
| 01 D 1 1 | 1 . 1 | | | ~ . | 1 ~ 1 |

Tabela 6- Valores de conversão e condições experimentais reportados na literatura para a degradação de tolueno e etilbenzeno pelo processo de ozonização fotolítica

Obs: Para os trabalhos reportados por YE et al., 2019 e HUANG e YE (2009) a reação teve uma duração de 7,5min e 0 min, respectivamente. Para os trabalhos de RIBEIRO et al., 2020, ZHUO-WEI et al., 2012 e SALDANHA et al., 2021 os valores de conversão informados referem-se à condição de estado estado estado astronário.

A partir da Tabela 6, nota-se que baixos valores de conversão têm sido reportados na literatura para a degradação dos CAVs tolueno e etilbenzeno em fase gasosa utilizando o processo de ozonização fotolítica. Este fato dificulta o uso deste processo isoladamente para o tratamento de correntes gasosas contaminadas com estes compostos aromáticos. Vale destacar que a depender das condições empregadas no processo de ozonização fotolítica e do composto orgânico degradado, produtos de degradação oxigenados são gerados (ZHUO-WEI *et al.*, 2013).

2.5.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é caracterizada pelo uso de um catalisador sólido semicondutor para a geração de radicais altamente reativos que desencadeiam as reações de oxidação-redução. Para a geração destes radicais, o semicondutor é irradiado com fótons. Nos casos em que a energia de irradiação é igual ou maior que a energia de *band gap* do sólido semicondutor, os elétrons da camada de valência do semicondutor se tornam excitados, e, portanto, passam para a banda de condução deixando uma lacuna positiva na banda de valência (h⁺). Durante o processo, são formados diversos pares de

elétrons/lacunas (e',h⁺) que podem se combinar diretamente ou até mesmo migrar para a superfície do material semicondutor para desencadear as reações de oxidação-redução, a depender dos potenciais relativos. Logo, a formação dos radicais pode ocorrer tanto na banda de valência do sólido semicondutor (reação de oxidação entre a lacuna e moléculas de água ou íons hidróxidos adsorvidos na superfície do fotocatalisador) quanto na banda de condução do sólido semicondutor (reação de redução entre o elétron e o oxigênio adsorvido na superfície do fotocatalisador) (ANGELO *et al.*, 2013). Estes radicais atuam então na oxidação dos COVs (NOGUEIRA e JARDIM, 1996; PONCZEK, 2014; FUJIMOTO, 2014; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; MAMAGHANI, HAGIGHAT e LEE, 2017). A eficiência de geração de radicais depende diretamente da competição existente entre a recombinação dos pares elétron/lacuna e a retirada dos elétrons da superfície do catalisador por moléculas aceptoras de elétrons. Nos casos em que há predominância da recombinação dos pares elétron/lacuna a eficiência do processo é reduzida significantemente (LIN *et al.*, 2013).

A escolha do fotocatalisador é fundamental quando se deseja estudar a degradação de um determinado composto orgânico através do processo de fotocatálise heterogênea. Tal escolha influencia diretamente na viabilidade econômica e na eficiência do processo. É desejável que o fotocatalisador apresente um baixo custo e seja quimicamente e biologicamente inerte, não tóxico, fotoquimicamente estável e fotoativado por luz solar (AUGUGLIARO *et al.*, 2019). Ademais, área superficial específica, granulometria, morfologia da superfície, cristalinidade, e fases cristalinas presentes são algumas características do fotocatalisador que influenciam na eficiência de degradação (SCHIAVELLO, 1997) e, portanto, devem consideradas na etapa de seleção do material.

Alguns exemplos de materiais semicondutores que podem ser utilizados em fotocatálise heterogênea são o dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), sulfeto de cádmio (CdS), óxido de ferro III (Fe₂O₃), titanato de estrôncio (SrTiO₃) e trióxido de tungstênio (WO₃) (PEREZ *et al.*, 1998). Dentre esses fotocatalisadores, o dióxido de titânio é o mais utilizado em fotocatálise heterogênea por ser altamente fotorreativo, estável, apresentar um baixo custo (ROCHETTO e TOMAZ, 2015; SHAYEGAN *et al.*, 2019) e alta capacidade de degradar diversos COVs (NAKATA e FUJISHIMA, 2012;

SHAYEGAN *et al.*, 2018). A Figura 3 ilustra o processo de fotoativação do dióxido de titânio.

Figura 3- Reações envolvidas na fotoativação do dióxido de titânio (FERREIRA, 2005).



As etapas que descrevem o processo ilustrado na Figura 3 são:

1- Formação dos pares de elétron/lacuna a partir da irradiação do dióxido de titânio:

$$\operatorname{Ti}O_2 + h\nu \to h^+_{banda\ de\ valência} + e^-_{banda\ de\ condução} \tag{9}$$

2- Reações entre água, íons hidróxido e/ou composto orgânico adsorvidos na superfície do dióxido de titânio e as lacunas positivas, visando à neutralização destas lacunas positivas:

$$h^+_{banda\ de\ val{e}ncia} + H_2 O_{adsorvida} \to H^+ + O H^{ullet}$$
 (10)

$$h^+_{banda\ de\ val^{\hat{e}ncia}} + OH^-_{adsorvido} \to OH^{ullet}$$
 (11)

$$h^+_{banda \ de \ valência} + RH_{adsorvido} \rightarrow RH^+$$
 (12)

3- Reações entre aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do dióxido de titânio e os elétrons da banda de condução, formando o ânion superóxido:

$$e^{-}_{banda\ de\ condução} + O_{2\ adsorvidO} \to O_{2}^{\bullet-}$$
 (13)

4- Reações de formação de outras espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio que na presença de luz origina radicais hidroxila, desencadeadas pelos ânions superóxido:

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \to HO_2^{\bullet} \tag{14}$$

-

$$O_2^{\bullet-} + H^+ + HO_2^{\bullet} \to H_2O_2 + O_2$$
 (15)

$$H_2 O_2 + h v \to 20 H^{\textcircled{0}} \tag{16}$$

5- Reações entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos adsorvidos na superfície do dióxido de titânio, podendo originar somente gás carbônico e água (mineralização completa do composto orgânico) ou também outros compostos intermediários (oxidação parcial do composto orgânico).

$$RH^{+}_{adsorvido} + OH^{\bullet} \rightarrow CO_{2} + H_{2}O + compostos intermediários$$
 (17)

Outro catalisador que também tem sido estudado nos últimos anos é o óxido de zinco. As etapas envolvidas na fotoativação desse catalisador e geração de radicais desencadeadores de reações de oxidação-redução são as mesmas que as descritas anteriormente para o dióxido de titânio, sendo que as únicas diferenças são em algumas reações de formação de radicais, as quais podem ser consultadas no trabalho reportado por SARAVANAN *et al.*, 2013.

Com relação ao dióxido de titânio, este possui ampla aplicação na indústria química, na indústria alimentícia, na indústria de cosméticos, na medicina e no tratamento de efluentes (JANUS, 2017). Este fotocatalisador apresenta três formas alotrópicas: anatase (estrutura cristalina tetragonal), rutilo (estrutura cristalina tetragonal) e bruquita (estrutura cristalina ortorrômbica) (MACWAN *et al.*, 2011), as quais estão ilustradas na Figura 4. Dentre estas formas cristalinas, rutilo é a fase cristalina mais estável termodinamicamente. Em contrapartida, as fases anatase e bruquita são metaestáveis, ou seja, são convertidas em rutilo ao serem aquecidas em determinadas temperaturas (NYAMUKAMBA *et al.*, 2018).

Figura 4- Formas alotrópicas do TiO2 (Adaptado de KHAKI et al., 2017).



Dentre as três estruturas alotrópicas do TiO₂ mostradas na Figura 4, a anatase é conhecida por ser a mais fotoquimicamente ativa seguida da fase cristalina rutilo. A combinação entre estas duas fases tem sido reportada na literatura como vantajosa, uma vez que o *band gap* efetivo do material é reduzido de forma significante quando as duas fases estão presentes, resultando em uma melhora em sua fotoatividade (SCANLON *et al.,* 2013). Portanto, uma mistura de anatase e rutilo é muito utilizada em fotocatálise heterogênea. Comercialmente, uma mistura composta de cerca de 75% anatase e 25% rutilo, conhecida como P25, pode ser encontrada com um baixo custo. Além disso, a síntese de misturas deste tipo tem sido o foco de diversos pesquisadores (YAMAMOTO *et al.,* 2011; URNEYAMA *et al.,* 2008). Já a fase cristalina bruquita apresenta pouca aplicabilidade por causa do seu alto custo de produção (KANDIEL *et al.,* 2013).

Como citado anteriormente, a formação de pares de elétrons/lacuna na superfície do material semicondutor (desencadeadores das reações de oxidação-redução) somente ocorre se a energia de irradiação for maior ou igual a energia de *band gap* do sólido semicondutor. Segundo BELTRAN *et al.* (2006) a energia de *band gap* das fases cristalinas anatase, rutilo e bruquita são 3,2, 3,0 e 3,13 eV, respectivamente. Já a energia de *band gap* do óxido de zinco é reportada como cerca de 3,2 eV (SARAVANAN *et al.*, 2013). Portanto, para que ocorra a fotoativação do dióxido de titânio e do óxido de zinco a luz irradiada sobre a sua superfície deve ter um comprimento de onda inferior ou igual a 388 nm (SHAYEGAN *et al.*, 2018), o que pode ser confirmado pelo uso da Equação 18.

$$\lambda = \frac{h.c}{E} \tag{18}$$

Em que, λ é o comprimento de onda da luz irradiada; *h* é a constante de Planck (4,136.10⁻¹⁵ eV.s); *c* é a velocidade da luz no vácuo (2,998.10⁸ m/s) e *E* é a energia de *bandgap* do sólido semicondutor (TiO₂ = 3,2 e.V e ZnO = 3,2 e.V).

A Figura 5 mostra a faixa de fotoativação do dióxido de titânio e do óxido de zinco, assim como as energias emitidas pelos fótons em alguns comprimentos de onda. Dentre as possíveis opções, as lâmpadas germicidas UVC (200-280 nm) com comprimento de onda de 254 nm têm sido mais utilizadas em fotocatálise heterogênea devido ao seu alto desempenho na geração de radicais e custo-benefício.





É importante ressaltar que a luz solar visível (λ entre 400 e 700 nm) não é capaz de fotoativar o dióxido de titânio e o óxido de zinco na forma puro. Contudo, modificações estruturais como utilização de íons metálicos e não metálicos; dopagem com metais nobres;

sensibilização por complexos inorgânicos ou corantes orgânicos; complexação de superfície, entre outros podem ser utilizados para reduzir a energia de *band gap* desses semicondutores e, portanto, possibilitar o uso da fotoativação com radiação luz solar visível (FUJIMOTO *et al.*, 2017; KHAKI *et al.*, 2017).

O uso da fotocatálise heterogênea para a degradação de COVs tem sido muito investigado nos últimos anos. A Tabela 7 mostra valores de conversão e condições operacionais reportados na literatura para a degradação de diversos COVs em fase gasosa.

Tabela 7- Valores de conversão e condições operacionais reportados na literaturapara a degradação de diversos COVs por fotocatálise heterogênea em fase gasosa.

| РОА | COV | Vazão | Tempo espacial | Conversão (%) | Referência | |
|--|---|-----------------------|-------------------|------------------|--|--|
| UUC/T:O /Eihman da | Hexano | | - | 4 | | |
| UVC/1102/Fibras de | Octano | 170 m ³ /h | | 4 | | |
| vidro | Tolueno | | | 13 | ZUONC at al. 2012 | |
| | Hexano | | | 13 | ZHONG <i>et al.</i> , 2013 | |
| VUV/TiO ₂ /O ₃ | Octano | 170 m ³ /h | - | 14 | | |
| | Tolueno | | | 8 | | |
| Luz negra/TiO ₂ | Tolueno | 100 mL/min | 200 min | 0 | _ | |
| Luz negra/TiO ₂ /Pd (0,1-1%) | Tolueno | 100 mL/min | 200 min | 15 | BELVER et al., 2003 | |
| UVC/TiO ₂ | Iso-octano | 200 mL/min | 120 s | 95 | ALBERICI (1996) | |
| UVC/TiO2 | Pentano Isopentano n-hexano Isohexano Heptano | - | 50-85 s | 90 | BOULAMANTI e PHILIPPOPOULOS (2009) | |
| UVC/TiO2 | Tolueno Etilbenzeno o-xileno Benzeno | - | - | Desativação | BOULAMANTI et al., 2008 | |
| UVC/TiO ₂ | Ciclohexano | - | - | 62 | EINAGA et al., 2002 | |
| UVA/TiO ₂ | Tolueno | | | Desativação | MOULIS e KRÝSA (2013) | |
| UVA/TiO ₂ | Tolueno | | | 38 | ARDIZZONE et al., 2008 | |
| UVC/TiO ₂ /O ₃ | Tolueno | | | ~40 | MARCHIORI et al., 2019 | |

A Tabela 7 mostra que a fotocatálise heterogênea em fase gasosa é uma técnica muito promissora para a degradação de COVs de cadeia aberta e cíclica, uma vez que altas conversões foram reportadas na literatura para estes compostos. Contudo, para os CAVs, a desativação do catalisador por compostos intermediários formados durante o processo é um problema recorrente que afeta a eficiência de degradação destes compostos e, portanto, limita o uso da fotocatálise heterogênea (BOULAMANTI *et al.*, 2008; MOULIS e KRYSA, 2013; ROCHETTO e TOMAZ, 2015). Além disso, muitos destes compostos intermediários podem apresentar toxicidade mais elevada que o composto inicial. Longos tempos espaciais, propostos por alguns autores, retardam a desativação do fotocatalisador, mas ao mesmo tempo tornam o processo proibitivo em escala industrial.

Neste contexto, prevenir a desativação do fotocatalisador e ao mesmo tempo obter alta eficiência de remoção para CAVs são desafios da fotocatálise heterogênea (SEKIGUCHI *et al.*, 2010). Uma alternativa ainda pouco estudada, que será o foco desse trabalho, consiste no uso do processo de degradação por fotocatálise heterogênea em fase líquida, no qual a corrente gasosa contaminada com composto orgânico é borbulhada em uma fase líquida contendo o catalisador em suspensão.

Esse tipo de configuração de reator, em relação ao reator de fase líquida operado com o fotocatalisador imobilizado, apresenta as seguintes vantagens: distribuição uniforme do fotocatalisador em todo o volume reacional; elevada área superficial catalítica por volume reacional; menores limitações de transferência de massa e possibilidade de reativação do fotocatalisador. Como desvantagens vale citar: possível queda na conversão devido à absorção e espalhamento de luz pelas partículas sólidas em suspensão e possível agregação de partículas (TAN *et al.*, 2021).

2.6 REATORES FOTOQUÍMICOS

Dentre os diversos modelos e configurações de reatores existentes, os reatores fotoquímicos têm sido muito estudados para aplicações na degradação de poluentes presentes em efluentes líquidos e gasosos. Esses reatores empregam uma fonte de radiação e um agente oxidante. Nos casos em que se opta por utilizar um fotocatalisador como agente oxidante, ele pode ser mantido em suspensão no meio reacional, sendo denominado

slurry reactor, ou imobilizado internamente no reator ou em um suporte. Já a fonte de radiação é empregada visando à geração de radicais desencadeadores das reações de oxidação do poluente.

Para realização de reações fotoquímicas em modo contínuo, o reator de fluxo em pistão (PFR) e o reator contínuo de tanque agitado (CSTR) são os mais comumente utilizados, sendo que o primeiro é mais empregado para reações em fase gasosa e o segundo para reações em fase líquida. Neste trabalho, foi proposta a associação de dois reatores fotoquímicos diferentes (um reator PFR para realização de ozonização fotolítica e um reator CSTR para realização de fotocatálise heterogênea) para a degradação de tolueno e etilbenzeno presentes em uma corrente gasosa.

2.6.1 Ajuste de Modelos Matemáticos para Equação da Taxa de Reação

Os modelos cinéticos são frequentemente utilizados para auxiliar na compreensão e na descrição dos fenômenos envolvidos em reações químicas ou em sistemas de reações químicas, visto que possibilitam em alguns casos a proposição de possíveis mecanismos envolvidos no processo, a determinação da constante específica de velocidade de uma reação, bem como a verificação de como a concentração de cada espécie reagente influencia na taxa de reação.

Os diversos modelos cinéticos desenvolvidos são capazes de descrever inúmeros sistemas reacionais, contudo, no que diz respeito a processos de fotodegradação, esses modelos normalmente não são capazes de descrevê-los muito bem, sendo necessário avaliar os resultados de forma cuidadosa para não chegar a conclusões errôneas.

Os modelos cinéticos não descrevem bem a maioria dos processos de fotodegradação principalmente porque nesses tipos de processos diversos parâmetros podem afetar a taxa de reação, a depender do tipo de processos oxidativo avançado utilizado (quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície catalítica, intensidade e alcance da fonte da radiação no agente oxidante, resistência à transferência de massa, teor de umidade, taxa de recombinação interna de elétrons e lacunas no semicondutor, natureza molecular do composto, processo de adsorção dos compostos na superfície catalítica) (ZHAO e YANG, 2003).

Apesar disso, modelos matemáticos baseados em modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser utilizados para representar os dados experimentais obtidos em processos de fotodegradação. As equações a seguir mostram como são obtidos os modelos cinéticos citados.

A expressão que representa a taxa de reação de consumo de certa espécie (nesse caso do CAV) é dada pela Equação 19:

$$-r_{CAV} = -\frac{dC_{CAV}}{d\tau}$$
(19)

Em que, C_{CAV} é a concentração do CAV (ppmv); τ é o tempo espacial (s) e r_{CAV} é a taxa de consumo do CAV (ppmv/s).

A taxa de consumo de determinada espécie pode ser correlacionada à concentração das espécies reagentes envolvidas na reação por meio da lei de velocidade determinada experimentalmente. As leis de velocidades mais ajustadas a dados experimentais cinéticos são aquelas que representam as reações de ordem zero (Equação 20), reações de primeira ordem (Equação 21) e reações de segunda ordem (Equação 22).

$$-\mathbf{r}_{\mathsf{CAV}} = k \tag{20}$$

$$-\mathbf{r}_{\mathsf{CAV}} = k_I \mathcal{C}_{CAV} \tag{21}$$

$$-\mathbf{r}_{\mathrm{CAV}} = k_{II} \mathcal{C}_{CAV}^{2} \tag{22}$$

Em que, C_{CAV} é a concentração do CAV (ppmv); r_{CAV} é a taxa de consumo de CAV (ppmv/s); k é a constante de velocidade de reação de zero ordem (ppmv/s); k_I é a constante de velocidade de reação de primeira ordem (s⁻¹) e k_{II} é a constante de velocidade de reação de segunda ordem (ppmv⁻¹.s⁻¹).

Essas constantes de velocidade de reação podem ser determinadas graficamente por meio de dados experimentais de concentração de entrada e saída no reator, bem como tempo espacial. No caso da reação de ordem zero, ao substituir a Equação 20 na Equação 19, obtém-se a Equação 23, a qual após ser integrada conforme a Equação 24 resulta na Equação 25.

$$-\frac{\mathrm{dC}_{\mathrm{CAV}}}{\mathrm{d\tau}} = k \tag{23}$$

$$\int_{C_{CAV}}^{C_{CAV}} C_{CAV} = -k \int_0^\tau d\tau \tag{24}$$

$$C_{CAV} - C_{CAV0} = -k\tau \tag{25}$$

Em que, *C*_{CAV0} é a concentração de CAV na alimentação (ppmv).

