

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Yenny Nataly López Bustos

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TOLUENO GASOSO
EM REATOR ANULAR DE FLUXO CONTÍNUO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. nat.
Humberto Jorge José

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de
Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis/SC
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bustos, Yenny Nataly López

Degradação Fotocatalítica de Tolueno Gasoso em Reator Anular de Fluxo Contínuo / Yenny Nataly López Bustos ; orientador, Humberto Jorge José, coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira – Florianópolis, SC, 2015

107 p.

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Tolueno. 4. Desativação do TiO_2 . I. José, Humberto Jorge. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Yenny Nataly López Bustos

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TOLUENO GASOSO
EM REATOR ANULAR DE FLUXO CONTÍNUO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração *Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 26 de novembro de 2015.

Prof. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior

Prof. Dr. Marcelo Lanza

*A mis padres Nievitas y Leo por ser mi
apoyo y ejemplo a seguir.
A mis hermanos por sus enseñanzas y
por incentivar cada uno de mis
proyectos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Humberto, pela orientação, pela oportunidade que me deu de fazer parte da equipe do LEMA e por proporcionar os elementos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha coorientadora, Professora Regina, pelos conhecimentos e conselhos transmitidos, os quais foram importantes para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aos seus professores e funcionários.

À todos os colegas do laboratório LEMA, pela companhia, amizade, por escutar meus dramas e também pelas risadas. Em especial agradeço à Diniara, Tatiana, Mariana, Michele, Luciane, Maria, Rosa Camilla, Andrei, Valdemar e José.

Ao Andrei por sua ajuda e disposição na realização dos experimentos.

Aos professores da banca de defesa pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises MEV.

Aos professores e colegas da Universidad Nacional de Colombia, que fizeram parte da minha formação acadêmica e pessoal.

À vida, pelas experiências, pela oportunidade de conhecer este país, a sua cultura e a sua gente, e pelas pessoas maravilhosas que encontrei.

À minha família que sempre me apoia e me incentiva mesmo distante.

Ao meu Ben-jamin, pelo apoio, incentivo, paciência e ajuda incondicional.

Aos meus queridos amigos Fran, Taise, Laura, Veronica, Ángela, Sebastian, Julian, Vladimir, Fernando, Fabrizio, Joaquín e Andy, por seus cuidados, alegrias, experiências e conselhos.

À todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho.

"Cada fracasso ensina ao homem algo que necessitava aprender."

(Charles Dickens, 1957)

RESUMO

A degradação fotocatalítica do tolueno gasoso foi estudada em um reator anular de fluxo contínuo usando como catalisador dióxido de titânio imobilizado em uma manta de fibra de vidro. A mistura reagente de entrada consistiu de ar contendo vapores de tolueno e de água. Foram avaliadas as influências do tempo de residência e da presença de vapor de água na eficiência de degradação de tolueno, na desativação do TiO_2 e na formação de intermediários da reação. O principal produto gasoso da degradação detectado foi CO_2 , mas também foram encontrados intermediários, por meio de GC/MS, tanto na fase gasosa como adsorvidos na superfície do TiO_2 , responsáveis pela sua desativação. A atividade do fotocatalisador desativado foi recuperada após um tratamento de regeneração.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Tolueno. Desativação do TiO_2 .