Para a reação de primeira ordem, a substituição da Equação 21 na Equação 19 resulta na Equação 26, a qual após integração conforme Equação 27 origina a Equação 28.

$$-\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{CAV}}}{\mathrm{d}\tau} = k_I C_{CAV} \tag{26}$$

$$\int_{C_{CAV_0}}^{C_{CAV}} \frac{\mathrm{d}C_{CAV}}{C_{CAV}} = -k_I \int_0^\tau d\tau \tag{27}$$

$$\ln\left(\frac{C_{CAV}}{C_{CAV0}}\right) = -k_I \tau \tag{28}$$

Já para a reação de segunda ordem, a substituição da Equação 22 na Equação 19 resulta na Equação 29, a qual após integração conforme Equação 30 origina a Equação 31.

$$-\frac{\mathrm{d}C_{CAV}}{\mathrm{d}\tau} = k_{II}C_{CAV}^{2} \tag{29}$$

$$\int_{C_{CAV0}}^{C_{CAV}} \frac{\mathrm{d}C_{CAV}}{C_{CAV}^{2}} = -k_{II} \int_{0}^{\tau} d\tau \tag{30}$$

$$\frac{1}{C_{CAV}} - \frac{1}{C_{CAV0}} = k_{II}\tau \tag{31}$$

É importante destacar que as leis de velocidade de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem raramente são adequadas para descrever reações fotocatalíticas. Assim, para

processos fotocatalíticos, é mais adequado postular os mecanismos envolvidos no processo, e em seguida, escrever as leis de velocidade baseadas no mesmo, sendo que um mecanismo típico envolve as seguintes etapas: adsorção na superfície catalítica, reação na superfície e dessorção da superfície (FOGLER, 2009). Dentre essas etapas, uma pode ser a limitante da ocorrência do processo.

A abordagem de Langmuir-Hinshelwood, muito utilizada na determinação de mecanismos de reações catalíticas e heterogêneas, considera inicialmente a existência de uma sequência de etapas envolvidas na reação, sendo em seguida, necessário escolher entre os mecanismos de adsorção (molecular ou atômica) e reação em sítios simples ou duplos. Após isso, é feita a representação de cada etapa envolvida no mecanismo utilizando-se leis de velocidade e considerando que as reações são reversíveis, que a superfície catalítica apresenta atividade uniforme e que não há resistência à transferência de massa (FOGLER, 2009).

No que diz respeito à reação na superfície catalítica, ela pode ocorrer por um dentre os seguintes mecanismos: sítio único, sítio duplo ou Eley-Rideal. É importante destacar que os mecanismos de reação propostos por Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal consideram que a reação ocorre unicamente na superfície catalítica por meio de apenas um dos três mecanismos listados anteriormente e de forma reversível.

Vale destacar que para processos envolvendo reações irreversíveis, as equações de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal são simplificadas, passando a assumir a forma de um modelo de pseudo-primeira ordem.

2.6.2 Reatores de Borbulhamento

Os reatores de borbulhamento, também denominados colunas de bolha, são equipamentos normalmente cilíndricos verticais contendo uma coluna de líquido em seu interior e com uma estrutura para injeção de bolhas na sua parte inferior. Essas bolhas são muito importantes nesse tipo de processo, pois misturam os líquidos e os gases dissolvidos em seu interior, aumentando a taxa de reação.

Segundo ULBRECHT *et al.*, 1985; os reatores de borbulhamento apresentam uma construção simples, porém são difíceis de projetar devido à elevada complexidade envolvida no padrão de fluxo, principalmente para colunas de borbulhamento contendo líquidos viscosos e não Newtonianos, requerendo o conhecimento de características hidrodinâmicas, de transferência de calor e de transferência de massa (KUSHALKAR 1994). Os autores reportaram que dependendo da vazão de alimentação do gás, do diâmetro da coluna e da viscosidade, três modos distintos podem ser observados para o padrão de fluxo: modo viscoso, modo de fluxo helicoidal e modo de vórtice (Figura 6).

Figura 6- Padrões de fluxo da fase líquida em reatores de borbulhamento: (a) modo viscoso, (b) modo helicoidal e (c) modo de vórtice (Adaptado de ULBRECHT *et al.*, 1985).



Para o padrão de fluxo em modo viscoso, observa-se que as bolhas quando formadas apresentam diâmetros quase uniformes e aumentam vagarosamente com pouca interação entre si conforme sobem na coluna de líquido. Logo acima do borbulhador, as bolhas se movimentam de forma pouco irregular, ordenando-se posteriormente em uma pluma estreita que sobe a coluna de líquido com balanço suave, sendo que para colunas de líquido muito grandes este balanço pode desaparecer. Nesse padrão de fluxo de líquido a quebra e coalescência das bolhas são pouco observadas. O comportamento citado é comumente visualizado para processos realizados em colunas de borbulhamento mais estreitas operando com líquidos muito viscosos e com baixas vazões de gás de entrada. Aumentando-se a vazão do gás (padrão de fluxo em modo helicoidal), observa-se que a frequência de oscilação da pluma também aumenta e a pluma passa a girar dando origem a um movimento do líquido helicoidal, alargando a pluma. Nesse caso, a coalescência das bolhas é favorecida. Ao aumentar um pouco mais a vazão de entrada do gás (padrão de fluxo em modo de vórtice), a coalescência das bolhas torna-se intensa, dando origem a bolhas de grandes diâmetros que sobem na coluna de líquido muito mais rapidamente que bolhas com diâmetros menores (ULBRECHT *et al.*, 1985).

No caso de reatores de borbulhamento fotoquímicos, é necessário inserir uma lâmpada de forma cilíndrica axial em seu interior, muitas vezes envolvida por um tubo de quartzo que protege a lâmpada contra danos, para desencadear as reações de degradação. A presença de um obstáculo axial no interior de um reator de borbulhamento foi estudada por KUSHALKAR (1994), o qual observou um aumento na agitação do gás, líquido e do sólido em sistemas trifásicos, melhorando as taxas de transferência de massa e calor, bem como prevenindo a formação de zonas de estagnação.

KUSHALKAR (1994) também reportou em seu trabalho que dependendo da vazão de alimentação de gás na coluna de bolhas contendo um tubo em seu interior, diversos regimes diferentes podem ser visualizados para o líquido e para as bolhas. Para baixas vazões de gás, as bolhas apresentam um regime de fluxo homogêneo. Conforme a vazão de gás aumenta, a circulação do líquido também aumenta. Elevando-se um pouco mais a vazão, é possível observar um aumento na circulação do líquido e também a recirculação de bolhas do gás, tornando todo o volume do reator efetivo para a ocorrência do processo.

Vale destacar que, em um reator de leito de lama, as partículas de sólido podem ser mantidas em suspensão na fase líquida por meio do emprego de borbulhamento ou agitação mecânica, sendo que o uso de borbulhamento é mais vantajoso porque apresenta maior coeficiente de transferência de massa global e menores taxas de abrasão das partículas sólidas que o reator agitado mecanicamente, bem como previne a formação de regiões de estagnação melhorando as taxas de transferência de massa e calor (KUSHALKAR, 1994).

A fotodegradação em fase líquida é realizada a partir do borbulhamento do composto orgânico em uma fase líquida contendo um agente oxidante ou um catalisador. A irradiação do meio garante a geração dos radicais iniciantes das reações de fotodegradação.

O processo de oxidação ocorre e os produtos de degradação podem escapar da fase líquida ou permanecer na fase líquida e ser posteriormente oxidado. De acordo com a literatura, em processos de fotodegradação em fase líquida, os compostos intermediários solúveis que são formados durante as reações tendem a se dissolverem nessa fase (SEKIGUCHI *et al.,* 2010). O borbulhamento do composto orgânico em uma solução reagente de Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺), em solução de peróxido (UV/H₂O₂) ou em um reator de leito de lama contendo uma suspensão de fotocatalisador (UV/Fotocatalisador) são algumas formas de realizar a fotodegradação em fase líquida.

TOKUMURA *et al.*, 2008 investigaram a fotodegradação de tolueno borbulhado em uma solução reagente de Fenton (UVA/H₂O₂/Fe²⁺). Os autores obtiveram altos valores de conversão para o tratamento de grandes vazões da corrente gasosa contaminada com tolueno (vazão de 5 L/min e concentração inicial de tolueno de $1g/m^3$). LIU *et al.*, 2017 alcançaram uma conversão de 80% para a fotodegradação de tolueno (vazão de 1 L/min e concentração inicial de 30 ppmv) borbulhado em uma solução de peróxido de hidrogênio (UVC/H₂O₂). Apesar dos resultados promissores, o consumo contínuo de reagentes oxidantes torna esses processos menos viáveis economicamente.

Neste contexto, o emprego da fotocatálise heterogênea em reatores de leito de lama é uma alternativa interessante devido ao baixo custo do fotocatalisador e também à não necessidade de alimentação contínua do mesmo (caso não ocorra desativação catalítica). Nos reatores de leito de lama, também denominados *slurry reactors*, o catalisador se encontra suspenso em uma fase líquida e o gás é borbulhado nessa suspensão (FOGLER, 2009). O borbulhamento provoca uma turbulência no sistema, aumentando as taxas de transferência de massa. Além disso, a turbulência mantém as partículas em movimento constante, proporcionando uma iluminação dinâmica das mesmas. O processo de oxidação ocorre e o os produtos no estado gasoso escapam da fase líquida. O fato de os compostos intermediários formados durante o processo tenderem a se solubilizarem na fase líquida pode impedir a desativação do catalisador e, portanto, manter constante as taxas de degradação ao longo do tempo. Assim, o processamento da fotocatálise heterogênea em fase líquida em reator de leito de lama pode ser uma alternativa para contornar o grande problema deste processo quando realizado em fase gasosa: a desativação do fotocatalisador. O processo de fotocatálise heterogênea em fase líquida para a degradação de tolueno foi investigado por Liu *et al.*, 2019. Os autores, ao utilizarem uma suspensão aquosa de dióxido de titânio (0,375 g/L), reportaram uma eficiência de degradação de aproximadamente 55 % para uma corrente gasosa com concentração inicial de tolueno de 30 ppmv e vazão de 1 L/min. Apesar deste resultado ser interessante, o desempenho deste processo ainda pode ser aprimorado de forma a aumentar as conversões de CAVs presentes em correntes gasosas em concentrações mais elevadas. Contudo, a quantidade de dióxido de titânio suspensa no meio aquoso não pode ser aumentada infinitamente, pois altas concentrações de fotocatalisador em suspensão elevam a turbidez do meio reacional, reduzindo o filme de penetração da luz. Assim, uma das formas de melhorar a eficiência de degradação de CAVs é associar o processo de fotodegradação em reator de leito de lama com outros processos, o que foi foco desse trabalho.

2.6.3 Transferência de Massa

A transferência de massa é vital para a ocorrência do processo de fotodegradação em reatores como o reator de leito de lama, e por isso, deve ser bem compreendida para auxiliar no projeto e escalonamento desse tipo de processo, principalmente para reações que são limitadas pela transferência de massa. Nesses tipos de reatores, para que as moléculas de gás presentes na corrente gasosa alcancem a superfície do catalisador, é necessário que elas difundam através do filme líquido que envolve as bolhas, do seio do líquido e do filme líquido que envolve a partícula de catalisador, sendo que cada uma dessas etapas apresenta uma resistência à transferência de massa do composto orgânico, conforme ilustrado na Figura 7.





Alguns autores propuseram teorias para descrever os fenômenos de transferência de massa em sistemas gás-líquido operados em regime estacionário (LEWIS e WHITMAN, 1924) e em regime transiente (HIGBIE, 1935; DANCKWERTs, 1951). Contudo, ALPER e ÖZTÜRK (1986) e ALPER *et al.*, 1980 reportaram em seus trabalhos que esses modelos não são adequados para descrever o fenômeno em sistemas trifásicos onde existe um catalisador sólido em suspensão na fase líquida, visto a elevada complexidade desses sistemas. Em contrapartida, LAKHDISSI *et al.*, 2020 relatam que esses modelos indicaram que a presença de partículas sólidas na fase líquida pode melhorar o fenômeno de transferência de massa gás-líquido, conforme descrito por quatro mecanismos, a saber: efeito hidrodinâmico, efeito de transporte, efeito inibidor da coalescência e efeito de aprimoramento da reação.

O mecanismo de efeito hidrodinâmico relata que a turbulência induzida por partículas sólidas ou a colisão dessas partículas com a interface gás-líquido provocam uma diminuição na espessura efetiva do filme líquido que envolve a superfície das bolhas e também um aumento do coeficiente de transferência de massa devido às altas taxas de recirculação do líquido na interface (LAKHDISSI *et al.*, 2020).

O mecanismo de efeito de transporte considera que a presença de partículas com elevada área superficial específica promove maior absorção de gás na interface e dessorção dos compostos formados no seio do líquido, elevando o coeficiente de transferência de massa (LAKHDISSI *et al.*, 2020).

O mecanismo de efeito inibidor da coalescência considera que algumas partículas, a depender de suas propriedades e das condições operacionais, têm a capacidade de aderir de alguma forma à superfície das bolhas, estabilizando-as e prevenindo a sua coalescência. Isso resulta em um aumento na área interfacial específica gás-líquido, e consequentemente, um aumento no coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido (LAKHDISSI *et al.*, 2020).

O mecanismo de efeito de aprimoramento da reação propõe que o catalisador catalisa as reações na interface gás-líquido, provocando uma elevação da conversão no filme líquido e a taxa de transferência de massa (LAKHDISSI *et al.*, 2020).

Apesar da existência desses quatro mecanismos, a determinação de qual deles governa a transferência de massa em reator de leito de lama não é uma tarefa fácil.

LAKHDISSI *et al.*, 2020, ao estudarem o efeito da presença de partículas sólidas no coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido para um sistema trifásico, observaram que uma fração das partículas se manteve em suspensão no seio do fluido, alterando a sua viscosidade, sendo que o aumento da concentração de sólidos favoreceu a coalescência das bolhas, causando uma diminuição na área interfacial gás-líquido, e consequentemente, provocando um efeito negativo no coeficiente de transferência de massa. Já a outra fração de sólidos se acumulou na superfície da bolha e na interface gás-líquido inibindo a coalescência das bolhas, provocando turbulência na interface, e, portanto, causando um efeito positivo no coeficiente de transferência de massa na interface. Os autores reportaram que esses efeitos contrários resultaram em um efeito desprezível das partículas sólidas no coeficiente de transferência de massa.

Outro ponto que deve ser considerado ao avaliar o fenômeno de transferência de massa em reatores trifásicos é a solubilidade da molécula presente na corrente gasosa na fase líquida. De acordo com SEKIGUCHI *et al.*, 2010, substâncias hidrofóbicas têm menos tendência a entrar em contato com as espécies oxidantes presentes no meio reacional, resultando em baixas conversões se comparado com substâncias hidrofílicas que facilmente

são absorvidas pela fase líquida. Contudo, no caso de substâncias muito hidrofílicas, devese considerar o risco de desativação catalítica se o composto borbulhado ou os compostos intermediários formados durante o processo tiverem grande afinidade pelo catalisador.

Por fim, considerando-se a elevada complexidade de sistemas multifásicos, a compreensão aprofundada acerca do comportamento da transferência de massa nesses sistemas requer um estudo minucioso de todas as variáveis que influenciam a taxa global de transferência de massa (LEVENSPIL, 2000), o que não é o foco deste trabalho.

2.7 ASSOCIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Uma busca na literatura mostra que a maioria dos POAs quando empregados isoladamente para a oxidação de CAVs, conhecidos por sua alta estabilidade química, apresentam uma baixa conversão em condições amplas de processo (altas concentrações ou altas vazões de CAV), fato que dificulta a sua aplicação em escala industrial. A viabilidade de tal aplicação depende principalmente da eficiência do processo no tratamento de elevadas vazões de correntes gasosas contaminadas e/ou tratamento de correntes contendo maiores concentrações de CAV. Para contornar este problema, diversos estudos têm proposto a associação de dois ou mais POAs ou também a associação de POAs com outras técnicas de tratamentos.

Estudos recentes têm mostrado que durante a oxidação de compostos orgânicos em reatores de borbulhamento em fase líquida, os compostos intermediários formados tendem a se dissolver na fase líquida por serem oxigenados (TOKUMURA *et al.*, 2008; SEKIGUCHI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2017), e, portanto, mais solúveis nessa fase que o composto inicial. Essa dissolução pode facilitar a mineralização destes compostos. Pensando nisso, inicialmente foi proposta nesse trabalho a associação de uma etapa de pré-oxidação (UVC/O₃) com o reator de leito de lama, considerando a hipótese de que a primeira etapa provavelmente resultaria em COVs mais solúveis no meio aquoso, favorecendo o processo subsequente de oxidação no reator de leito de lama. Contudo, durante o teste de estabilidade do catalisador, baixos percentuais de conversão foram obtidos provavelmente devido à reação entre radicais formados na etapa de ozonização catalítica, originando compostos mais complexos e difíceis de serem degradados. Por esse motivo, testou-se neste trabalho a combinação invertida dos processos, nesse caso

fotocatálise heterogênea em fase líquida seguida de ozonização fotolítica. Ambas as combinações não foram reportadas na literatura até o presente momento.

2.7.1 Influência de Variáveis de Processo

A avaliação da influência de variáveis de processo na eficiência de degradação de compostos orgânicos por POAs é crucial, pois auxilia na compreensão e no futuro escalonamento do processo. Vazão de corrente contaminada na alimentação, percentual de ozônio, concentração de CAV na corrente de alimentação e teor de umidade são as principais variáveis de processo da ozonização fotolítica enquanto tipo de catalisador, concentração de entrada do CAV, vazão de corrente contaminada na alimentação, tipo do CAV (solubilidade), tamanho da bolha e massa de catalisador são as principais variáveis de processo que influenciam na degradação do CAV em reator de leito de lama.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este tópico apresenta uma descrição dos materiais utilizados nos experimentos, do procedimento experimental adotado no desenvolvimento do trabalho e das técnicas que foram utilizadas na caracterização do fotocatalisador antes e após os processos de degradação. A Figura 8 mostra um resumo sobre todos os experimentos realizados neste trabalho. Vale destacar que, para todos os ensaios envolvendo a avaliação da influência de variáveis ou condições de processo na degradação de tolueno e etilbenzeno, os pontos foram coletados após o sistema atingir o estado estacionário.

Figura 8 – Resumo dos experimentos realizados.

| Fotocatálise heterogênea em fase líquida (reator de leito de lama) | Ozonização fotolítica | Ozonização fotolítica seguida de fotocatálise heterogênea em fase líquida | Fotocatálise heterogênea em fase líquida seguida de ozonização fotolítica |
|---|--|--|--|
| <u>Tolueno</u> Avaliação da influência de variáveis de processo: - Massa de dióxido de titânio em suspensão; - Vazão; - Concentração de tolueno; - Presença e ausência de radiação; - Tipo de catalisador; - Teste de estabilidade na melhor condição de processo; - Ajuste de modelos matemáticos. <u>Etilbenzeno</u> - Tipo de catalisador; - Vazão. | <u>Tolueno</u> Avaliação da influência de variáveis de processo: - Teor de umidade; - Concentração de tolueno; - Vazão; - Percentual de ozônio; - Presença e ausência de radiação; - Teste de corrida longa; - Ajuste de modelos matemáticos. <u>Etilbenzeno</u> Para a melhor condição de processo: -Vazão | Tolueno - Teste de estabilidade para a melhor condição de processo encontrada na operação dos sistemas isolados. Caracterização do catalisador após teste de estabilidade: - TGA; - FTIR. | Tolueno Avaliação da influência de variáveis de processo: - Concentração de tolueno; - Vazão; - Presença e ausência de radiação; - Percentual de ozônio; - Tipo de catalisador; - Teste de estabilidade. Etilbenzeno - Tipo de catalisador; - Percentual de ozônio; - Tipo de catalisador; - Vazão; - Percentual de ozônio; - Tipo de catalisador; - Vazão; - Percentual de ozônio; - Teste de estabilidade. Caracterização do catalisador após teste de estabilidade para oxidação de tolueno e etilbenzeno: -TG; |

3.1 MATERIAIS

Os compostos orgânicos voláteis avaliados neste estudo foram o tolueno (Êxodo, pureza de 99,5%) e o etilbenzeno (Sigma-Aldrich, pureza de 99%). Dióxido de titânio comercial (Aeroxide® TiO₂ P25, Evonik Industries) e óxido de zinco comercial (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, pureza de 99%) foram utilizados nos experimentos como catalisadores. Água destilada (Quimis Aparelhos Científicos LTDA, modelo 341.25) foi utilizada nos experimentos.

3.2 PREPARO DA SUSPENSÃO DE CATALISADOR

As suspensões de dióxido de titânio e óxido de zinco foram preparadas adicionandose o pó desses compostos em 600 mL de água destilada visando à obtenção das seguintes concentrações: 0; 50; 100 e 200 mg/L para o dióxido de titânio e 100 mg/L para o óxido de zinco.

3.3 ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS TOTAIS

A concentração do composto orgânico aromático volátil (CAV) na corrente gasosa de entrada e na corrente gasosa de saída do reator foi mensurada através de um monitor contínuo de hidrocarbonetos totais (Thermo Scientific, 51 iLT) com detector de ionização de chama (THC-FID) que se encontra acoplado ao aparato experimental que foi utilizado no desenvolvimento deste projeto. Nesse equipamento, os hidrocarbonetos presentes na amostra entram em contato com a chama e as suas ligações carbono-hidrogênio são quebradas, originando íons, os quais migram para o eletrodo positivo ou negativo presente no equipamento a depender de sua carga (cargas opostas se atraem). No eletrodo é então gerada uma corrente diretamente proporcional ao número de moléculas presentes e ao volume da amostra. Uma vez que este equipamento detecta somente hidrocarbonetos totais, não é possível realizar a especiação química nem verificar os subprodutos ou intermediários formados durante o processo. Em outras palavras, o THC-FID contabiliza todas as moléculas orgânicas e não detecta as moléculas de CO₂ e H₂O provenientes da mineralização dos compostos orgânicos. Comparativamente com a maioria dos trabalhos

reportados na literatura, que utilizam o método de cromatografia para mensurar a concentração de hidrocarbonetos (método mais complexo e demorado), o uso do monitor contínuo de hidrocarbonetos totais é vantajoso por apresentar um tempo de resposta de 15 s, o que permite a construção de curvas experimentais com muitos pontos em tempo real. Os limites mínimo e máximo de detecção de carbono deste equipamento são 0,05 e 10000 ppm, respectivamente.

Previamente a realização dos experimentos o THC-FID foi calibrado com gás propano 300 ppmv (White Martins), conforme instruções contidas no manual de operação do equipamento.

A partir dos valores de concentração de entrada ($C_{entrada}$) e concentração de saída ($C_{saída}$) do reator foi possível calcular o percentual de conversão (%X), ou seja, a quantidade do CAV que foi degradada durante o processo de oxidação, conforme Equação 32.

$$\% X = \frac{C_{entrada} - C_{saida}}{C_{entrada}} * 100$$
(32)

3.4 APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios experimentais de degradação de tolueno e etilbenzeno foram realizados no sistema experimental já existente no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP). A única modificação realizada no aparato experimental foi a substituição do reator de fase líquida presente no aparato por um novo reator de leito de lama, o qual foi projetado visando a obtenção de melhores condições de processo para a degradação. A Figura 9 e a Figura 10 ilustram os fluxogramas referentes às duas diferentes configurações de processo avaliadas nesse projeto.



Figura 9- Fluxograma do processo de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama seguido de ozonização fotolítica



Figura 10- Fluxograma do processo de ozonização fotolítica seguido de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama

Ar atmosférico limpo e seco A degradação de ambos os CAVs foi avaliada por meio de quatro configurações de processos diferentes. Na primeira configuração de processo, a degradação do tolueno ou do etilbenzeno foi realizada em um reator de leito de lama, visando otimizar as variáveis de processo de forma a obter altas conversões na maior vazão possível. Na segunda configuração, a degradação dos CAVs em um fotorreator por ozonização fotolítica foi avaliada. Na terceira configuração, a pré-oxidação por meio da ozonização fotolítica foi inserida antes do reator de leito de lama visando avaliar se havia alguma influência da solubilidade dos compostos intermediários formados na ozonização fotolítica na conversão global do processo (Figura 10). Já na quarta configuração de processo a ozonização fotolítica foi niserida após o reator de leito de lama (Figura 9).

O reator de leito de lama, também conhecido como *slurry reactor*, é constituído de um cilindro de vidro com 60 mm de diâmetro interno e 340 mm de altura, o qual foi totalmente recoberto com várias camadas de papel alumínio a fim de prevenir qualquer exposição do operador a luz ultravioleta, bem como garantir que a conversão obtida fosse totalmente devido à radiação UVC. No interior do reator foram posicionados três borbulhadores e um tubo de quartzo fechado na parte inferior com diâmetro externo de 20 mm e 340 mm de comprimento, obtendo um volume anular útil de 850 mL. Já o fotorreator que foi utilizado na ozonização fotolítica dos CAVs é constituído de um cilindro de titânio com 65 mm de diâmetro interno e 900 mm de comprimento. No interior deste reator também foi posicionado um tubo de quartzo, neste caso com diâmetro externo de 55 mm e 1000 mm de comprimento, obtendo um volume anular útil de 1227 mL. No interior de ambos os tubos de quartzo foi acoplada uma lâmpada do tipo germicida de 100 W com emissão típica na banda UVC (λ =254 nm) adquirida da Trojan Technologies Company.

O tubo de quartzo foi utilizado para evitar o contato direto da corrente gasosa ou do líquido com a lâmpada e por ser transparente à radiação UVC, o que permite que os fótons atinjam a superfície do fotocatalisador ou o agente oxidante presente na fase gasosa, desencadeando as reações que formam os radicais oxidantes.

Durante os ensaios experimentais, ar atmosférico foi comprimido e subsequentemente tratado por um leito de sílica (remoção de umidade) e dois leitos de carvão ativo (remoção de poluentes ou impurezas do ar), conforme ilustrado nos fluxogramas da Figura 9 e da Figura 10. O ar limpo e seco foi então borbulhado em fluxo ascendente no interior de um recipiente contendo o CAV no estado líquido (forma comercialmente disponível), com o intuito de obter a corrente gasosa de ar saturado com CAV. Esta corrente gasosa saturada com CAV foi então diluída com ar seco e limpo até as concentrações desejadas. Parte da corrente de CAV na concentração de entrada desejada foi enviada para o sistema de análise a fim de determinar a concentração da corrente de alimentação do reator. O sistema de análise é constituído de um leito de cloreto de cálcio (utilizado para retirar a umidade da corrente de forma evitar danos ao THC-FID) e de um monitor contínuo de hidrocarbonetos totais previamente descrito na Seção 3.3. Já a outra parte ou era alimentada no fundo do fotorreator juntamente com uma corrente de ozônio (PANOZON P+25) e uma corrente de ar úmido (sendo que a umidade relativa e a temperatura da corrente de alimentação do reator de ozonização fotolítica foram monitoradas utilizando um termo-higrômetro digital) ou era borbulhada em fluxo ascendente no reator de leito de lama contendo o fotocatalisador em suspensão, dependendo da configuração de processo investigada, conforme descrito nas Seções 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3. A radiação UVC ao alcançar a superfície do semicondutor ou o agente oxidante ozônio promove a formação de radicais que são responsáveis por desencadear reações de oxidação do CAV. Após o processo de oxidação, parte da corrente gasosa resultante era direcionada para o sistema de análise para determinação da concentração da corrente de saída e a outra parte era direcionada para um sistema de exaustão. É importante ressaltar que um leito de óxido de manganês foi acoplado na saída do fotorreator para degradar qualquer resquício de ozônio possivelmente presente na corrente de saída de forma a evitar danos aos constituintes do aparato experimental e interferência na medida de concentração de hidrocarbonetos totais. Já na saída do reator de leito de lama foi acoplado um condensador visando a condensação do vapor de água presente na corrente de saída, a qual retorna para o reator, de forma a não alterar o seu volume de líquido. A eficiência de degradação foi calculada conforme a Equação 32.

3.5 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

3.5.1 Degradação dos CAVs no reator de leito de lama

As variáveis de processo que podem influenciar na eficiência de degradação do tolueno foram avaliadas neste estudo visando à obtenção de uma condição de operação promissora, ou seja, a condição na qual uma conversão alta é obtida para uma vazão alta. As variáveis de processo e os valores que foram investigados para cada uma delas estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8- Valores investigados para as variáveis de processo para a degradação de tolueno no reator de leito de lama, sendo os experimentos realizados em temperatura ambiente 25-30°C

| Variáveis de Processo | Valores | |
|--|-------------------------------|--|
| Volume de suspensão no reator (mL) | 600 | |
| Concentração de tolueno (ppmv) | 25; 50 e 100 | |
| Vazão de alimentação da corrente contaminada | 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6 e 2,0 | |
| (L/min) | | |
| Concentração de dióxido de titânio em | 0; 50; 100 e 200 | |
| suspensão (mg/L) | | |

A partir dos resultados obtidos, as condições mais promissoras (concentração de CAV de 100 ppmv; concentração de catalisador em suspensão 100 mg/L; vazão de 0,8-2 L/min) do ponto de vista de aplicação, obtidas para a degradação de tolueno em meio contendo dióxido de titânio foram aplicadas nos ensaios de degradação de tolueno utilizando o óxido de zinco como catalisador e nos ensaios de oxidação de etilbenzeno empregando o dióxido de titânio e o óxido de zinco. Além disso, a estabilidade do dióxido de titânio foi avaliada por meio de um teste de corrida longa de 48h nas seguintes condições: concentração de CAV de 100 ppmv; concentração de catalisador em suspensão 100 mg/L; vazão de 0,8 L/min.
3.5.2 Degradação dos CAVs por ozonização fotolítica (UVC/O₃)

A influência de variáveis de processo na degradação de tolueno por UVC/O₃ foi inicialmente avaliada nesse trabalho, a fim de selecionar as condições mais promissoras do ponto de vista de aplicação, sendo que essas foram posteriormente aplicadas à fotodegradação de etilbenzeno. Os valores investigados para cada uma das variáveis de processo avaliadas estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9- Valores investigados para as variáveis de processo na etapa de ozonização fotolítica, sendo os experimentos realizados em temperatura ambiente 25-30°C

| Variáveis de Processo | Valores | |
|----------------------------------|------------------------------------|--|
| Umidade Relativa (%) | 30; 40; 50; 60 e 70 | |
| Concentração de tolueno (ppmv) | 25; 50 e 100 | |
| Vazão de alimentação da corrente | 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 | |
| contaminada (L/min) | | |
| Percentual de Ozônio (%) | 0; 1,0; 2,0 e 3,0 | |

No caso do etilbenzeno, avaliou-se o processo UVC/O₃ nas seguintes condições: concentração de etilbenzeno 100 ppmv, umidade relativa (50-70 %), vazão de 0,8 a 2,0 L/min, percentuais de ozônio 0, 1, 2 e 3 %.

O ozonizador utilizado para geração do ozônio é alimentado com ar atmosférico (21% oxigênio, 78% nitrogênio e 1% de gases traços) e somente o oxigênio presente nesta corrente de ar é convertido em ozônio na proporção estequiométrica de 3:2 (3 $O_2 \rightarrow 2 O_3$). A vazão total de saída do ozonizador (ozônio, oxigênio, nitrogênio e gases traços), a vazão de ozônio gerada pelo ozonizador e o percentual de ozônio foram calculados pelas Equações 33, 34 e 35, respectivamente.

$$Q_{saida\ ozonizador} = \left(0,21 * \frac{2}{3} * Q_{ar\ entra}\right) + (0,79 * Q_{ar\ entra})$$
(33)

$$Q_{ozônio\ gerado} = Q_{ar\ entra} * 0,21 * \frac{2}{3} * \varepsilon$$
(34)

$$\%O_3 = \frac{Q_{ozônio\ gerado}}{Q_{alimentação}} * 100$$
(35)

Em que, $Q_{saída ozonizador}$ é a vazão total de saída do reator; 0,21 é o percentual de oxigênio presente no ar atmosférico; 2/3 é a proporção estequiométrica da conversão de oxigênio em ozônio; $Q_{ar \ entra}$ é a vazão de ar alimentada no ozonizador; 0,79 é o percentual de nitrogênio e gases traços presente no ar atmosférico; $Q_{ozônio \ gerado}$ é a vazão de ozônio gerada pelo ozonizador; ε é a eficiência do ozonizador mensurada pelo método iodométrico por titulação indireta descrito em detalhe por MARCHIORI *et al.*, 2017; % O_3 é o percentual de ozônio e $Q_{alimentação}$ é a vazão total de alimentação do reator (CAV, umidade, ar de diluição e corrente de ozônio).

3.5.3 Degradação de tolueno na associação da ozonização fotolítica com o reator de leito de lama (UVC/O₃ + UVC/TiO₂)

Antes de avaliar a influência de variáveis de processo nesse sistema combinado, foi inicialmente realizado um teste de estabilidade do catalisador por 24 h, visto que a ocorrência de desativação catalítica impediria, em um primeiro momento, a aplicação dessa associação de processos. As condições experimentais empregadas foram as previamente selecionadas como mais promissoras nas Seções 3.5.1 e 3.5.2: concentração de tolueno 100 ppmv, vazão 0,8 L/min, concentração de dióxido de titânio em suspensão na fase líquida 100 mg/L, percentual de ozônio 2% e umidade relativa 50-70 %. Após esse ensaio, verificou-se que a conversão global ficou estável somente após 8 h de processo. Por isso, outro teste de corrida longa foi realizado, porém saturando-se a fase aquosa por 8 h com a luz UVC ligada antes de adicionar o dióxido de titânio no meio aquoso do reator de leito de lama, isto é, os compostos intermediários formados na etapa de ozonização fotolítica, bem como o poluente alvo residual foram borbulhados no reator de leito de lama contendo apenas água por 8 h e, após esse período, o catalisador foi adicionado no meio e a conversão foi monitorada por mais 25 h.

A eficiência de degradação foi calculada conforme a Equação 32. Além disso, conhecendo-se a concentração de tolueno na entrada do fotorreator e na saída do reator de leito de lama, foi possível calcular a eficiência global de degradação do CAV obtida a partir da associação destes dois POAs.

Os resultados obtidos indicaram um efeito negativo na conversão. Por isso, foi então realizada a combinação inversa dos processos, nesse caso, associação do reator de leito de lama com o fotorreator, conforme descrito na Seção 3.5.4.

3.5.4 Degradação de CAVs na associação do reator de leito de lama com a ozonização fotolítica (UVC/TiO₂ + UVC/O₃)

Na associação dos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃, os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25-30 °C) e as influências das seguintes variáveis na fotodegradação de tolueno foram avaliadas:

Tabela 10- Valores investigados para as variáveis de processo para a fotodegradação de tolueno por meio da associação UVC/TiO₂ + UVC/O₃, sendo os experimentos realizados em temperatura ambiente 25-30°C

| Processo | Variáveis de Processo | Valores | |
|----------------------|------------------------------------|---|--|
| | Concentração de tolueno (ppmv) | 25; 50 e 100 | |
| UVC/TiO ₂ | Concentração de dióxido de titânio | | |
| | ou óxido de zinco em suspensão | 100 | |
| | (mg/L) | | |
| | Vazão de alimentação da corrente | $0.8 \cdot 1.0 \cdot 1.2 \cdot 1.4 \cdot 1.6 \cdot 1.8 = 2.0$ | |
| | contaminada (L/min) | 0,0, 1,0, 1,2, 1,4, 1,0, 1,6 C 2,0 | |
| UVC/ O3 | Umidade Relativa (%) | 50-70 | |
| | Concentração de tolueno (ppmv) | 25; 50 e 100 | |
| | Vazão de alimentação da corrente | 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 | |
| | contaminada (L/min) | | |
| | Percentual de Ozônio (%) | 0; 1,0; 2,0 e 3,0 | |

A oxidação de etilbenzeno por essa associação de processos também foi investigada, inicialmente empregando-se o dióxido de titânio em suspensão nas seguintes condições de processos: percentual de ozônio 0, 1, 2 e 3%; vazão 0,8- 2 L/min; umidade relativa 50-70 %; dióxido de titânio em suspensão 100 mg/L; concentração de etilbenzeno 100 ppmv. Após isso, avaliou-se a associação de processos utilizando-se o óxido de zinco como catalisador (percentual de ozônio 2 %; vazão 0,8- 2 L/min; umidade relativa 50-70 %; óxido de zinco em suspensão 100 mg/L; concentração de etilbenzeno 100 ppmv).

Ademais, a estabilidade do dióxido de titânio durante o processo de degradação de tolueno e de etilbenzeno também foi verificada para a associação UVC/TiO₂ + UVC/O₃ por meio de um teste de corrida longa com duração de 25 h. Em ambos os casos, as condições de processo foram fixadas em: percentual de ozônio 2 %; vazão 0,8 L/min; umidade relativa 50-70 %; dióxido de titânio em suspensão 100 mg/L; concentração de CAV 100 ppmv.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Algumas análises de caracterização do dióxido de titânio puro (Evonik P25) utilizado nesse estudo foram realizadas e descritas anteriormente por SILVEIRA (2017), RIBEIRO *et al.*, 2020 e SALDANHA *et al.*, 2021, para o mesmo lote de catalisador utilizado neste trabalho.

A análise de difração de raios X (DRX) indicou que na constituição do catalisador utilizado há 79 % da fase anatase e 21% da fase rutilo, resultado que está de acordo com o informado pelo fabricante (SILVEIRA, 2017). A análise de Brunauer, Emmett e Teller (BET) revelou que o dióxido de titânio apresenta área superficial de 53,3 m²/g, volume específico médio dos poros de 0,19 cm³/g e diâmetro médio dos poros de 13 nm, sendo classificado como mesoporoso (RIBEIRO *et al.*, 2020). Esses resultados corroboram com o que foi reportado anteriormente na literatura por KALAN *et al.*, 2016, MAMAGHANI *et al.*, 2017, SHAYEGAN *et al.*, 2018). Já a análise de absorção de luz UV-Vis com reflectância difusa realizada nos comprimentos de onda de 200 a 700 nm, mostrou que 95 % da luz é absorvida pelo catalisador na região UVB – UVC (200 a 315 nm), justificando o uso da lâmpada UVC nos experimentos deste trabalho (SALDANHA *et al.*, 2021).