ABSTRACT

The photocatalytic oxidation study of toluene in air was studied in annular continuous reactor using titanium dioxide supported by a fiberglass mat as catalyst. The inlet reagent mixture consists of air containing vapors of toluene and water. The influence of the residence time and the presence of water vapor in the toluene degradation efficiency, in the TiO₂ deactivation and in the formation of reaction intermediates were evaluated. The main gaseous product of degradation detected was CO₂, but intermediates were also found by GC/MS, either as in gas phase or adsorbed on the TiO₂ surface, for which they were responsible for its deactivation. The activity of deactivated photocatalyst was recovered with a regeneration treatment.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Toluene. TiO₂ deactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes de poluentes em recintos fechados.	23
Figura 2. Campos de aplicação da Fotocatálise (em verde ambientais, em laranja energéticas).....	32
Figura 3. Etapas de uma reação catalítica heterogênea (Gás/Sólido)....	34
Figura 4. Espectro eletromagnético indicando a porção ultravioleta da radiação eletromagnética.....	37
Figura 5. Mecanismo da OFC-UV de COVs em uma partícula de TiO ₂	38
Figura 6. Efeito do vapor de água na produção de subprodutos.....	49
Figura 7. Disposição do fotocatalisador dentro do reator, a) seção transversal do reator anular; b) reator empacotado.	55
Figura 8. Montagem Experimental.....	58
Figura 9. Imagens da análise de MEV da manta de vidro original (a) ,(b) e da manta impregnada com TiO ₂ (c), (d) e (e).....	70
Figura 10. Curva de calibração do GC/MS região linear para a análise quantitativa do tolueno gasoso.	71
Figura 11. Curva de calibração do GC/TCD-FID região linear para análise quantitativa de CO ₂	72
Figura 12. Mudanças na concentração de tolueno dos brancos como função de tempo ($\tau=3,7$ min, 0% UR e $C_e=555\pm 18$ ppmv).....	74
Figura 13. Padrão de concentração de tolueno e CO ₂ medidos em um experimento típico. (Condições experimentais: $\tau=7,2$ min, UR=49 \pm 1%).	76
Figura 14. Perfis de temperatura e umidade relativa medidos em um experimento típico.....	76
Figura 15. Concentração de tolueno na saída do reator em função do tempo em diferentes tempos de residência e umidades durante a etapa de adsorção.....	78

Figura 16. Conversão de tolueno em função do tempo de irradiação em mistura gasosa seca e úmida com τ de (a) 7,1min, (b) 3,7min e (c) 2,4 min.	80
Figura 17. Evolução do CO ₂ por mol de tolueno de entrada em função do tempo de irradiação. Para mistura gasosa seca e úmida sob τ de (a) 7,1min, (b) 3,7min e (c) 2,4 min.	83
Figura 18. Comparação da eficiência da degradação fotocatalítica do tolueno sob vários tempos de residência e umidades relativas do gás. .	85
Figura 19. Análise termogravimétrica do TiO ₂ desativado em atmosfera de Nitrogênio.	89
Figura 20. Análise termogravimétrica do TiO ₂ desativado em atmosfera de Ar.	89
Figura 21. Estrutura molecular dos intermediários detectados neste estudo.	93
Figura 22. Comparação visual da regeneração do fotocatalisador.	94
Figura 23. Comparação da conversão de tolueno no experimento de regeneração fotocatalítica do catalisador.	95
Figura 24. Comparação da produção de CO ₂ no experimento de regeneração fotocatalítica do catalisador	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do tolueno.	30
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio conforme a ficha técnica de Evonik Industries.	55
Tabela 3. Constantes de Antoine (P em bar e T em Kelvin). *	60
Tabela 4. Condições cromatográficas para análise do tolueno no GC/MS.	64
Tabela 5. Condições cromatográficas para análise dos intermediários no GC/MS.	64
Tabela 6. Condições cromatográficas para análise do CO ₂ no GC/TCD-FID.	65
Tabela 7. Condições cromatográficas para análise dos intermediários adsorvidos com GC/MS.	68
Tabela 8. Propriedades das curvas de calibração.	71
Tabela 9. Intermediários detectados por GC/MS na fase gás.	87
Tabela 10. Compostos adsorvidos nos fotocatalisadores desativados e detectados por GC/MS.	91
Tabela 11. Análise qualitativa da corrente gasosa na saída do reator. ..	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A, B e C$	Constantes de Antoine
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
$Ce_{tolueno}$	Concentração de tolueno na entrada do reator em ppmv
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
Cs_{CO2}	Concentração de dióxido de carbono na saída do reator em ppmv
$Cs_{tolueno}$	Concentração de tolueno na saída do reator em ppmv
DTA	Análise Térmica Diferencial
e^-	Elétron
E	Energia
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
GC/MS	Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas
GC/TCD-FID	Cromatógrafo gasoso com detectores de condutividade térmica e de ionização de chama
H	Constante de Planck
h^+	Lacuna positiva
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
m/z	Razão massa/carga
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
•OH	Radical hidroxila
•OOH	Radical hidroperóxil