Com o intuito de obter mais subsídios para justificativa dos resultados experimentais obtidos, amostras de dióxido de titânio *in natura* e após oxidação de tolueno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/O₃ + UVC/TiO₂ e etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA/DTG).

O FTIR, empregado visando à identificação de grupos funcionais e informações acerca das ligações químicas presentes no dióxido de titânio antes e após os processos de fotodegradação citados anteriormente, foi realizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da **UNICAMP** (LRAC/FEC/UNICAMP) em um Espectrofotômetro de Infravermelho da Thermo Scientific (Nicolet 6700, USA) no modo transmitância utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (Método KBr), na faixa de 4000-400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, scan de 32.

Já a análise TGA/DTG foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEC/UNICAMP) para verificar se havia compostos orgânicos presentes na superfície do catalisador após os processos de fotodegradação. Nesse caso, uma porção de cada amostra (7-8 mg) foi colocada em cadinhos de alumina (70 uL) com auxílio de microespátula e acondicionada com auxílio de micropilão. Em seguida, os cadinhos foram levados individualmente ao equipamento TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Schwerzenbach, Suíça) para análise, o qual foi operado nas seguintes condições: atmosfera de nitrogênio e vazão de 50 mL/min, aquecimento de 26 a 850 °C na razão de 10 °C/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta todos os resultados e discussões acerca do que foi proposto no tópico de objetivos deste trabalho: fotodegradação de tolueno e etilbenzeno em reator de leito de lama utilizando dióxido de titânio (UVC/TiO₂) ou óxido de zinco como catalisador (UVC/ZnO); fotodegradação de tolueno e etilbenzeno pelo processo de ozonização fotolítica (UVC/O₃); ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais; fotodegradação de tolueno no sistema de ozonização fotolítica seguida de fotocatálise heterogênea em fase líquida (UVC/O₃ + UVC/TiO₂); fotodegradação de tolueno e etilbenzeno na associação reator de leito de lama com ozonização fotolítica utilizando o dióxido de titânio (UVC/TiO₂ + UVC/O₃) ou óxido de zinco como catalisador (UVC/ZnO + UVC/O₃); comparação dos processos de fotodegradação de tolueno e etilbenzeno na melhor condição de processo e caracterização do catalisador antes e após o processo de degradação de tolueno.

4.1 FOTODEGRADAÇÃO EM REATOR DE LEITO DE LAMA

4.1.1 Influência de variáveis e condições de processo na fotodegradação de tolueno por UVC/TiO₂

Como citado anteriormente, diversas variáveis podem influenciar na eficiência de degradação de CAVs em POAs. Para o processo de degradação em reator de leito de lama foram avaliados a influência da vazão, concentração de TiO₂ em suspensão, concentração de CAV, radiação UVC e tipo de catalisador.

A influência da concentração de dióxido de titânio em suspensão na eficiência de degradação de tolueno em reator de leito de lama foi avaliada com o intuito de otimizar essa variável de processo. Os resultados obtidos para dosagens de TiO₂ de 0; 50; 100 e 200 mg/L, vazões de 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 L /min e concentração inicial de tolueno fixa em 100 ppmv estão representados nas Figura 11 e Figura 12.

Figura 11- Influência da vazão (0,8 – 2,0 L/min) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama para diferentes concentrações de dióxido de titânio em suspensão em fase líquida (0;50; 100 e 200 mg/L).



Figura 12- Influência da concentração dióxido de titânio (0;50; 100 e 200 mg/L) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama para vazões variando de 0,8 a 2,0 L/min.



Analisando-se a Figura 11, nota-se que na ausência de catalisador (fotólise) baixas conversões foram obtidas para o tolueno (cerca de 5%) e após a adição de qualquer quantidade de catalisador, um aumento significativo da conversão foi observado principalmente em vazões baixas. Ademais, para uma mesma concentração de TiO₂ em suspensão observa-se que houve uma tendência de redução na conversão com o aumento da vazão da corrente gasosa contaminada com tolueno. Tal comportamento é devido aos curtos tempos de residência do composto a ser degradado no meio reacional ao se empregar altas vazões, fato que desfavorece o processo de degradação.

Com relação à dosagem de catalisador, nota-se que ao aumentar a concentração de catalisador em suspensão de 50 até 100 mg/L, houve um aumento na conversão de tolueno mais significativo nas vazões mais baixas (Figura 12) devido ao longo tempo de residência do tolueno no reator de leito de lama, o que favorece a sua degradação. Além disso, é importante ressaltar que valores de conversão muito próximos foram obtidos para concentrações de dióxido de titânio em suspensão de 100 e 200 mg/L, indicando que esse aumento na dosagem de catalisador não resulta em maiores conversões. Isso ocorre provavelmente devido a uma redução na espessura do filme de penetração da luz e também a agregação de partículas de catalisador (JEON *et al.*, 2005; LAOHAPRAPANON *et al.*, 2015). Altas dosagens de dióxido de titânio em suspensão resultam em um aumento da turbidez do meio, afetando diretamente o alcance da radiação (retroespalhamento da luz). Consequentemente, o número de radicais gerados durante o processo não é suficiente para compensar a redução da espessura do filme de penetração da luz. Segundo BUTHIYAPPAN *et al.*, 2015 existe uma dosagem ótima de catalisador a partir da qual a eficiência de degradação se mantém (atividade catalítica constante) ou reduz.

AKACH e OCHIENG (2018) avaliaram o efeito de diferentes dosagens de catalisador em suspensão em reator de leito de lama anular com borbulhamento na distribuição de luz, verificando que a distribuição de luz na direção radial é altamente não uniforme e que existe uma dosagem máxima para o catalisador. Os autores também reportaram que o aumento da dosagem de catalisador causa uma diminuição exponencial na distribuição total de radiação por causa da intensificação da obstrução de luz por meio de seu espalhamento e absorção.

Segundo VISAN *et al.*, 2019, o espalhamento de luz em reatores de leito de lama ocorre em todas as direções, mas com intensidades diferentes em cada direção (redistribuição de luz anisotrópico) dependendo das características das partículas tais como: índice de refração, composição, granulometria, morfologia, e comportamento dinâmico. Já a absorção de luz depende da intensidade de luz local e da interação luz-partícula.

Diante destes resultados a concentração de TiO₂ de 100 mg/L foi selecionada neste estudo como melhor condição para a degradação de tolueno em reator de leito de lama e, por isso, foi empregada nos ensaios subsequentes. Nessa condição, foi possível obter um percentual de degradação de $32,15 \pm 1,04\%$ para a vazão de 0,8 L/min.

A influência da concentração de tolueno (25, 50 e 100 ppmv) no percentual de conversão foi investigada para vazões variando de 0,8 a 2,0 L/min e concentração de dióxido de titânio fixa em 100 mg/L (Figura 13).

Figura 13- Influência da vazão (0,8 – 2,0 L/min) na fotodegradação de tolueno em diferentes concentrações (25, 50 e 100 ppmv) em reator de leito de lama com concentração de dióxido de titânio suspenso em fase líquida fixa em 100 mg/L.



Os resultados mostrados na Figura 13 evidenciam que maiores percentuais de conversão são obtidos no tratamento de correntes gasosas contendo menores concentrações

de tolueno (percentual de degradação de $66,69 \pm 1,85\%$ para vazão de 0,8 L/min e 25 ppmv de tolueno). Isso ocorre porque nessa condição, há maior razão radical/CAV no meio reacional. Já para maiores concentrações de CAV alimentado no reator, a quantidade de radicais presentes no meio reacional não é suficiente para garantir a manutenção ou aumento da conversão, justificando as menores conversões alcançadas nessa condição.

Esses resultados mostram que o percentual de conversão obtido depende do contato do composto orgânico com os radicais oxidantes, bem como da proporção de moléculas de compostos orgânicos com relação às espécies oxidantes. SEKIGUCH *et al.*, 2010 também chegaram a essa mesma conclusão ao estudar a degradação de tolueno em reator de leito de lama operado nas seguintes condições: radiação UVA, concentração de CAV de 0,25 e 5 ppmv e vazão de 1L/min. Os autores também reportaram que maiores conversões podem ser obtidas por meio do aumento da área de contato entre os compostos orgânicos e os radicais oxidantes.

Com relação ao efeito da vazão no percentual de degradação para uma concentração de entrada de tolueno fixa, nota-se que seu aumento resulta em uma redução da conversão devido ao baixo tempo de residência do composto no meio.

É bem difundido na literatura que dependendo do composto a ser degradado, o processo de fotólise é suficiente para a obtenção de percentuais de conversão satisfatórios. Por isso, nesse estudo, avaliou-se o processo de fotólise (ausência de catalisador) e o processo de absorção/adsorção (ausência de radiação e 100 mg/L de dióxido de titânio suspenso na fase líquida) para degradação de tolueno, ambos realizados para concentração de CAV fixa em 100 ppmv, vazão variando de 0,8 a 2,0 L/min (Figura 14).

Figura 14- Avaliação dos processos de fotocatálise heterogênea (UVC/TiO₂) com concentração de dióxido de titânio suspenso em fase líquida de 100 mg/L, fotólise (UVC) e absorção/adsorção (TiO₂) para fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em vazões de 0,8 – 2,0 L/min.



A partir dos resultados mostrados na Figura 14, observa-se que a presença de radiação UVC em conjunto com o dióxido de titânio é de grande importância para o processo de fotodegradação, visto que na sua ausência (processo de absorção/adsorção) foram obtidos percentuais de conversão inferiores a 4% para todas as vazões avaliadas. Baixas conversões (cerca de 5%) também foram obtidas para o processo de fotólise em todas as vazões avaliadas (degradação de tolueno na presença de radiação UVC e ausência de TiO₂). Esses resultados indicam que a contribuição do processo de remoção de tolueno por solubilização seguido ou não de adsorção na suspensão para o percentual de remoção é muito pequena nessas condições de processo. AUGUGLIARO *et al.*, 2000 também reportaram o mesmo comportamento para a fotodegradação de tolueno em suspensão aquosa contendo TiO₂ e surfactante. Em contrapartida, na presença de UVC o processo de fotodegradação (UVC/TiO₂) apresentou conversões significativamente maiores em todas as vazões avaliadas, se comparado com os processos TiO₂ ou UVC. Isso ocorre, provavelmente porque na presença de radiação, diversas reações envolvendo tanto a geração de radicais quanto a oxidação das moléculas orgânicas são desencadeadas.

Outra condição de processo que pode influenciar na degradação de compostos orgânicos por fotocatálise heterogênea é o tipo de catalisador utilizado. Assim, com vistas a selecionar o catalisador mais promissor para degradação de tolueno em reator de leito de lama, foi realizado um ensaio utilizando-se o óxido de zinco como catalisador. O resultado obtido foi comparado com aquele encontrado para o dióxido de titânio (Figura 15). Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: 100 mg/L de catalisador suspenso na fase líquida, concentração de tolueno fixa em 100 ppmv e vazões 0,8-2,0 L/min.

Figura 15- Influência da vazão (0,8 – 2,0 L/min) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama para diferentes catalisadores (TiO₂ e ZnO) suspensos em fase líquida na concentração de 100 mg/L.



A Figura 15 indica que o tipo de catalisador utilizado influencia no processo de degradação de tolueno em reator de leito de lama, visto que para todas as vazões investigadas, o dióxido de titânio apresentou maior atividade catalítica que o óxido de zinco. Esse comportamento provavelmente está relacionado à diferença de área superficial entre os dois fotocatalisadores e possivelmente ao processo de fotocorrosão do óxido de zinco em meio aquoso. A influência da área superficial na eficiência de degradação é devido ao fato de a superfície do sólido ser responsável por sua atividade catalítica (LEVENSPIL, 2000). No caso deste trabalho, o dióxido de titânio utilizado apresenta área superficial mais que quatro vezes maior que a do óxido de zinco comercial (2,5 a 12 m²/g

segundo RAJA e BARRON, 2021). Dessa forma, como a massa de catalisador utilizada foi a mesma para ambos, áreas superficiais diferentes foram empregadas. AUGUGLIARO *et al.*, 2020, ao avaliarem a fotodegradação de tolueno utilizando dióxido de titânio Degussa P25 e o dióxido de titânio da Merck por fotocatálise heterogênea em suspensão aquosa contendo surfactantes, concluíram que é importante considerar a área superficial em estudos comparativos de atividade catalítica envolvendo diferentes catalisadores. Com relação ao processo de fotocorrosão, é importante destacar que o óxido de zinco quando em meio aquoso sob irradiação ultravioleta tende a sofrer fotocorrosão, processo no qual lacunas residuais presentes na superfície do catalisador atacam as ligações Zn–O do catalisador e originam íons Zn²⁺ (ZnO + 2 h⁺ \rightarrow Zn²⁺ + 0,5 O₂) (DWORSCHAK *et al.*, 2020; LE *et al.*, 2021), afetando a atividade catalítica do catalisador.

4.1.2 Avaliação da estabilidade do TiO₂ (time-on-stream) na fotodegradação de tolueno

Considerando que a desativação catalítica, fenômeno frequentemente reportado na literatura principalmente para processos de fotodegradação de CAVs em fase gasosa, limita a aplicabilidade da fotocatálise heterogênea, foi realizado um experimento para verificar a estabilidade do dióxido de titânio durante a oxidação de tolueno em reator de leito de lama. Esse ensaio, denominado *time-on-stream* ou teste de corrida longa, teve duração de 53h, sendo que nas primeiras 48h o processo foi realizado nas seguintes condições: concentração de tolueno fixa em 100 ppmv, vazão de entrada 0,8 L/min, concentração de TiO₂ em suspensão 100 mg/L. Após esse período de 48h, a lâmpada UVC foi desligada com o intuito de visualizar a sua influência sobre o processo de fotodegradação. O resultado obtido se encontra na Figura 16.

Figura 16- Teste de corrida longa para verificação da estabilidade do catalisador (concentração de TiO₂ de 100 mg/L) no processo de oxidação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama na vazão de 0,8 L/min.



A partir da Figura 16, percebe-se que o catalisador se manteve estável durante o processo de oxidação fotocatalítica do tolueno por 48h, haja vista que a conversão permaneceu em torno de $32,12 \pm 1,11$ % durante esse período. Isso mostra que o dióxido de titânio não sofreu desativação catalítica durante o processo, provavelmente devido à pequena taxa de transferência de massa do composto orgânico para o meio reacional aliada a disponibilidade de radicais hidroxila para degradação das moléculas. Esse efeito sobre a taxa de transferência de massa pode ser advindo da elevada hidrofobicidade do tolueno e do tamanho das bolhas. No primeiro caso, a baixa solubilidade do tolueno na suspensão, atua como uma resistência à transferência de massa por meio da área de contato gás-líquido, visto que menores tamanhos de bolha proporcionam maiores áreas de contato entre o composto orgânico e a fase líquida, aumentando a taxa de difusão de moléculas orgânicas no meio, e portanto, aumentando a probabilidade de as moléculas orgânicas entrarem em contato com os radicais oxidantes.

SEKIGUCHI *et al.*, 2010, ao avaliarem a fotodegradação de alguns COVs em reator de leito de lama, também observaram que a alta hidrofobicidade e o tamanho das bolhas

estavam influenciando a difusão de moléculas de p-xileno da fase gasosa para a suspensão de dióxido de titânio.

Outro fator que pode ter contribuído para a prevenção da desativação catalítica do dióxido de titânio é a competição entre moléculas de água e moléculas orgânicas pelos sítios ativos presentes na superfície catalítica, visto que nesse processo há um excesso de moléculas de água na fase líquida. Aliado a isso, é razoável a hipótese de que as moléculas de água apresentam maior afinidade pela superfície catalítica do que as moléculas de tolueno. EINAGA et al., 2013 e SLEIMAN et al., 2009 também constataram em seus trabalhos que o excesso de umidade foi capaz de prevenir a desativação catalítica de dióxido de titânio durante o tratamento de correntes gasosas contaminadas com compostos orgânicos em sistema gás-sólido. Os autores atribuíram esse efeito a competição existente entre as moléculas de água e os compostos intermediários formados no processo de fotodegradação de tolueno por fotocatálise heterogênea em fase gasosa.

A Figura 16 também mostra a importância da radiação no processo, revelando que ao desligar a lâmpada após 48h de operação o percentual de conversão sofre uma redução instantânea, passando de $32,12 \pm 1,11$ % para $2,98 \pm 0,79$ %. Com o intuito de verificar se essa ausência da radiação foi capaz de promover a desativação catalítica do catalisador, tendo em vista a possível presença de compostos intermediários acumulados na suspensão, outro experimento desligando e religando a lâmpada foi realizado e o resultado obtido é mostrado na Figura 17.

Figura 17- Influência da radiação UVC na estabilidade do catalisador (concentração de TiO₂ de 100 mg/L) no processo de oxidação de tolueno (100 ppmv) em reator de leito de lama na vazão de 0,8 L/min.



O gráfico da Figura 17 revela que a ausência de luz não resulta em desativação fotocatalítica do catalisador, visto que o acendimento da lâmpada após o seu desligamento faz com que a conversão seja completamente reestabelecida. Esse comportamento corrobora com o que foi citado por SEKIGUCHI *et al.*, 2010 com respeito a capacidade do catalisador se auto limpar quando em suspensão em meio aquoso, evitando a adsorção permanente de compostos intermediários na sua superfície. Dessa forma, o desligamento da lâmpada UVC provoca uma redução na conversão, provavelmente porque a geração de radicais hidroxila é interrompida nessa situação. Além disso, verifica-se que essa queda significativa na conversão ocorre em um curto intervalo de tempo, o que faz sentido tendo em vista o curto tempo de vida útil dos radicais oxidantes no meio reacional.

4.1.3 Comparação do processo UVC/TiO₂ na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno

A oxidação de etilbenzeno em reator de leito de lama contendo dióxido de titânio ou óxido de zinco em suspensão também foi avaliada a fim de comparar esses resultados com

os obtidos para o tolueno nas mesmas condições operacionais (concentração de CAV fixa em 100 ppmv; concentração de catalisador em suspensão de 100 mg/L). A Figura 18 mostra os percentuais de conversão obtidos para diferentes vazões de entrada da corrente contaminada com CAV (0,8 a 2,0 L/min).

Figura 18- Efeito da vazão (0,8-2,0 L/min) na degradação de tolueno e etilbenzeno (100 ppmv) em reator de leito de lama, empregando-se dióxido de titânio e óxido de zinco como catalisadores em suspensão aquosa 100 mg/L.



Ao empregar o dióxido de titânio como catalisador, nota-se que a degradação obtida para o tolueno foi cerca de 6% pontos percentuais maior do que a obtida para o etilbenzeno em todas as vazões investigadas. Em contrapartida, ao utilizar o óxido de zinco, percebe-se que percentuais de degradação muito próximos foram obtidos para ambos os CAVs. Esses resultados indicam que a conversão alcançada depende da molécula orgânica estudada, bem como do fotocatalisador utilizado.

Para os sistemas em que o dióxido de titânio foi utilizado como catalisador, o maior percentual de conversão de tolueno em relação ao etilbenzeno pode ser atribuído à diferença de solubilidade dessas moléculas orgânicas na suspensão. Segundo ALBERICI *et al.*, 2002 e MITRA e ROY 2011, em temperatura ambiente, a solubilidade do tolueno em

água pura é mais que três vezes o valor da do etilbenzeno nessa mesma substância (cerca de 500 mg/L para o tolueno e 150 mg/L para o etilbenzeno).

Comparando-se o desempenho dos catalisadores avaliados, a menor eficiência de degradação de tolueno e etilbenzeno empregando-se o óxido de zinco como catalisador, se comparado com aquela obtida ao utilizar o dióxido de titânio, está provavelmente relacionado à diferença de área superficial entre os dois fotocatalisadores e possivelmente ao processo de fotocorrosão do óxido de zinco em meio aquoso, conforme descrito na Seção 4.1.1.

4.2 FOTODEGRADAÇÃO POR OZONIZAÇÃO FOTOLÍTICA (UVC/O₃)

4.2.1 Influência de variáveis e condições de processo na fotodegradação de tolueno por UVC/O₃ em fase gasosa

Umidade relativa, percentual de ozônio, vazão, presença de radiação UVC, concentração de entrada de CAV são as principais variáveis e condições de processo que impactam no processo de fotodegradação por ozonização fotolítica. Por isso, nesse trabalho, todas as variáveis e condições de processo citadas foram objeto de estudo.

Inicialmente, foi avaliada a influência da umidade relativa na fotodegradação de tolueno, visto que as moléculas de água participam diretamente das reações de geração de radicais hidroxila em processos de fotodegradação por ozonização fotolítica ($O_3 + H_2O \rightarrow 2 OH^{\bullet} + O_2$). Dessa forma, a presença de umidade é crucial para a ocorrência desse processo oxidativo.

Foi pensando nisso que, neste trabalho, o efeito da umidade relativa no processo de ozonização fotolítica para dois percentuais de ozônio diferentes foi avaliado (Figura 19). Os experimentos foram conduzidos nas seguintes condições: umidade relativa de 30 a 70 %, percentuais de ozônio de 1 e 2 %, concentração de entrada de tolueno fixa em 100 ppmv e vazão fixa em 0,8 L/min.



A partir dos resultados mostrados na Figura 19, verifica-se que, para o menor percentual de ozônio avaliado (1%), os teores de umidade relativa estudados não impactaram na degradação de tolueno de forma que a conversão permaneceu aproximadamente constante em 25%. Já para o maior percentual de ozônio ($O_3 = 2\%$), observa-se que a elevação do teor de umidade de 30 até 50% provocou um aumento de cerca de 9% pontos percentuais no percentual de degradação de tolueno (passando de 43% para 52%). Isso pode ter ocorrido porque maiores percentuais de ozônio requerem maiores quantidades de água para que a reação de formação de radicais hidroxila ocorra. Assim, conforme se aumentou a quantidade de água no meio reacional para uma mesma quantidade de ozônio, mais moléculas de ozônio se decompuseram em O \bullet (conforme expresso na Equação 7), favorecendo a formação de radicais hidroxila e, consequentemente, o processo de oxidação. Esse mesmo comportamento também foi relatado por FILHO *et al.*, 2019 ao avaliarem a influência do teor de umidade na degradação de n-decano pelo processo de ozonização fotolítica.

Já para teores de umidade relativa maiores que 50%, percebe-se que o percentual de degradação se manteve constante. Dessa forma, pode-se concluir que altos teores de umidade não prejudicaram o processo de fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/O₃ para nenhum dos dois percentuais de ozônio avaliados. CHENG *et al.*, 2013 também

verificaram que altos teores de umidade não inibiram a oxidação de clorobenzeno e etilbenzeno pelo processo UVC/O₃.

Os resultados obtidos nesse estudo corroboram com o que foi reportado na literatura por CHENG *et al.*, 2013, os quais enfatizaram que o efeito da umidade relativa pode apresentar diferentes comportamentos dependendo da sua proporção relativa no meio reacional, do tipo de COV e da concentração do COV.

Considerando que altos percentuais de umidade não deprimiram o processo de degradação e que no reator de leito de lama dos processos combinados (UVC/O₃ + UVC/TiO₂ e UVC/TiO₂ + UVC/O₃) há alta umidade relativa, todos os experimentos subsequentes foram realizados em umidade relativa na faixa 50-70% (corrente de alimentação do reator de ozonização fotolítica foi monitorado utilizando um termo-higrômetro digital).

A oxidação de moléculas orgânicas por ozonização fotolítica ocorre por fotólise (somente radiação), ozonólise (oxidação direta por moléculas de ozônio) e por oxidação indireta (radicais hidroxilas gerados na presença de radiação e ozônio) (CHOU e CHANG, 2007). Por isso, é importante avaliar o desempenho de cada um desses processos isoladamente, pois a depender da molécula investigada, o processo de fotólise ou ozonólise isoladamente pode apresentar desempenho satisfatório. Dessa forma, os três processos citados foram avaliados para a degradação de tolueno (50 ppmv) em diferentes vazões (0,8-2,0 L/min), sendo que o percentual de ozônio utilizado nos processos O₃ e UVC/O₃ foi fixado em 2%.

Figura 20- Degradação de tolueno (50 ppmv) para vazões de 0,8 a 2,0 L/min e umidade relativa 50-70% por fotólise (UVC) e ozonólise (O₃) com 2% de ozônio e por ozonização fotolítica com 2% de ozônio (UVC/O₃).



A Figura 20 revela que, sob as condições avaliadas, os processos de fotólise (somente UVC) e ozonólise (ozônio na ausência de radiação) não são eficazes na degradação de tolueno gasoso, de forma que, nos dois casos os percentuais de degradação permaneceram aproximadamente constantes em 5% para faixa de vazão estudada (0,8-2,0 L/min). JAFARI *et al.*, 2019 também estudaram o processo de oxidação de tolueno por esses processos e obtiveram resultados negligenciáveis para o percentual de remoção do CAV. Os autores atribuíram esse baixo desempenho a estrutura aromática do tolueno, a qual dificulta sua degradação por esses processos.

Se por um lado os processos de fotólise e ozonólise isoladamente não conseguiram efetivamente degradar o tolueno, por outro, a combinação desses processos resulta em um aumento expressivo no percentual de degradação, principalmente nas vazões mais baixas, nas quais o composto orgânico tem tempo suficiente para ser atacado e oxidado no meio reacional. De fato, nota-se que para a vazão de 0,8 L/min alcançou-se um percentual de conversão de 67,17 \pm 1,00% para concentração de entrada de tolueno de 50 ppmv. Ao aumentar a vazão para 2,0 L/min, verifica-se uma diminuição de 15% pontos percentuais no percentual de degradação devido ao menor tempo de residência do composto no meio reacional.

A influência da concentração de entrada do composto orgânico (25, 50 e 100 ppmv) na ozonização fotolítica do tolueno foi investigada neste trabalho para vazões de 0,8 a 2,0 L/min, percentual de ozônio de 2% e umidade relativa entre 50-70%. A Figura 21 mostra que a conversão depende fortemente da concentração inicial do tolueno e que para uma mesma vazão, baixas concentrações de tolueno favorecem o processo oxidativo. De fato, na menor vazão avaliada, o percentual de conversão aumentou cerca de 36 % pontos percentuais quando a concentração de entrada de tolueno passou de 100 para 25 ppmv, sendo possível atingir uma conversão de 87,84 \pm 0,07 %. Esse comportamento era esperado uma vez que uma redução na concentração do composto orgânico, mantendo-se constante o percentual de ozônio, resulta em um aumento da razão de moléculas de ozônio/tolueno. Já para uma mesma concentração de tolueno, verifica-se que maiores vazões desfavorecem o processo de fotodegradação, visto que nessas condições as moléculas de CAV não tem tempo suficiente para serem atacadas pelos radicais oxidantes presentes no meio reacional.

Figura 21- Influência da concentração de entrada de CAV (25, 50 e 100 ppmv) no percentual de conversão de tolueno por ozonização fotolítica (UVC/O₃) para vazões de 0,8-2,0 L/min, umidade relativa de 50-70% e percentual de ozônio fixo em 2 %.



A influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3%) alimentado ao reator na degradação de tolueno (100 ppmv) por ozonização fotolítica foi avaliada para a vazão de 0,8 L/min (Figura 22). Para cada percentual de ozônio avaliado, calculou-se a razão entre a

vazão molar de ozônio alimentado ao reator e a vazão molar de tolueno alimentado ao reator assumindo como hipótese que a única reação química que ocorre é a oxidação direta do tolueno de acordo com a seguinte reação ($C_7H_8 + 6O_3 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$). Contudo, é bastante difundido na literatura que no processo de ozonização fotolítica há também reações de decomposição de ozônio ($O_3 + H_2O \rightarrow 2 \text{ OH}^{\bullet} + O_2$), reações de consumo de ozônio em excesso de umidade ($O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$) e reações de decomposição de CAV pelo ataque de radicais hidroxila com formação de intermediários.

Figura 22- Influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3%) na degradação de tolueno (100 ppmv) para vazão de alimentação de 0,8 L/min e umidade relativa de 50-70% pelo processo UVC/O₃.



A Figura 22 evidencia que o percentual de conversão aumentou significantemente conforme se aumentou o percentual de ozônio, passando de $0,72 \pm 0,28\%$ na ausência de ozônio para $62,23 \pm 0,44\%$ quando o percentual de ozônio alimentado no reator atingiu 3%. Este comportamento era esperado, pois quanto maior o percentual de ozônio maior a quantidade de radicais gerados por meio da decomposição do ozônio e, portanto, maior o percentual de degradação. SALDANHA *et al.*, 2021 também reportaram o mesmo comportamento ao avaliarem o efeito do percentual de ozônio no percentual de conversão de etilbenzeno pelo processo de ozonização fotolítica.

4.2.2 Avaliação da geração contínua de ozônio durante o processo UVC/O3

A geração contínua de ozônio no processo de ozonização fotolítica foi avaliada por meio de um teste de corrida longa com duração de 25h nas seguintes condições: concentração de entrada de tolueno 100 ppmv, percentual de ozônio de 2% e vazão 0,8 L/min. O processo garantiu uma conversão estável em $50,38 \pm 1,96$ % por 25h (Figura 23). Esse resultado era esperado, haja vista que não há catalisador no processo. Ademais, o comportamento obtido permite concluir que a quantidade de ozônio alimentada no reator se manteve aproximadamente constante durante toda a operação.

Figura 23- Teste de corrida longa para avaliação da degradação de tolueno (100 ppmv) no processo UVC/O₃, considerando-se percentual de ozônio de 2%, vazão 0,8 L/min e umidade relativa de 50-70%.



4.2.3 Comparação do processo UVC/O₃ na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno

A eficiência de degradação de tolueno e de etilbenzeno pelo processo de ozonização fotolítica foi investigada nesse trabalho para as seguintes condições de processo: umidade relativa de 50-70%; concentração inicial de CAV fixa em 100 ppmv; vazão de alimentação de 0,8- 2 L/min e percentual de ozônio de 2%. A Figura 24 mostra os resultados obtidos.

Figura 24- Degradação de tolueno e de etilbenzeno pelo processo de ozonização fotolítica realizado nas seguintes condições: umidade relativa de 50-70%; concentração inicial de CAV fixa em 100 ppmv; vazão de 0,8-2 L/min e percentual de ozônio de 2%.



A partir dos resultados mostrados na Figura 24, verifica-se que, para todas as vazões avaliadas, percentuais de degradação muito próximos foram obtidos para a oxidação de tolueno e de etilbenzeno pelo processo de ozonização fotolítica. FRANCO *et al.*, 2012 observou em seu trabalho voltado a degradação de BTEX por ozonização fotolítica que dependendo das condições de vazão de alimentação e percentual de ozônio, a eficiência de degradação pode se distinguir de um composto para o outro, porém a depender dessas variáveis os percentuais de degradação obtidos também podem ser similares, assim como encontrado nesse trabalho.

O estudo voltado à análise da influência do percentual de ozônio na oxidação de tolueno e de etilbenzeno (Figura 25) evidencia que independentemente da quantidade de ozônio alimentada no processo, percentuais de degradação próximos são obtidos para ambos os compostos.

Figura 25- Influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3%) na degradação de tolueno e etilbenzeno (100 ppmv) para vazão de alimentação de 0,8 L/min e umidade relativa de 50-70% pelo processo UVC/O3.



4.3 AJUSTE DE MODELOS MATEMÁTICOS

Os mecanismos de reação propostos por Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal consideram que a reação ocorre unicamente na superfície catalítica por meio de apenas um dos três mecanismos propostos pela abordagem (sítio único, sítio duplo ou Eley-Rideal) e de forma reversível.

Contudo, para o processo de fotodegradação em reator de leito de lama investigado neste trabalho, é provável a ocorrência de reações múltiplas irreversíveis, cujos mecanismos não são bem conhecidos e provavelmente envolvem reação na interface gáslíquido, difusão na fase líquida de compostos orgânicos e de compostos intermediários formados durante o processo, reação na fase líquida, adsorção na superfície catalítica e reação na sua superfície. Também é importante mencionar que o reator de leito de lama utilizado não foi operado em regime cinético, visto que sofreu interferência da transferência de massa e da incidência de fótons. Assim, considerando-se a hipótese de reações irreversíveis ocorrendo no reator de leito de lama, as equações de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal são simplificadas, passando a assumir a forma de um modelo de pseudoprimeira ordem. Por isso, os dados experimentais de fotodegradação de tolueno obtidos neste trabalho tanto para o reator de leito de lama (UVC/TiO₂) quanto para o reator de ozonização fotolítica (UVC/O₃), foram ajustados a modelos matemáticos de pseudo-ordem zero (Equação 25), pseudo-primeira ordem (Equação 28) e pseudo-segunda-ordem (Equação 31), visto que se baseiam nos modelos cinéticos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. Ademais, nesse caso a constante de velocidade da reação é denominada constante aparente da taxa de reação.

Figura 26 – Ajuste de modelos matemáticos baseados nos modelos cinéticos de ordem zero (a), primeira ordem (b) e segunda ordem (c) a dados experimentais obtidos para a fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/TiO₂.



Figura 27- Ajuste de modelos matemáticos baseados nos modelos cinéticos de ordem zero (a), primeira ordem (b) e segunda ordem (c) a dados experimentais obtidos para a fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/O₃.



Como pode ser observado na Figura 26, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para o processo de fotodegradação de tolueno em reator de leito de lama (UVC/TiO₂), apesar de o modelo de pseudo-ordem zero também ter apresentado um bom ajuste.

Já para o processo de fotodegradação de tolueno por ozonização fotolítica (UVC/O₃), é notório que o ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentaram coeficientes de determinação muito próximos, indicando um ajuste satisfatório para ambos os modelos.

É importante lembrar que o fato de esses modelos citados anteriormente terem se ajustado aos dados experimentais não significa que a reação ocorreu conforme descrito por esses modelos cinéticos, uma vez que para realizar o ajuste foi necessário assumir diversas hipóteses que não representam a real complexidade das reações envolvidas nos processos de fotodegradação. Assim, os modelos matemáticos baseados em modelos cinéticos apenas se ajustaram aos dados, não sendo possível concluir nada a respeito do mecanismo da reação e da dependência do processo com relação à concentração do CAV.

4.4 FOTODEGRADAÇÃO NO SISTEMA COMBINADO (UVC/O₃ + UVC/TiO₂)

No início desse projeto, considerou-se a hipótese de que compostos oxigenados formados no processo de degradação de tolueno por ozonização fotolítica e borbulhados no reator de leito de lama, por serem mais solúveis em meio aquoso que o composto orgânico inicial (CAV), difundir-se-iam nesse meio reacional de forma a facilitar a sua mineralização. Assim, com o intuito de verificar o comportamento da conversão para a associação de uma etapa de pré-oxidação com ozônio com o reator de leito de lama (UVC/O₃ + UVC/TiO₂), foi conduzido um teste de corrida longa de 24 h nas seguintes condições: concentração de tolueno 100 ppmv, percentual de ozônio 2%, vazão 0,8 L/min, concentração de TiO₂ em suspensão 100 mg/L (Figura 28). Vale destacar que essa combinação de processos não foi reportada na literatura até o presente momento. Outro teste de corrida longa saturando o meio aquoso contido no reator de leito de lama por 8h (borbulhando a corrente gasosa contaminada no reator contendo inicialmente somente água) foi realizado, sendo que após esse período o catalisador foi adicionado ao meio aquoso e a conversão foi monitorada por mais 24 h (Figura 29). A definição do tempo de saturação do meio foi feita com base nos resultados do teste de corrida longa realizado para verificar a estabilidade do catalisador (Figura 28), o qual mostra que a conversão fica estável após 8h de processo.

Figura 28- Teste de corrida longa para verificação da estabilidade do catalisador (100 mg/L em suspensão) no processo de degradação de tolueno (100 ppmv) no sistema UVC/O₃ + UVC/TiO₂ para percentual de ozônio 2%, vazão 0,8 L/min e umidade relativa de 50-70%.



Figura 29- Teste de corrida longa para verificação da estabilidade do catalisador (100 mg/L em suspensão) no processo de degradação de tolueno (100 ppmv) no sistema UVC/O₃ + UVC/TiO₂ para percentual de ozônio 2%, vazão 0,8 L/min e umidade relativa de 50-70%, considerando-se a saturação da água por 8h.



A partir da Figura 28, nota-se que inicialmente a conversão alcançada no sistema $UVC/O_3 + UVC/TiO_2$ é cerca de 60%, sendo cerca de 50% a contribuição do processo de pré-oxidação com ozônio (valor obtido quando o sistema é operado isoladamente) e aproximadamente 10% referente ao processo de degradação no reator de leito de lama. Nesse caso, o valor da contribuição do processo UVC/TiO₂ foi cerca de um terço do obtido no reator de leito de lama operado isoladamente (32,15 ± 1,04%), indicando que a combinação UVC/O₃ + UVC/TiO₂ não resultou em efeito sinérgico. Essa contribuição de 10% no percentual de conversão fica bem evidente na Figura 29, visto que a adição de dióxido de titânio no meio aquoso após 8h de saturação da fase líquida elevou a conversão em 10% pontos percentuais (passando de 30 para 40%), valor no qual ela se manteve estável por 24h. Esse último resultado também indica que não há envenenamento do catalisador nessa associação de processos no período investigado, pois se isso tivesse ocorrido, a conversão teria caído em algum momento novamente para valor valores inferiores a 40%.

A Figura 28 também evidencia uma queda na conversão logo nos instantes iniciais do processo provavelmente relacionada ao estado transiente do processo, de modo que após 7,5 h ela atinge o valor de 40 % e permanece estável nesse valor por 16,5h. Vale destacar que esse valor de conversão é inferior ao valor obtido para o sistema UVC/O₃ operado isoladamente, indicando a geração de radicais orgânicos na etapa de pré-oxidação, os quais provavelmente se recombinam e formam compostos mais complexos (maior massa molar) e mais estáveis fotoquimicamente. Esse resultado corrobora com os evidenciados pela análise de TGA/DTG (Figura 40c).

4.5 FOTODEGRADAÇÃO NO SISTEMA COMBINADO INVERTIDO (UVC/TiO₂ +

$UVC/O_3)$

4.5.1 Influência de variáveis e condições de processo na fotodegradação de tolueno por UVC/TiO₂ + UVC/O₃

Considerando que no reator de leito de lama operado isoladamente o catalisador se manteve estável por 48h durante a fotodegradação de tolueno e que no sistema combinado $(UVC/O_3 + UVC/TiO_2)$ o baixo valor de percentual de conversão obtido foi um impeditivo

para a aplicação do processo, foi assumida a hipótese de que o processo de oxidação no sistema combinado invertido (UVC/TiO₂ + UVC/O₃) seria mais promissor, além de não apresentar tendência de desativação catalítica.