$O_2\cdot^-$	Radical superóxido
OFC	Oxidação fotocatalítica
OFC-UV	Oxidação fotocatalítica com luz ultravioleta
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppbv	Partes por bilhão em volume
ppmv	Partes por milhão em volume
Pv	Pressão de saturação de vapor
Q	Vazão volumétrica ($mLN\cdot min^{-1}$)
QAI	Qualidade do Ar de Interiores
R_{CO_2}	Rendimento de CO_2
SBS	Sick Building Syndrome
S_{CO_2}	Seletividade de CO_2
TGA	Análise Termogravimétrica
TiO_2	Dióxido de titânio
TR	Tempo de retenção (min)
TWA	Limite médio ponderado no tempo
UR	Umidade Relativa
UV	Ultravioleta
V	Volume útil do reator (mL)
WHO	World Health Organization
X	Conversão de tolueno
y	Concentrações molares
λ	Comprimento de onda
v	Frequência de onda
τ	Tempo de residência

SUMÁRIO

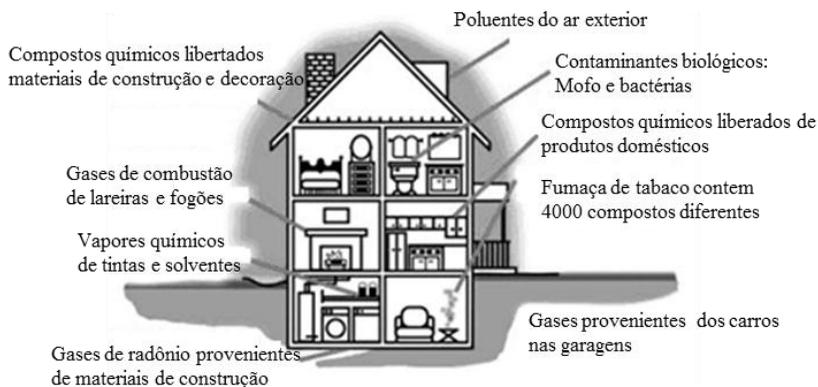
1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 QUALIDADE DO AR DE INTERIORES (QAI)	27
3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	28
3.2.1 Tolueno	29
3.2.2 Técnicas de remoção dos COVs.....	30
3.3 OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	32
3.3.1 Mecanismos das reações fotocatalíticas heterogêneas.....	33
3.3.1.1 Transferência de massa	33
3.3.1.2 Excitação eletrônica e reação fotoquímica	35
3.3.2 Mecanismo da oxidação fotocatalítica com luz UV de COVs com TiO ₂	37
3.4 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	40
3.4.1 Comprimento de onda e intensidade da fonte de luz	41
3.4.2 Concentração do poluente	42
3.4.3 Umidade	43
3.4.4 Quantidade de catalisador	44
3.4.5 Vazão e tempo de residência	45
3.4.6 Temperatura	46
3.4.7 Oxigênio	46
3.5 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR E INTERMEDIÁRIOS GERADOS NA OFC.....	47
3.6 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR.....	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 REAGENTES	53
4.2 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	53
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	54
4.3.1 Análise morfológica	55
4.3.2 Análise termogravimétrica	56
4.4 MONTAGEM EXPERIMENTAL	56
4.5 OPERAÇÃO EXPERIMENTAL	59

4.6	PROCOLO DO EXPERIMENTO	60
4.6.1	Aquecimento do reator	61
4.6.2	Estabilização da corrente de entrada.....	61
4.6.3	Adsorção.....	61
4.6.4	Reação	62
4.7	MEDIÇÕES DE EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO.....	62
4.8	ANÁLISE DOS GASES	63
4.8.1	Coleta das amostras	63
4.8.2	Análise.....	63
4.9	EXPERIMENTOS COM BRANCOS	66
4.10	EXTRAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS	67
4.11	REGENERAÇÃO DO FOTOCATALISADOR DESATIVADO ..	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	69
5.2	CURVAS DE CALIBRAÇÃO do GC/MS e GC/TCD-FID.....	70
5.3	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TOLUENO.....	72
5.3.1	Considerações gerais	72
5.3.2	Avaliação do efeito da fotólise na degradação do tolueno.....	73
5.4	ETAPAS DOS EXPERIMENTOS	74
5.4.1	Etapa de adsorção	77
5.4.2	Etapa de reação	79
5.4.2.1	<i>Avaliação do efeito do tempo de residência do ar poluído na degradação fotocatalítica do tolueno.....</i>	<i>79</i>
5.4.2.2	<i>Avaliação do efeito da umidade relativa do ar poluído na degradação fotocatalítica do tolueno.....</i>	<i>81</i>
5.4.2.3	<i>Avaliação da mineralização total do tolueno</i>	<i>82</i>
5.5	DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR E INTERMEDIÁRIOS GERADOS NA OFC	85
5.5.1	Intermediários encontrados na fase gás	86
5.5.2	Intermediários adsorvidos no fotocatalisador	88
5.6	REGENERAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	93
6	CONCLUSÕES.....	99
	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