Dessa forma, a influência de variáveis de processo na fotodegradação de tolueno em reator de leito de lama seguido de ozonização fotolítica também foi avaliada neste trabalho.

Inicialmente, foi estudada a influência da concentração de entrada de tolueno (25; 50 e 100 ppmv) para diferentes vazões de alimentação (0,8 a 2,0 L/min), fixando-se a concentração de dióxido de titânio em suspensão no reator de leito de lama em 100 mg/L e o percentual de ozônio alimentado no reator de UVC/O₃ em 2%. Os resultados obtidos se encontram na Figura 30.

Figura 30- Influência da concentração de entrada de CAV (25; 50 e 100 ppmv) na degradação de tolueno por UVC/TiO₂ + UVC/O₃ para vazões de alimentação de 0,8 a 2,0 L/min; concentração de dióxido de titânio em suspensão fixa em 100 mg/L, percentual de ozônio alimentado no segundo reator de 2% e umidade relativa de 50-70%.



Os resultados mostrados na Figura 30 revelam que para a menor concentração de entrada investigada (25 ppmv) foi possível mineralizar totalmente o tolueno em todas as vazões de alimentação. Isso indica que nessa condição há geração de radicais em excesso, visto que o aumento da vazão não provocou nenhuma diminuição na conversão. Para a

concentração de entrada intermediária, nota-se que a conversão se manteve constante em cerca de 94% para as vazões de 0,8 a 1,4 L/min e depois reduziu até 83% para a vazão de 2,0 L/min devido aos baixos tempos de residência do composto no meio reacional. Nesse caso, a mineralização completa não foi alcançada por causa do aumento da proporção de tolueno com relação à quantidade de radicais gerados.

Já para a maior concentração de entrada de tolueno, verifica-se inicialmente uma conversão de 84% para a menor vazão avaliada. Nesse caso, a mineralização completa do composto orgânico não foi atingida provavelmente porque nessa condição a quantidade de radicais geradas no processo não é suficiente para mineralizar totalmente o composto orgânico nas condições avaliadas. Também se nota uma redução no percentual de conversão conforme se aumenta a vazão de alimentação, de forma que essa passa de cerca de 84 para 61% quando a vazão aumenta de 0,8 para 2 L/min. Esse comportamento era esperado, uma vez que o aumento da vazão resultou em uma redução no tempo de residência do composto no meio reacional, desfavorecendo a sua oxidação.

Os resultados obtidos indicam que é possível alcançar a mineralização completa do tolueno utilizando essa associação de processos mesmo para a concentração de entrada mais alta por meio de uma alteração no tempo espacial (aumento do volume do reator ou redução da vazão de alimentação) ou pelo aumento do número de estágios de degradação.

A influência da presença de radiação ultravioleta no processo de fotodegradação de tolueno no sistema combinado invertido também foi investigada (Figura 31). A partir dos resultados obtidos, nota-se que a radiação UVC é essencial para o processo de oxidação de tolueno, haja vista que sua presença ocasionou um aumento de 83% pontos percentuais na conversão na menor vazão investigada e 77% pontos percentuais na maior vazão, se comparado com o processo realizado na sua ausência. Isso ocorre porque no processo de fotólise (ausência de radiação UVC) o percentual de remoção obtido é proveniente somente da solubilização/adsorção no reator de leito de lama e da oxidação direta por ozônio no segundo reator, que não são muito efetivas para oxidação de moléculas estáveis como o tolueno, enquanto no processo com radiação UVC há também a geração de radicais hidroxila fortemente oxidantes capazes de oxidar moléculas estáveis. Esses resultados corroboram com os obtidos para a fotólise nos sistemas UVC/TiO₂ e UVC/O₃ operados de forma isolada, nos quais baixas conversões foram alcançadas.

Figura 31- Influência da radiação ultravioleta no processo de degradação de tolueno para concentração de entrada de 50 ppmv, vazões de alimentação de 0,8 a 2,0 L/min, concentração de dióxido de titânio em suspensão fixa em 100 mg/L, percentual de ozônio de 2% e umidade relativa de 50-70%.



A influência do percentual de ozônio alimentado no reator UVC/O₃ (0; 1; 2 e 3 %) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) no sistema combinado invertido foi investigada para vazão de 0,8 L/min e concentração de dióxido de titânio em suspensão de 100 mg/L (Figura 32).

Figura 32- Influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3 %) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ para vazão de 0,8 L/min e concentração de dióxido de titânio em suspensão de 100 mg/L e umidade relativa de 50-70%.



Como pode ser observado na Figura 32, na ausência de ozônio na etapa de ozonização fotolítica (UVC/TiO₂ + UVC) foi obtida a mesma conversão do sistema UVC/TiO₂ operado isoladamente e a adição de 1% de ozônio provocou um aumento de cerca de 33% pontos percentuais na conversão. Esse aumento na conversão com o aumento do percentual de ozônio foi notório para a faixa de percentuais avaliados de forma que foi possível atingir um percentual de degradação de 94,76 \pm 0,78 % para o maior percentual de ozônio investigado (3 %). Isso é devido ao aumento da proporção de radicais gerados no processo com relação à quantidade de moléculas de composto orgânico a ser degradada. SALDANHA *et al.*, 2021 também chegou a essa mesma conclusão ao avaliar o efeito do percentual de ozônio na degradação de etilbenzeno em fase gasosa pelo processo de ozonização fotolítica.

Com vistas a avaliar o efeito do tipo de catalisador no percentual de degradação de tolueno no sistema composto pela fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama seguida de ozonização fotolítica, um ensaio foi realizado empregando-se o óxido de zinco como catalisador nas condições de 100 ppmv de tolueno, vazão de entrada de 0,8-2 L/min, 2% de ozônio, 100 mg/L de catalisador em suspensão.

Figura 33- Influência do tipo de catalisador (TiO₂ ou ZnO) na fotodegradação de tolueno (100 ppmv) pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ para vazão de entrada de 0,8-2 L/min, 2% de ozônio, 100 mg/L de catalisador em suspensão e 50-70% de umidade relativa.



Como pode ser observado na Figura 33, o tipo de catalisador utilizado não influenciou de forma significativa no percentual de degradação do tolueno ao empregar o sistema combinado invertido (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃) para as vazões mais altas. Esse resultado é muito interessante, visto que independentemente da vazão empregada, o uso do reator de leito de lama UVC/ZnO isoladamente apresenta conversões menores (no mínimo 12% pontos percentuais menor) que as obtidas pelo reator de leito de lama UVC/ZnO isoladamente apresenta conversões menores (no mínimo 12% pontos percentuais menor) que as obtidas pelo reator de leito de lama UVC/TiO₂ (Figura 18), porém ao combinar os processos de fotocatálise heterogênea em reator de leito de lama com a ozonização fotolítica não se observa muita diferença entre os percentuais de conversão obtidos. Esses resultados indicam que, embora tenha sido observado um efeito sinérgico na combinação dos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (ganho máximo de 14,8% no percentual de conversão para a vazão de 2,0 L/min), o efeito sinérgico obtido no sistema UVC/ZnO + UVC/O₃ foi ainda maior (ganho máximo de 26,14% no percentual de conversão para a vazão de 2,0 L/min). Uma discussão mais detalhada acerca desse efeito sinérgico foi realizada na Seção 4.5.4.
4.5.2 Avaliação da estabilidade no processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃

A estabilidade do dióxido de titânio durante o processo de oxidação de tolueno no sistema UVC/TiO₂ + UVC/O₃ foi estudada por meio de um ensaio de corrida longa nas seguintes condições: concentração de dióxido de titânio em suspensão de 100 mg/L, percentual de ozônio na etapa de ozonização fotolítica fixo em 2 %, vazão de alimentação fixa em 0,8 L/min e concentração de tolueno na alimentação constante em 100 ppmv (Figura 34).

Figura 34- Teste de corrida longa para a fotodegradação de tolueno (100 ppmv) no sistema UVC/TiO₂ + UVC/O₃, mantendo-se a concentração de dióxido de titânio em 100 mg/L, o percentual de ozônio em 2%, a vazão de alimentação em 0,8 L/min e a umidade relativa em 50-70%.



O gráfico da Figura 34 mostra que o catalisador se manteve estável durante o processo de degradação de tolueno ao se empregar inicialmente o reator de leito de lama seguido da ozonização fotolítica, visto que o percentual de degradação se manteve em torno de $84,58 \pm 2,33$ por 25h. Esse resultado indica que a associação de processos proposta é promissora, visto que além de propiciar elevadas conversões em condições mais amplas que as reportadas na literatura, também não resulta em desativação catalítica (problema muito comum em processos de fotocatálise heterogênea em fase gasosa).

4.5.3 Comparação do processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno

A degradação de etilbenzeno pelo sistema combinado invertido, utilizando o dióxido de titânio ou o óxido de zinco como catalisador ($UVC/TiO_2 + UVC/O_3$ ou $UVC/ZnO + UVC/O_3$) foi investigada a fim de comparar a eficiência de degradação desse composto aromático com os valores obtidos na oxidação de tolueno utilizando os mesmos processos. Os resultados obtidos se encontram na Figura 35.

Figura 35- Degradação de tolueno e etilbenzeno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ ou UVC/ZnO + UVC/O₃, empregando-se as seguintes condições experimentais: 100 ppmv de CAV, vazão 0,8 L/min, 2% O₃, 100 mg/L de catalisar em suspensão e 50-70% de umidade relativa.



Comparando-se a influência do tipo de catalisador (Figura 35), nota-se que para menores vazões o uso de dióxido de titânio apresentou resultados superiores aos obtidos quando o óxido de zinco foi empregado tanto para o tolueno quanto para o etilbenzeno. Isso possivelmente está relacionado com a área superficial dos catalisadores (AUGUGLIARO *et al.*, 2019), que no caso desse trabalho é diferente para os fotocatalisadores estudados, visto que a massa empregada nos ensaios foi fixada em 100 mg/L. Já para maiores vazões,

observa-se que não houve uma diferença muito relevante nos percentuais de degradação de tolueno e etilbenzeno utilizando o óxido de zinco nem o dióxido de titânio.

A influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3%) alimentado ao reator na degradação de etilbenzeno (100 ppmv) pela associação dos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ foi avaliada para a vazão de 0,8 L/min e concentração de dióxido de titânio em suspensão de 100 mg/L. Os resultados obtidos foram comparados com os valores obtidos para a degradação de tolueno nas mesmas condições (Figura 36).

Figura 36- Influência do percentual de ozônio (0; 1; 2 e 3 %) na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno (100 ppmv) pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ para vazão de 0,8 L/min, concentração de dióxido de titânio em suspensão de 100 mg/L e umidade relativa de 50-70%.



A Figura 36 mostra que na ausência de ozônio, baixos percentuais de conversão são obtidos. Contudo, ao se aumentar o percentual de ozônio, verifica-se que o percentual de degradação de ambos os compostos aumenta de forma significativa, sendo possível quase mineralizar completamente os compostos utilizando 3% de ozônio. Este comportamento era esperado, pois quanto maior o percentual de ozônio maior a quantidade de radicais disponíveis para atacar as moléculas orgânicas, e, portanto, maior o percentual de degradação.

A avaliação da estabilidade do dióxido de titânio durante a oxidação de etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ foi realizada a fim de identificar uma possível desativação catalítica (Figura 37). O ensaio teve duração de 25 h e foi conduzido para as seguintes condições: 100 ppmv de CAV; 0,8 L/min; 100 mg/L de dióxido de titânio em suspensão e 2% de ozônio.

Figura 37- Teste de corrida longa para a fotodegradação de tolueno e etilbenzeno (100 ppmv) no sistema UVC/TiO₂ + UVC/O₃, mantendo-se a concentração de dióxido de titânio em 100 mg/L, o percentual de ozônio em 2%, a vazão de alimentação em 0,8 L/min e a umidade relativa em 50-70%.



Como pode ser observado na Figura 37, o dióxido de titânio se manteve estável por 25 h durante a fotodegradação do etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃.

4.5.4 Avaliação de efeito sinérgico nos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃

Três situações diferentes podem ser obtidas ao se combinarem duas ou mais técnicas de degradação: efeito sinérgico, impacto negativo na eficiência de degradação ou nenhum impacto na conversão. Assim, visando verificar em qual das situações citadas os

processos avaliados nesse trabalho se enquadram, foram construídos dois gráficos mostrando os percentuais de degradação obtidos experimentalmente e os valores obtidos pela soma dos percentuais de degradação de cada processo operado isoladamente para o tolueno (Figura 38) e para o etilbenzeno (Figura 39).

Figura 38- Avaliação de efeito sinérgico na degradação de tolueno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃, considerando-se 100 ppmv de CAV, vazao de 0,8-2,0 L/min, 100 mg/L de catalisador em suspensão, 2% de ozônio e umidade relativa de 50-70%.



Figura 39- Avaliação de efeito sinérgico na degradação de etilbenzeno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃, considerando-se 100 ppmv de CAV, vazao de 0,8-2,0 L/min, 100 mg/L de catalisador em suspensão, 2% de ozônio e umidade relativa de 50-70%.



De forma geral, os gráficos mostrados nas Figura 38 e Figura 39 revelam um efeito sinérgico para a degradação de tolueno e etilbenzeno utilizando tanto o dióxido de titânio quanto o óxido de zinco, visto que para todos os casos, exceto para a fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ na vazão de 0,8 L/min, o percentual de conversão obtido foi superior, a soma das conversões de cada processo operado isoladamente. Contudo, é notório que esse efeito sinérgico é menor nas menores vazões e que o mesmo aumenta conforme se aumenta a vazão de alimentação, sendo possível alcançar conversões 22% pontos percentuais acima do valor obtido para a soma dos percentuais de degradação obtidos para os processos isolados. De fato, para a maior vazão avaliada (2,0 L/min) verificou-se que os ganhos nos percentuais de conversão atingiram 14,8% e 26,14%, para a degradação de tolueno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃, respectivamente e 23,25 % e 25,03% para a degradação de etilbenzeno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃, respectivamente.

Esses ganhos nos percentuais de degradação sugerem que nessas associações de processos as reações na etapa de ozonização fotolítica (segunda etapa de oxidação)

contribuem mais para a oxidação dos CAVs, provavelmente porque os compostos intermediários formados na primeira etapa de degradação (reator de leito de lama) são mais simples e fáceis de serem degradados no reator de ozonização fotolítica que os compostos aromáticos iniciais. Essa hipótese corrobora com os resultados obtidos a partir das análises de TGA (Figura 40) e FTIR (Figura 41) do catalisador após a fotodegradação de tolueno e etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃, as quais indicaram a presença de subprodutos na superfície catalítica.

4.6 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO PARA TOLUENO

E ETILBENZENO

A fim de possibilitar uma comparação entre os percentuais de conversão obtidos para a fotodegradação de tolueno e etilbenzeno pelas associações de processos (UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e UVC/ZnO + UVC/O₃) e pelos sistemas isolados (UVC/TiO₂, UVC/O₃ e UVC/ZnO), os resultados obtidos na melhor condição (vazão de 0,8 L/min) foram resumidos na Tabela 11.

Tabela 11- Conversões obtidas na fotodegradação de tolueno e etilbenzeno por diferentes processos para concentração de entrada de CAV de 100 ppmv e vazão de alimentação de 0,8 L/min.

| Processo | Composto orgânico volátil | Condições experimentais | Conversão (%) |
|--|------------------------------|---|----------------------|
| UVC/TiO ₂ | Tolueno | 100 mg/L de TiO ₂ em suspensão | $32,\!15 \pm 1,\!04$ |
| UVC/ZnO | Tolueno | 100 mg/L de ZnO em suspensão | $12,\!63 \pm 1,\!19$ |
| UVC/O ₃ | Tolueno | 2% Ozônio; 50-70% de umidade relativa | $50,\!38 \pm 1,\!96$ |
| UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃ | Tolueno | 100 mg/L de TiO ₂ em suspensão; 2% Ozônio; 50-70% de umidade relativa | 84,58 ± 2,33 |
| UVC/ZnO + UVC/O ₃ | Tolueno | 100 mg/L de ZnO em suspensão; 2% Ozônio; 50-70% de umidade relativa | $75,\!45 \pm 0,\!18$ |
| UVC/TiO ₂ | Etilbenzeno | 100 mg/L de TiO ₂ em suspensão | $24,\!36\pm0,\!45$ |
| UVC/ZnO | Etilbenzeno | 100 mg/L de ZnO em suspensão | $14{,}59\pm1{,}21$ |
| UVC/O ₃ | Etilbenzeno | 2% Ozônio; 50-70% de umidade relativa | $51,\!46\pm0,\!09$ |
| UVC/TiO ₂ + UVC/O ₃ | Etilbenzeno | 100 mg/L de TiO ₂ em suspensão; 2% Ozônio; 50-70% de umidade relativa | 84,17 ± 2,38 |
| UVC/ZnO + UVC/O ₃ | Etilbenzeno | 100 mg/L de ZnO em suspensão; 2% Ozônio; 50-70% de umidade relativa | $70,45 \pm 0,02$ |

Os resultados mostrados na Tabela 11 evidenciam que:

 O processo de fotodegradação em reator de leito de lama utilizando o dióxido de titânio como catalisador, tanto para o tolueno quanto para o etilbenzeno, apresentou maiores valores de conversão que o processo realizado com óxido de zinco, sendo que a degradação do tolueno foi cerca de 8% pontos percentuais maior que a do etilbenzeno no reator de leito de lama contendo dióxido de titânio em suspensão.

- Valores de conversão próximos foram obtidos para o processo de fotodegradação de tolueno e de etilbenzeno em reator de leito de lama utilizando óxido de zinco como catalisador.
- Valores de conversão próximos foram obtidos para o processo de fotodegradação de tolueno e de etilbenzeno por ozonização fotolítica.
- O processo de fotodegradação por UVC/TiO₂ + UVC/O₃, tanto para o tolueno quanto para o etilbenzeno, apresentou maiores valores de conversão que o mesmo processo realizado com óxido de zinco (UVC/ZnO + UVC/O₃), sendo que o percentual de degradação do tolueno foi muito próximo do valor obtido para a oxidação do etilbenzeno utilizando o dióxido de titânio em suspensão e cerca de 5% pontos percentuais maior que o obtido para a degradação do etilbenzeno no processo realizado com óxido de zinco.
- Na associação UVC/TiO₂ + UVC/O₃ para oxidação de tolueno, não foi observado um efeito sinérgico significante, de forma que a conversão obtida é muito próxima da soma das conversões individuais obtidas nos processos operados isoladamente. Contudo, para vazões superiores a 0,8 L/min, verificou-se um efeito sinérgico relevante. Já para a associação UVC/ZnO + UVC/O₃ para a oxidação de tolueno, foi observado um efeito sinérgico, de forma que a conversão global obtida é cerca de 13% pontos percentuais maior que a soma das conversões obtidas para cada processo operado isoladamente.
- Na associação dos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ ou UVC/ZnO + UVC/O₃ para oxidação de etilbenzeno, foi observado um efeito sinérgico, de forma que a conversão global obtida é cerca de 9% pontos percentuais (no primeiro caso) ou 5% pontos percentuais (no segundo caso) maior que a soma das conversões obtidas para cada processo operado isoladamente.