Vivemos em média 90% de nosso tempo dentro de recintos fechados, como casas, locais de trabalho, carros, etc. Porém, isso não nos salva da exposição ao ar poluído. Poucas pessoas sabem, mas tem-se encontrado no ar de ambientes interiores duas a cinco vezes mais poluição do que no ar exterior (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015; VILDOZO et al., 2011). A maior parte da poluição do ar de interiores não vem do ar exterior, mas é gerada dentro do recinto. Algumas fontes de poluição do ar de interiores são representadas na Figura 1.

Figura 1. Fontes de poluentes em recintos fechados.



Fonte: Modificado de (ZHANG, 2013).

Entre os poluentes encontrados no ar de interiores estão: os compostos orgânicos voláteis (COVs), CO_2 , CO , NO_x , SO_2 micro-organismos e material particulado. Cada vez são utilizados mais produtos que liberam COVs, entre eles materiais de construção, móveis e produtos de limpeza. As concentrações de poluentes dentro de prédios, mesmo baixas, expõem continuamente as pessoas a compostos, que a longo prazo afetam negativamente a saúde e o conforto.

A poluição do ar e seus impactos sobre o meio ambiente e a saúde dos homens se tornaram uma questão de grande interesse público, impulsionando a busca de novas técnicas e pesquisas para o tratamento e o controle eficiente das emissões.

A oxidação fotocatalítica (OFC) representa uma nova geração de tecnologias para purificação do ar. Em pesquisas recentes, alguns autores afirmam que a OFC é uma solução promissora para purificar atmosferas contaminadas, pois não tem limitações de temperatura e pressão, e além disso, para o processo de oxidação completo dos COVs gera como produtos CO_2 e água que são compostos não tóxicos.

A maioria de estudos encontrados a respeito da OFC de COVs se enfoca sobre a influência da concentração inicial de tolueno, da umidade relativa e da irradiação na remoção do tolueno. Alguns grupos de pesquisa têm encontrado recentemente que a OFC do tolueno não é tão completa como se tinha descrito que era. O processo de oxidação incompleto gera compostos intermediários que além de ser indesejados, desativam os catalisadores (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; GUO et al., 2008; LARSON; FALCONER, 1997; MARCÌ et al., 2003; MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998; MO; ZHANG; XU, 2013).

Os estudos publicados têm aumentado o conhecimento da OFC de poluentes gasosos, mas ainda é uma tecnologia que tem muitas coisas a serem exploradas.

Alguns dos desafios que se devem continuar estudando incluem: a caracterização e avaliação da toxicidade dos intermediários gerados, os mecanismos de reação em função das condições de operação (concentrações de poluentes, umidade relativa, vazão dos efluentes, etc.), os tempos de vida útil dos catalisadores, entre outros. Tanto os poluentes gasosos como os efluentes líquidos têm características particulares dependendo de sua origem, assim torna-se difícil generalizar as condições de operação dos purificadores baseados em OFC. A OFC é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes, mas enquanto esta tecnologia não está totalmente desenvolvida, torna-se importante estudar individualmente as condições de operação que otimizam a purificação para cada caso.

Com base nisto, a proposta deste trabalho foi estudar a degradação fotocatalítica do tolueno, que é um composto representativo dos COVs, em um reator anular de fluxo contínuo em presença de um fotocatalisador de TiO_2 .

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar o processo de degradação de tolueno gasoso por meio de fotocatalise heterogênea em um reator anular de fluxo contínuo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e montar o esquema experimental de um foto-reator de fluxo contínuo em laboratório;
- Caracterizar morfologicamente o fotocatalisador utilizado e encontrar uma disposição efetiva no reator;
- Desenvolver uma metodologia adequada para determinação da concentração do tolueno com o GC/MS;
- Estudar o efeito do tempo de residência e da umidade na degradação fotocatalítica do tolueno gasoso, analisando a conversão e a seletividade de CO₂;
- Identificar os intermediários produzidos tanto na fase gasosa assim como os adsorvidos na superfície do catalisador;
- Estudar a desativação do catalisador e analisar qualitativamente as possíveis causas do envenenamento do TiO₂;
- Propor uma metodologia para regenerar o catalisador e avaliar a sua efetividade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUALIDADE DO AR DE INTERIORES (QAI^a)

Quando se fala de poluição, normalmente se associa às emissões do ar exterior, provenientes da queima de combustíveis e das indústrias. No entanto, vários estudos têm encontrado que o ar de ambientes interiores – como nas casas, locais de trabalho, escritórios, carros e shoppings - é duas a cinco vezes mais poluído que o ar exterior (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015; VILDOZO et al., 2011). A isso se soma o fato de que a maioria das pessoas vivem em média 90% do seu tempo em ambientes interiores, os quais se encontram então poluídos em maior ou menor grau (BARI et al., 2015; WEI; RAMALHO; MANDIN, 2015; ZHANG, 2013). Portanto, o prejuízo relacionado com o ar em espaços fechados afeta a saúde e o conforto das pessoas de maneira mais importante que o ar exterior.

A qualidade do ar de interiores (QAI) é afetada principalmente por três fatores: a emissão de poluentes no interior dos edifícios desde fontes internas de poluição, da infiltração de poluentes do ar exterior, e do acúmulo de poluentes no interior dos edifícios (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015).

Muitas são as fontes de poluição de interiores que liberam gases ou partículas no ar. Estas representam a principal causa de problemas de qualidade encontrados no ar no interior de casas e prédios. Entre estas fontes podemos citar: a queima de combustíveis; o fumo do tabaco; os materiais de construção, que liberam especialmente compostos orgânicos voláteis (COVs), como por exemplo, revestimentos de paredes e pisos, carpetes, isolamentos, tintas, vernizes, produtos para acabamento de madeira como solventes, colas, etc.; os mobiliários; os produtos de uso doméstico como, por exemplo, produtos de limpeza, ambientadores, repelentes e ceras; os equipamentos de escritório; e os sistemas de ventilação e ar condicionado com manutenção inadequada (VILDOZO et al., 2011; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

Os poluentes do ar ambiente ou ar exterior, geralmente, são provenientes de fontes naturais, como por exemplo, vegetação e incêndios florestais, e de fontes antropogênicas como tráfego, atividades

^a A QAI é um termo que se refere à qualidade do ar dentro de prédios e construções não industriais (EPA, 2015).

industriais, combustão de carvão e de biomassa, pesticidas, uso de tintas e solventes (BARI et al., 2015).

Uma ventilação inadequada pode aumentar os níveis de poluentes nos interiores por não trazer ar exterior suficiente para diluir as emissões de fontes internas e por não levar os poluentes do ar interior para fora das casas ou prédios. Altas temperaturas e níveis de umidade também podem aumentar as concentrações de alguns poluentes (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

Entre os poluentes encontrados no ar de interiores podemos citar: COVs, CO₂, CO, NO_x, SO₂, micro-organismos (mofo e vírus), material particulado, etc. Segundo as Diretrizes para a Qualidade do Ar publicadas pela World Health Organization -WHO, as mudanças no estado de saúde das pessoas causadas por estes poluentes podem se manifestar por meio de diversos sintomas e doenças, entre elas estão: irritação das membranas de mucosas e olhos, dor de cabeça, infecção respiratória, resfriado comum, asma, bronquites, rinite, sinusite, dermatites, câncer, etc. Quando uma parcela significativa dos ocupantes de um prédio se queixam da qualidade do ar e apresentam algum desses sintomas em forma persistente, pode-se afirmar que existe um fenômeno conhecido como a síndrome do prédio doente (Sick Building Syndrome - SBS^b) (MO et al., 2009; WEI; RAMALHO; MANDIN, 2015). Para prevenir ou eliminar a SBS, necessita-se diminuir as fontes de poluição e remover ou degradar os contaminantes.