4.7 CARACTERIZAÇÕES

Com o objetivo de compreender melhor o processo de fotodegradação de tolueno e etilbenzeno, foram realizadas análises de TGA (Figura 40) e FTIR (Figura 41) para as seguintes amostras: dióxido de titânio puro; dióxido de titânio após fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/O₃ + UVC/TiO₂; dióxido de titânio após fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃; e dióxido de titânio após fotodegradação de etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃.

Figura 40- TGA/DTG do TiO₂ puro (a); TiO₂ após fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (b); TiO₂ após fotodegradação de tolueno pelo processo UVC/O₃ + UVC/TiO₂ (c); e TiO₂ após fotodegradação de etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (d).



As curvas de TGA/DTG do dióxido de titânio puro (Figura 40a) revelam uma perda de massa da amostra de aproximadamente 1,7 % na faixa de temperatura variando de 26 °C até cerca de 200 °C, a qual tem sido atribuída na literatura à dessorção de moléculas de água fisicamente e quimicamente adsorvidas na superfície do material, bem como perda de

água presente na estrutura do material (SUBRAMANIAN e WANG, 2012; MARTINS *et al.*, 2016).

As curvas de TGA/DTG para as amostras coletadas após a fotodegradação de tolueno pelos processos UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (Figura 40b) e UVC/O₃ + UVC/TiO₂ (Figura 40c) e etilbenzeno pelo processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (Figura 40d) apresentaram perdas de massa total equivalentes a 2,7; 3,8 e 2,9 %, respectivamente.

Para essas três amostras observam-se eventos de perda de massa nas faixas de temperatura de 26-200 °C e 200-450 °C. A perda de massa entre 26-200 °C (0,7 % para a amostra representada na Figura 40b; 1,7 % para a amostra representada na Figura 40c e 1,2 % para a amostra mostrada na Figura 40d) está associada à perda de umidade.

Já a perda de massa na faixa de temperatura entre 200-450 °C (2,0 % para a amostra representada na Figura 40b; 2,1 % para a amostra representada na Figura 40c e 1,7 % para a amostra mostrada na Figura 40d) está provavelmente relacionada à dessorção de subprodutos adsorvidos na superfície do catalisador. Essa perda de massa em temperaturas mais elevadas também foi atribuída à dessorção de subprodutos da superfície catalítica por RIBEIRO *et al.*, 2020 ao estudarem o processo de fotodegradação de tolueno por fotocatálise heterogênea associada com ozônio e por SALDANHA *et al.*, 2021, ao estudarem a fotodegradação de etilbenzeno por fotocatálise heterogênea associada com ozônio em fase gasosa. Vale mencionar que perda de massa em temperaturas mais elevadas normalmente se referem à volatilização de compostos de alta massa molar e/ou de estrutura química mais complexas.

É importante destacar que essa perda de massa atribuída à água e a subprodutos presentes na superfície do catalisador corroboram com os resultados evidenciados na análise de FTIR (Figura 41) das mesmas amostras, a qual revelou a presença de umidade e de compostos intermediários na superfície catalítica.



Na análise de FTIR do dióxido de titânio puro (Figura 41a), foi possível identificar a presença de quatro picos característicos, a saber: 3421,49 cm⁻¹; 1632,35 cm⁻¹; 661,52 cm⁻¹ e 505,50 cm⁻¹. Os picos em 3421,49 cm⁻¹ e 1632,35 cm⁻¹ se referem às vibrações de

estiramento e dobramento da ligação O—H da molécula de água presente na amostra na forma de umidade, respectivamente. Já os picos em 661,52 cm⁻¹ e 505,50 cm⁻¹, localizados na faixa de absorção 400-800 cm⁻¹, correspondem à vibração de estiramento da ligação Ti—O e também a vibração de estiramento das ligações Ti—O—Ti presentes na estrutura do TiO₂ (VOGEL *et al.*, 1989, DODOO-ARHIN *et al.*, 2018 e SALDANHA *et al.*, 2021).

Essas bandas de absorção verificadas para o dióxido de titânio puro também estão presentes no espectro de absorção das outras três amostras analisadas. Contudo, é importante destacar que, no caso dessas outras amostras, a banda de absorção entre 3200 e 3600 cm⁻¹ também pode estar associada à vibração de estiramento de ligações O—H de álcoois.

Além das bandas de absorção verificadas para o catalisador puro, outras apareceram nas amostras provenientes do processo de fotodegradação de tolueno (Figura 41b e Figura 41c) e etilbenzeno (Figura 41d).

No caso da fotodegradação de tolueno, foram evidenciados novos picos em 2962, 2917, 2851, 1388, 1258 e 1049 cm⁻¹ para o processo UVC/TiO₂ + UVC/O₃ (Figura 41b) e 2966, 2921, 2843, 1384, 1263, 1088 e 1029 cm⁻¹ para o processo UVC/O₃ + UVC/TiO₂ (Figura 41c). As bandas de absorção entre 2953-2972 cm⁻¹, 2916-2936 cm⁻¹, 2843-2863 cm⁻¹ presentes em ambos os espectros correspondem aos modos de vibração de estiramento de ligações C—H em alcanos, cicloalcanos ou grupos alquil, enquanto a banda de absorção entre 1385-1395 cm⁻¹ está relacionada a vibrações de dobramento de ligações C—H nessas mesmas classes de compostos (VOGEL et al., 1989). Já os picos em 1258 e 1049 cm⁻¹ ou 1263 e 1029 cm⁻¹ conjuntamente podem estar associados tanto a vibrações de estiramento de ligações C-O presentes em éters (bandas de absorção entre 1230-1270 cm⁻¹ e 1020-1075 cm⁻¹), quanto a vibrações de estiramento de ligações C—O (~1050 cm⁻¹) e vibrações de dobramento de ligações O-H (1260- 1350 cm⁻¹) de álcoois (VOGEL et al., 1989). Além de todos esses picos citados, para o processo de fotodegradação de tolueno por $UVC/O_3 + UVC/TiO_2$, nota-se a presença de um pico de absorção em 1088 cm⁻¹ correspondente a vibrações de estiramento de ligações C-O de éteres (VOGEL et al., 1989).

No caso da fotodegradação do etilbenzeno pelo processo $UVC/TiO_2 + UVC/O_3$ (Figura 41d), picos nas bandas de absorção relacionadas a modos de vibração de estiramento e dobramento de ligações C—H de alcanos, cicloalcanos ou grupos alquil (2966, 2917 e 2847 cm⁻¹) também foram verificados. Além desses picos, também se observa picos de absorção em 1413 e 1262 cm⁻¹, os quais em conjunto se referem a vibrações de estiramento de ligações C—O (1395-1440 cm⁻¹) e vibrações de dobramento de ligações O—H (1211-1320 cm⁻¹) presentes em ácidos (VOGEL *et al.*, 1989).

Esses resultados corroboram com os obtidos na análise de TGA/DTG, visto que indicam a presença de subprodutos adsorvidos na superfície do catalisador após os processos de fotodegradação de tolueno e etilbenzeno. Contudo, é importante destacar que, no caso dos processos de fotodegradação de tolueno e etilbenzeno por UVC/TiO₂ + UVC/O₃ e tolueno pelo processo UVC/O₃ + UVC/TiO₂, a presença desses subprodutos na superfície do catalisador não foi capaz de desativá-lo, conforme verificado nos testes de estabilidade do catalisador (Figura 37 e Figura 29). Isso indica que esses subprodutos provavelmente se referem a compostos orgânicos que apresentam um longo tempo de permanência na superfície catalítica antes de escaparem para a fase líquida, os quais devido à interrupção do processo permaneceram na superfície do catalisador.

5. CONCLUSÕES

Esse trabalho foi realizado com o propósito de estudar a degradação dos CAVs tolueno e etilbenzeno em fluxo contínuo pelos seguintes POAs: reator de leito de lama $(UVC/TiO_2 \text{ ou } UVC/ZnO)$, ozonização fotolítica (UVC/O_3) e associação desses processos $(UVC/O_3 + UVC/TiO_2, UVC/TiO_2 + UVC/O_3 \text{ ou } UVC/ZnO + UVC/O_3)$.

Para o reator de leito de lama UVC/TiO₂, observou-se que 100 mg/L de dióxido de titânio em suspensão é a melhor dosagem para degradação de tolueno dentre as condições testadas, condição na qual foi possível obter conversões de 32 e 66% para vazão fixa em 0,8 L/min e concentrações de tolueno de 100 e 25 ppmv, respectivamente. Também ficou evidente que o dióxido de titânio apresentou maior eficiência para degradar o tolueno e o etilbenzeno, se comparado com o óxido de zinco.

Para o processo de ozonização fotolítica, conversões muito próximas foram obtidas para o tolueno e o etilbenzeno independentemente das condições experimentais adotadas.

O teste de estabilidade do catalisador realizado para a degradação de tolueno na associação $UVC/O_3 + UVC/TiO_2$ não só evidenciou um efeito negativo no percentual de degradação, como também indicou a provável ocorrência de geração de radicais orgânicos na etapa de ozonização fotolítica e recombinação dos mesmos originando compostos mais complexos e estáveis fotoquimicamente.

Para o sistema UVC/TiO₂ + UVC/O₃ foi possível mineralizar totalmente o tolueno na concentração de 25 ppmv e alcançar 84,58% de conversão para esse mesmo composto na concentração de 100 ppmv utilizando 2% de ozônio e vazão de 0,8 L/min, enquanto para o etilbenzeno (100 ppmv) foi atingido um percentual de degradação de 84,17% na mesma condição operacional.

Além disso, para os sistemas $UVC/TiO_2 + UVC/O_3$ e $UVC/ZnO + UVC/O_3$ verificou-se um efeito sinérgico na degradação de tolueno e etilbenzeno, indicando o grande potencial de aplicação dos mesmos para degradação de compostos estáveis e persistentes.

Considerando que em processos que envolvem o uso de catalisadores é importante que esses se mantenham estáveis, nesse trabalho foram realizados testes de estabilidade para os sistemas UVC/TiO₂, UVC/O₃ + UVC/TiO₂ e UVC/TiO₂ + UVC/O₃, os quais

mostraram que não houve desativação catalítica, apesar de as análises de FTIR e TGA terem indicado a presença de subprodutos na superfície do catalisador.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Avaliar a degradação de outras classes de COVs e de misturas de COVs simulando uma corrente de efluente real;
- Avaliar outras condições operacionais a fim de melhorar a degradação de tolueno e etilbenzeno, por exemplo, diminuindo o diâmetro dos poros do borbulhador (aumento da área superficial das bolhas por meio da redução de seu diâmetro) e aumentando o volume do reator de leito de lama;
- Investigar os mecanismos de reação envolvidos na degradação de tolueno e etilbenzeno pelos processos propostos nesse trabalho;
- Determinar por meio de especiação química das fases gasosas e da superfície dos catalisadores os subprodutos formados nos processos aqui propostos;
- Desenvolver um modelo fenomenológico aplicável aos processos estudados nesse trabalho, considerando-se as diversas reações envolvidas;
- Investigar a influência da alteração do volume anular do reator de leito de lama na degradação de tolueno e etilbenzeno, bem como estudar diferentes configurações de reator visando melhorar a distribuição de luz no meio reacional (exemplo: usar lâmpadas de led);
- Investigar a influência do pH na eficiência de degradação de tolueno e etilbenzeno utilizando o dióxido de titânio ou o óxido de zinco como fotocatalisador.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBATE C, GIORGIANNI C, MUNAÒ F, BRECCIAROLI R, Neurotoxicity induced by exposure to toluene. *Int Arch Occup Environ Health*, v. 64, p. 389-392, 1993.
- ADÁN, C.; MAGNET, A.; FENOY, S.; PABLOS, C.; ÁGUILA, C. D.; MARUGÁN, J. Concomitant inactivation of Acanthamoeba spp. and Escherichia coli using suspended and immobilized TiO₂. *Water Research*, v. 144, p. 512-521, 2018.
- ADNEW, G. A.; MEUSINGER, C.; BORK, N.; GALLUS, M.; KYTE, M.; RODINS, V.; JOHNSON, M. S. Gas-phase advanced oxidation as an integrated air pollution control technique. *AIMS Environmental Science*, v. 3, n. 1, p. 141-158, 2016.
- AFSHARI, A.; SCHUCH, F.; MARPU, P. Estimation of the traffic related anthropogenic heat release using BTEX measurements e a case study in Abu Dhabi. *Urban Climate*, v. 24, p. 311-325, 2018.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for toluene. U.S. Public Health Service, U. S. Department of Health of Human Service, Atlanta, GA, 2000.
- AKACH, J.; OCHIENG, A. Monte Carlo simulation of the light distribution inan annular slurry bubble column photocatalyticreactor. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 129, p. 248-258, 2018.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p. 1929-1937, 2016.
- ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatálise heterogênea. 1996. Tese (Doutorado)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1996.
- ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Gas-Phase Destruction of VOCs Using TiO₂/UV and TiO₂/O₃/UV. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. v. 3, n. 2, p.182-187, 1998.
- ALBERICI, R. M., ZAMPRONIO, C. G., POPPI, R. J.; EBERLIN, M. N. Water solubilization of ethanol and BTEX from gasoline: on-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry. *Analyst.* v. 127, p. 230-234, 2002.
- ALBUQUERQUE, E. L. Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo. 2007. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.
- ALPER, E.; ÖZTÜRK, S. The effect of activated carbon loading on oxygen absorption into aqueous sodium sulphide solutions in a slurry reactor. *The Chemical Engineering Journal*. v. 32, n. 2, p. 127–130, 1986.
- ALPER, E.; WICHTENDAHL, B.; DECKWER, W.-D. Gas absorption mechanism in catalytic slurry reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 35, n. 1–2, p. 217–222, 1980.

- ANGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 522-539, 2013.
- ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C.; CAPPELLETTI, G.; NALDONI, A.; PIROLA, C. Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase: Relationship between Surface Species and Catalyst Features. *Environtal Science Technology*, v. 42, p. 6671–6676, 2008.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; SORIA, J. *Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis.* [s.l.] Elsevier B.V., 2019.
- AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; SBRIZIOLO, C.; SCHIAVELLO, M.; TURCO, M.L.T. Photocatalytic Degradation of Toluene in Polycrystalline TiO₂ in the Presence Tetradecyldimethylamino-oxide. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 1973-1978, 2000.
- BARI, M. A.; KINDZIERSKI, W. B.; SPINK D. Twelve-year trends in ambient concentrations of volatile organic compounds in a community of the Alberta Oil Sands Region, Canada. *Environment International*, v. 91, p. 40–50, 2016.
- BATTERMAN, S.; SU, F.C.; LI, S.; MUKHERJEE, B.; JIA, C. Personal Exposure to Mixtures of Volatile Organic Compounds: Modeling and Further Analysis of the RIOPA Data. *Resp Rep Health Eff Inst.*, v. 181, p. 3–63, 2014.
- BELTRAN A.; GRACIA L.; ANDRES J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p.417- 423, 2006.
- BELVER, C.; LÓPES-MUNOZ, M. J.; CORONADO, J. M.; SORIA, J. Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 497–509, 2003.
- BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatálise heterogênea. *Química Nova*, v. 39, n.7, p. 836-844, 2016.
- BOLDEN A. L.; KWIATKOWSKI, C. F.; COLBORN, T. New look at BTEX: Are ambient levels a problem?. *Environ Sci Technol.* v. 49, n. 9, p. 5261–5276, 2015.
- BOULAMANTI, A. K.; KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C. J. The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gasphase. *Atmospheric Environment*. v. 42, n. 34, p.7844-7850, 2008.
- BOULAMANTI, A. K; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photocatalytic degradation of C5–C7 alkanes in the gas–phase. *Atmospheric Environment 43*, v. 43, n. 20, p. 3168–3174, 2009.
- BRASIL. CONAMA. Resolução CONAMA nº 491/2018, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre qualidade do ar. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*,

Poder Executivo, Brasília, DF, 21 nov. 2018a. Seção 1, p. 155-156. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740. Acesso em: mar.2020.

- BRASIL. Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.
 Brasília, DF: *Diário Oficial da União*, 1981. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: abr. 2023.
- BUTHIYAPPAN, A.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 31, n. 3, p. 263–302, 2015.
- CHANG, M. C.; SHU, H. Y.; TSENG, T. H.; HSU, H. W. Supported Zinc Oxide Photocatalyst for Decolorization and Mineralization of Orange G Dye Wastewater under UV365 Irradiation. *International Journal of Photoenergy*, v. 2013, p. 1-12, 2013.
- CHENG, Z.W.; SUN, P. F.; JIANG, Y. F.; YU, J. M.; CHEN, J. M. Ozone-assisted UV254nm photodegradation of gaseous ethylbenzene and chlorobenzene: Effects of process parameters, degradation pathways, and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 1003-1010, 2013.
- BRIMBLECOMBE, P. Encyclopedia of Environmental Health: Air pollution episodes. Elsevier, Burlington, p. 39-45, 2011.
- CHEN, C. C.; HU, S. H.; FU, Y. P. Effects of surface hydroxyl group density on the photocatalytic activity of Fe3+-doped TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 632, p. 326-334, 2015.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). 2015. *Poluentes*. Disponível em: http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/>. Acesso em: 02 maio 2019.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). 1° Inventário de Emissão Antrópicas de Gases de Efeito Estufa (GEE) Diretos e Indiretos do Estado de São Paulo. 2011-São Paulo, CETESB, 2011.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo: 2018*. São Paulo, CETESB, 2019.
- CRUZ, L. P. S.; SANTOS, D. F.; SANTOS, I. F.; GOMES, I. V. S.; SANTOS, A. V. S.; SOUZA, K. S. P. P. Exploratory analysis of the atmospheric levels of BTEX, criteria air pollutants and meteorological parameters in a tropical urban area in Northeastern Brazil. *Microchemical Journal*, 152. p. 104265, 2020.
- DANCKWERTS, P. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial* and Engineering Chemystry, v. 43, n. 6, p. 1460–1467, 1951.
- DEHGHANI, M.; FAZLZADEH, M.; SOROOSHIAN, A.; TABATABAEE, H. R.; MIRI, M.; BAGHANI, A. N.; DELIKHOON, M.; MAHVI, A. H.; RASHIDI, A. Characteristics and health effects of BTEX in a hot spot for urban pollution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 155, p. 133-143, 2018.

- DODOO-ARHIN, D.; BUABENG, F. P.; MWABORA, J. M.; AMANIAMPONG, P. N.; AGBE, H.; NYANKSON, E.; OBADA, D. O.; ASIEDU, N. Y. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. *Heliyon*, v. 4, 2018.
- DWORSCHAK, D.; BRUNNHOFER, C.; VALTINER, M. Photocorrosion of ZnO single crystals during electrochemical water splitting. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 12, p. 51530-51536.
- EINAGA, H; FUTAMURAI, S; IBUSUK, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 38, n. 3, p.215-225, 2002.
- EINAGA, H.; MOCHIDUKI, K.; TERAOKA, Y.; Photocatalytic oxidation processes for toluene oxidation over TiO₂ catalysts. *Catalysts*, v. 3, p. 219-231, 2013.
- ESTADOS UNIDOS. U.S. Environmental Protection Agency. *National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)*. 2017. Dispnonível em: https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table. Acesso em: mar.2020.
- ESTADOS UNIDOS. U.S. Environmental Protection Agency. *Initial List of Hazardous Air Pollutants with Modifications*. 1990. Disponível em: https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutantsmodifications. Acesso em: jan. 2019.
- EUROPA. European Parliament; Council of the European Union. Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa. Edição em Português. *Jornal Oficial da União Europeia*, L 152, 16.06.2008, p.1-44. Disponível em: http://eur-lex.europa.eu/legal-

content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=PT>.Acesso em: mar.2020.

- EU, S.; HAYASHI, S.; URNEYAMA, T.; MATANO, Y.; IMAHORI, H. Quinoxalinefused porphyrins for dye-sensitized solar cells. *Journal Physical Chemistry C*, v. 112, p. 4396-4405, 2008.
- EVUTI A. M. Synopsis on Biogenic and Anthropogenic Volatile Organic Compounds Emissions: Hazards and Control. *International Journal of Engineering Sciences*, v. 2, n. 5, p. 145–153, 2013.
- FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- FILHO, B. M. C; SILVA, G. V.; BOAVENTURA, R. A R. DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Ozonation and ozone-enhanced photocatalysis for VOC removal from air streams: Process optimization, synergy and mechanism assessment. *Science of the Total Environment*, v. 687, p.1357–1368, 2019.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N., JR. Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications. San Diego, CA: Academic, 2000.
- FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4th ed. LTC, 2009, 853p.

- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 159, n. 2, p. 130-143, 2010.
- FRANCO, M.; CHAIREZ, I.; POZNYAK, T.; POZNYAK, A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *Journal of Environmental Management*, v.95, p.S55–S60, 2012.
- FUJIMOTO, T. M. Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd. 2014. 102 p. Dissertação (Mestrado) -Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2014.
- FUJIMOTO, T. M.; PONCZEK, M.; ROCHETTO, U. L.; LANDERS, R.; TOMAZ, E. Photocatalytic oxidation of selected gas-phase VOCs using UV light, TiO₂, and TiO₂/Pd. *Environmental Science And Pollution Research*, v. 24, n. 7, p.6390-6396, 2017.
- FUJIMOTO, T. M. Processo de degradação de compostos orgânicos voláteis e sistema de reatores em fase gasosa e fase líquida. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201807020, título: Processo de degradação de compostos orgânicos voláteis e sistema de reatores em fase gasosa e fase líquida, Instituição de registro: INPI Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 01/10/2018.
- GABARDO FILHO, H. *Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 156 p. Dissertação (Mestrado).
- GALLEGO, E.; ROCA, F.; PERALES, J.; SANCHEZ, G.; ESPLUGAS, P. Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD-GC/MS. *Waste Management*, v. 32, n. 12, p. 2469-2481, 2012.
- GAUR, M.; SINGH, R..; SHUKLA, A. Volatile organic compounds in India: concentration and sources. *Journal of Civil & Environmental Engineering*, v. 6, n. 5 2016.
- GODOI, R. H.; GODOI, A. F.; GONÇALVES-JUNIOR, S. J.; PARALOVO, S. L.; BORILLO, G. C.; GONÇALVES, G. B. C.; ARANTES, M. G.; CHARELLO, R. C.; ROSÁRIO-FILHO, N. A.; GRASSI, M. T.; YAMAMOTO, C. I.; POTGIETER-VERMAAK, S.; ROTONDO, G. G.; DE WAEL, K.; VAN, G. R. Healthy environmentindoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry. *Science of Total Environment.*; v. 463–46, p. 639–646, 2013.
- HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the Amarican Institute of Chemical Engineers*, v. 31, p. 365–389, 1935.
- HUANG, H.; YE, D. Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, p. 535–541, 2009.

- HUNTER, P.; OYAMA, S. T. Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies. 1 ed. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 2000, 279 p. ISBN 978-0-471-33369-2.
- JANUS, M. Application of titanium dioxide. Croatia: InTech, 2017. 230p.
- JEON, J. H.; KIM, S. D.; LIM, T. H.; LEE, D. H. Degradation of trichloroethylene by photocatalysis in an internally circulating slurry bubble column reactor. *Chemosphere*, v. 60, n. 8, p. 1162-1168, 2005.
- KALAN, R. E.; YAPARATNE, S.; AMIRBAHMAN, A.; TRIPP, C. P. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 187, p. 249–258, 2016.
- KAMAL, M.S.; RAZZAK, S.A.; HOSSAIN, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) A review. *Atmospheric Environment*, v. 140, p. 117-134, 2016.
- KANDIEL, T. A.; ROBBEN, L.; ALKAIM, F. A.; BAHNEMANN, D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activitiest. *Photochemical e Photobiological Sciences, Hannover*, v. 12, p. 602-609, 2013.
- KELLER, A. P. Trace Constituents in Landfill Gas. Task Report on Inventory and Assessment of Cleaning Technologies. Final Report. May 1984-February 198, 1988.
- KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind*, v. 13, p. 527–545, 2000.
- KHAKI, M. R. D.; SHAFEEYAN, M. S.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 198, p. 78–94, 2017.
- KUSHALKAR, K. B. Particle-liquid mass transfer in a bubble column with a draft tube. *Chemical Engineering Science*. v. 49, n. 1, p. 139-144, 1994.
- LAKHDISSI, E. M.; FALLAHI, A.; GUY, C.; CHAOUKI, J. Effect of solid particles on the volumetric gas liquid mass transfer coefficient in slurry bubble column reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 227, 2020.
- LAOHAPRAPANON, S.; MATAHUM, J.; TAYO, L.; YOU, S. J. Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 49, p. 136-141, 2015.
- LE, A. T.; SAMSUDDIN, N. S. B.; CHIAM, S. L.; PUNG, S. Y. Synergistic effect of Ph solution and photocorrosin of ZnO particles on the photocatalytic degradation of Rhodamine B. Bulletin of Materials Science, v. 44, n. 5, 2021.
- LEE, S. C.; CHIU, M. Y.; HO, K. F.; ZOU, S. C.; WANG, X. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, v. 48: p. 375–382, 2002.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed. São Paulo: BLUCHER, 2000, 563 p.
- LEWIS, W.; WHITMAN, W. Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemystry*, v. 16, n. 12, p. 1215–1220, 1924.

- LIN, L.; CHAI, Y.; ZHAO, B.; WEI, W.; HE, D.; HE, B.; TANG, Q. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 14–25, 2013.
- LIU, G.; JI, J.; HUANG, H.; XIE, R.; FENG, Q.; SHU, Y.; ZHAN, Y.; FANG, R.; HE, M.; LIU, S.; YE, X.; LEUNG, D. Y. C. UV/H2O2: An efficient aqueous advanced oxidation process for VOCs removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 324, p. 44-50, 2017.
- LIU, A.; HONG, N.; ZHU, P.; GUAN, Y. Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment. *Science of The Total Environment*, v. 619-620, p. 938-945, 2018.
- LOLLAR, B. S. Environmental Geochemistry Treatise on Geochemistry, vol. 9. Amsterdam, *Elsevier*, 2005. 630p.
- LOW, L. K.; MEEKS, J. R.; MACKERER, C. R. Health effects of the alkylbenzenes: toluene. *Toxicology and industrial health*, v. 4, p. 4-75, 1988.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 3669-3698, 2011.
- MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental.* v. 203, p.247-269, 2017.
- MARCHIORI, L. A. Estudo da influência da concentração de ozônio sobre a conversão de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatálise em fase gasosa com TiO₂ e luz UV. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2017.
- MARCHIORI, L. A. DOUBEK, Ú. L. R.; RIBEIRO, B. M. B.; FUJIMOTO, T. M.; TOMAZ, E. Photodegradation of cyclohexane and toluene using TiO₂/UV/O₃ in gas phase. *Environmental Science And Pollution Research*, v. 26, n. 5, p. 4234-4241, 2018.
- MARTINS, D. O. Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos. Salvador: Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2004, 162 p. Dissertação (Mestrado).
- MARTINS P. C.; VALENTE, J.; PAPOILA, A. L.; CAIRES, I.; ARAÚJO-MARTINS, J.; MATA, P.; LOPES, M.; TORRES, S.; ROSADO-PINTO, J.; BORREGO, C.; ANNESI-MAESANO, I.; NEUPARTH, N. Airways changes related to air pollution exposure in wheezing children. *EurRespir J.*, v. 39, p. 246–53, 2012.
- MARTINS, N. C. T.; ÂNGELO, J.; GIRÃO, A. V.; TRINDADE, T.; ANDRADE, L.; MENDES, A. N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improvedphotocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, v. 193, p. 67-74, 2016.

- MIARALIPOUR, S.; FRIEDMANN, D.; SCOTT, J.; AMAL, R. TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 341, p.404-423, 2018.
- MITRA, S., ROY, P. BTEX: A serious ground-water contaminant. *Research Journal of Environmental Science*. v. 5, n. 5, p. 394-398, 2011.
- MONOD, A.; SIVE, B. C.; AVINO, P.; CHEN, T.; BLAKE, D. R.; ROWLAND, F. S. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 135-149, 2001.
- MONTERO-MONTOYA, R.; LOPEZ-VARGAS, R.; ARELLANO-AGUILAR, O. Volatile organic compounds in air: sources, distribution, exposure and associated illnesses in children. *Annals of Global Health*, v. 84, p. 225–238, p. 1-7, 2018.
- MOULIS, F.; KRÝSA, J. Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO₂ layer in a closed-loop reactor. *Catalysis Today*, v. 209, p. 153-158, 2013.
- MYCOCK, J. C.; MCKENNA, J. D.; THEODORE, L. Handbook of air pollution control engineering and technology. 1 ed. USA: CRC Press Inc., 1995, 416 p. ISBN 9781566701068.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p.169-189, 2012.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 471-477, 1996.
- NYAMUKAMBA, P.; OKOH, O.; MUNGONDORI, H. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. In: Titanium Dioxide-Materials for a Sustainable Environment. IntechOpen, 2018.
- PARMAR, G. R.; RAO, N. N. Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 39, n.1, p. 41-78, 2008.
- PASSANT, N. R., Source Inventories and Control Strategies for VOCs; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. *Issues in Environ. Sci. Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 04, p. 51-64, 1995.
- PENGYI, Z.; FUYAN, L.; GANG, Y.; QING, C.; WANPENG, Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, v. 156, n. 1-3, p.189-194, 2003.
- PEREZ, D. D. S.; CASTELLAN, A.; GRELIER, S.; TERRONES, M. G. H.; MACHADO, A. E. H.; RUGGIERO, R.; VILARINHO, A. L. Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 115, n. 1, p. 73–80, 1998.

- PHUC, N .H.; KIM OANH, N.T. Determining factors for levels of volatile organic compounds measured in different microenvironments of a heavy traffic urban area. *Science of The Total Environment.*, v. 627, p. 290-303, 2018.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2016.
- PONKZEC, M. Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa através da fotocatálise com luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt. 2014. 133 p. Dissertação (Mestrado) -Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2014.
- RAJA, P. M. V.; BARRON, A. R. *Physical methods in chemistry and nano science: BET Surface Area Analysis of Nanoparticles.* Chemistry LibreTexts, 2021, 693 p.
- RAN, J.; QIU, H.; SUN, S.; TIAN, L. Short-term effects of ambient benzene and TEX (toluene, ethylbenzene, and xylene combined) on cardiorespiratory mortality in Hong Kong. *Environ. Int.* v. 117, p. 91-98, 2018.
- RIBEIRO, B. M. B.; PINTO, J. F.; SUPPINO, R. S.; MARÇOLA,L.; LANDERS, R.; TOMAZ, E. Catalytic oxidation at pilot-scale: Efficient degradation of volatile organic compounds in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, v. 365, p. 581-589, 2019.
- RIBEIRO, B. M. B.; FUJIMOTO, T. M.; BRICIO, B. G. M.; DOUBEK, U. R. L.; TOMAZ, E. Gas-phase aromatic compounds degradation by a partially TiO₂ coated photoreactor assisted with ozone. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 135, p. 265-272, 2020.
- ROCHETTO, U. L. Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatálise heterogênea com TiO₂/UV. 2012. 127 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.
- ROCHETTO, U. L. Influência de parâmetros de projeto em reatores fotocatalíticos para tratamento de compostos orgânicos voláteis. 2018. 157 p. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2018.
- ROCHETTO, U. L.; TOMAZ, E. Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide/ultraviolet light. *Journal Of The Air & Waste Management Association*, v. 65, n. 7, p.810-817, 2015.
- ROCHETTO, U. L.; TOMAZ, E. Componente fotocatalítico. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160310520, título: *Componente fotocatalítico*, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 22/12/2016.
- SALDANHA, L. A. S.; SANTOS, N. T. G.; TOMAZ, E. Photocatalytic ethylbenzene degradation associated with ozone (TiO₂/UV/O₃) under different percentages of catalytic coating area: Evaluation of process parameters. *Separation and Purification Technology*, v. 263, p. 118344, 2021.

- SARAVANAN, R.; GUPTA, V.K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *Journal of Molecular Liquids*, v. 181, p. 133–141, 2013.
- SCANLON, D. O.; DUNNILL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S. A.; LOGSDAIL, A. J.; WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A.; POWELL, M. J.; PALGRAVE, R. G.; PARKIN, I. P.; WATSON, G. W.; KEAL, T. W.; SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013.
- SCHIAVELLO, M. *Heterogeneous photocatalysis*. Primeira e ed. Chichester/UK: Wiley, 1997.
- SEKIGUCHI, K; MORINAGA, W; SAKAMOTO, K; TAMURA, H; YASUI, F; MEHRJOUEI, M; MULLER, S; MOLLER, D. Degradation of VOC gases in liquid phase by photocatalysis at the bubble interface. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, p. 190-197, 2010.
- SERRANO-TRESPALACIOS, P.; RYAN, L.; SPENGLER, J. D. Ambient, indoor and personal exposure relationships of volatile organic compounds in Mexico City Metropolitan Area. *J Exposure Anal Environ Epidem*. 2004; v. 14: S118–S132, 2004.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 389, n.1-2, p. 1-8, 2010.
- SHAYEGAN, Z.; LEE, C-S; HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 2408-2439, 2018.
- SHAYEGAN, Z.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups. *Chemical Engineering Journal*, v. 357, p. 533–546, 2019.
- SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 178-182, 2008.
- SILVEIRA, A. E. C. Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO₂ para degradação de compostos orgânicos voláteis. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- SLEIMAN, M.; CONCHON, P.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. M. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, p. 159-165, 2009.
- SUBRAMANIAN, A.; WANG, S. W. Effect of hydroxyl group attachment on TiO₂ films for dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 20, p. 7833-7838, 2012.

- TAN, L. L.; WONG, V. L.; PHANG, S. J. Recent advances on TiO₂ photocatalysis for wastewater degradation: fundamentals commercial TiO₂ materials, and photocatalytic reactors. *Handbook of Nanotechnology Applications*, p. 25-65, 2021.
- TOKUMURA, M.; NAKAJIMA, R.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas–liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, v. 73, n. 5, p. 768-775, 2008.
- ULBRECHT, J. J.; KAWASE, Y.; AUYEUNG, K. F. More on mixing of viscous liquids in bubble columns. *Chemical Engineering Communications*, v. 35, n. 1-6, p. 175-191, 1985.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Technical Overview* of Volatile Organic Compounds. Disponível em: https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-

compounds#:~:text=Volatile%20organic%20compounds%20(VOC)%20means,having %20negligible%20photochemical%20reactivity2. Accessed: Abr 2023.

- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Air Emissions Inventories. Disponível em: https://www3.epa.gov/cgibin/broker?polchoice=VOC&_debug=0&_service=data&_program=dataprog.national_ 1.sas. Accessed: March 2020.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National emissions inventory, version 1 technical support document. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/nei2014v1_tsd. pdf. Accessed Jan 2020.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Ethylbenzene*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- VERMA, A.; PRAKASH, N.T.; TOOR, A.P. An efficient TiO₂ coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: durability studies. *Chemosphere*, v. 109, p. 7–13, 2014.
- VISAN, A.; OMMEN, J. R. V.; KREUTZER, M. T.; LAMMERTINK, R. G. H. Photocatalytic Reactor Design: Guidelines for Kinetic Investigation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, p. 5349-5357, 2019.
- VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S.; VOGEL, A. I. Vogel's Textbook of practical organic chemistry, London, Longman Scientific & Technical, 1371p, 1989.
- WANG, S.; ZHANG, L.; LONG, C.; LI, A. Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 428, p. 185–190, 2014.
- WANG, L. K.; PEREIRA, N. C.; HUNG, Y. T. Advanced Air and Noise Pollution Control (Handbook of Environmental Engineering). New Jersey, USA: Humana Press, v.2, 2005, 526 p. ISBN 978-1-59259-779-6 (e-book).

- WHO. World Health Organization. WHO Air Quality Guidelines Global Update 2005. Report on a working group meeting, Bonn/Germany, 18-20 october 2005, 2005. Disponível em: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0008/147851/E87950.pdf>. Acesso em: jan.2020.
- WHO. World Health Organization. Air quality guidelines for Europe. Second edition -WHO regional publications. European series, n. 91. 2000. Disponível em: < http://www.euro.who.int/en/publications/ abstracts/air-quality-guidelines-for-europe>. Acesso em: jan. 2019.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Air pollution*. 2018. Disponível em: < https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1>. Acesso em: 19 maio 2022.
- YAMAMOTO, Y.; KAWARAYA, M.; SEGAWA, H.; UCHIDA, S.; KANO, J.; SAITO, F.; TSUJIMOTO, K.; SAITO, T.; ITO, S. 10% Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Using P25 TiO₂ Nanocrystalline Electrode Prepared by a Bead-milling Method. *Chemistry. Letters*, v. 40, p.1220-1222, 2011.
- YANG, C.; MIAO, G.; PI, Y.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Z.; XIAO, J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/ catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 370, p. 1128–1153, 2019.
- YE, H.; LIU, Y.; CHEN, S.; WANG, H.; LIU, Z.; WU, Z. Synergetic effect between nonthermal plasma and photocatalytic oxidation on the degradation of gas-phase toluene: Role of ozone. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 40, n. 5, p. 631-637, 2019.
- YURDAKUL, S.; CIVAN, M.; TUNCEL, G. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research*, v. 120-121, p. 298-311, 2013.
- ZHANG, Y.; MO, J.; LI, Y.; SUNDELL, J.; WARGOCKI, P.; ZHANG, J.; LITTLE, J. C.; CORSI, R.; DENG, Q.; LEUNG, M. H. K.; FANG, L.; CHEN, W.; LI, J.; SUN, Y. Can commonly-used fan-driven air cleaning technologies improve indoor air quality? A literature review, *Atmospheric Environment*, v. 45, n. 26, p. 4329-4343, 2011.
- ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*, v. 38, n. 5, p. 645-654, 2003.
- ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C-S.; LAKDAWALA, N. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: Systematic experimental evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 130-138, 2013.
- ZHOU, J.; YOU, Y.; BAI, Z.; HU, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, N. Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China. *Science* of the Total Environment, v. 409, p. 452-459, 2011.
- ZHUO-WEI, C.; PENG-FEI, S.; YI-FENG, J.; JIAN-MING, Y.; JIAN-MENG, C. Ozoneassisted UV254 nm photodegradation of gaseous ethylbenzene and chlorobenzene: Effects of process parameters, degradation pathways, and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 1003-1010, 2013.