3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os COVs são emitidos em estado gasoso a partir de certos sólidos ou líquidos, e incluem uma grande variedade de compostos químicos. A geração e exposição aos COVs é uma grande preocupação devido aos seus potenciais riscos à saúde a curto e longo prazo. As concentrações de alguns COVs são consideravelmente maiores no ar de interiores do que de exteriores, e estão entre os poluentes químicos mais abundantes no ar interior que nós respiramos (BARI et al., 2015;

^b O termo SBS se refere às situações nas quais os ocupantes dos prédios experimentam efeitos nocivos à saúde e ao conforto durante o tempo que eles passam dentro do prédio, tais efeitos diminuem ou desaparecem nos períodos que eles os deixam. É relacionado com os ambientes internos poluídos.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015; MO et al., 2009; STOCCO et al., 2008; VILDOZO et al., 2011).

Tal como acontece com outros poluentes, a extensão e a natureza dos efeitos dos COVs na saúde dependem de muitos fatores, incluindo as concentrações, o tipo de composto e o tempo de exposição. Estes podem causar desde irritação de garganta, nariz e olhos, dores de cabeça, dificuldade em respirar, tosse e agravamento de doenças respiratórias existentes, até efeitos fatais ou altamente debilitantes como infecções respiratórias, doenças do coração e câncer de pulmão (BARI et al., 2015; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015; ZHANG, 2013). É um fato reconhecido que algumas espécies de COVs são cancerígenas em humanos (por exemplo, benzeno e formaldeído) (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2015), enquanto outras são cancerígenas em animais e potencialmente cancerígenas em humanos (p. ex., tolueno, p-diclorobenzeno, etilbenzeno) (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2015; MCMICHAEL, 1988).

3.2.1 Tolueno

O tolueno é um composto aromático representativo dos COVs, visto que é um dos mais encontrados no ar de interiores e exteriores (MÉNDEZ, 2005; VILDOZO et al., 2011). Vários estudos de análise de concentrações de COVs em locais industriais e urbanos de diferentes partes do mundo mostraram que o tolueno é o composto presente em maior concentração - Turquia (CIVAN et al., 2015), Coreia (YOO et al., 2011), China (CAI et al., 2010), Espanha (RAS; MARCÉ; BORRULL, 2009), Grécia (KALABOKAS et al., 2001) e França (BADOL; LOCOGE; GALLOO, 2008) -. De forma semelhante, outros estudos realizados em recintos fechados, mostraram a presença de COVs, sendo encontradas maiores concentrações de tolueno, xilenos, decano e formaldeído (BARI et al., 2015; COLMAN LERNER et al., 2012).

O tolueno faz parte dos solventes mais utilizados na indústria para a fabricação de corantes, produtos de limpeza, borrachas, tintas, revestimentos, poliuretanos, plásticos, adesivos, esmaltes e na síntese de químicos orgânicos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005).

A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas do tolueno.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do tolueno.

Fórmula estrutural	$C_6H_5CH_3$
Massa molecular	$92,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidade (25°C)	$0,867 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
Pressão de vapor (25°C)	28,4 mmHg
Solubilidade em água (25°C)	$0,59 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
Ponto de ebulição	110,6 °C
Ponto de fusão	-95 °C
Temperatura de ignição	536,5 °C

3.2.2 Técnicas de remoção dos COVs

Devido aos impactos ambientais e na saúde causados pelos COVs, faz-se necessária a criação de técnicas eficazes no controle da emissão destas substâncias. Não existe uma tecnologia perfeitamente apropriada para todas as situações. A escolha da estratégia para recuperação ou destruição de COVs é sempre uma seleção do método mais adequado e com melhor relação custo-benefício. Esta seleção depende de fatores como a natureza química dos poluentes, os níveis de concentração e as condições de temperatura, pressão e meio existentes, além de estar ligada ao aspecto econômico.

Diversas técnicas têm surgido e podem ser classificadas em dois tipos: não destrutivas e destrutivas. As não destrutivas são técnicas apenas de separação ou de contenção de poluentes, e têm por objetivo transferir os compostos da fase gasosa para a fase líquida ou sólida. Como exemplos podem ser citados a condensação, absorção e adsorção. Nestes casos, a exigência de um tratamento posterior para eliminar o poluente da fase receptora é uma desvantagem (ZHAN et al., 2014). As destrutivas favorecem a degradação ou oxidação total dos poluentes formando compostos menos nocivos (gás carbônico e água geralmente). Como parte das técnicas destrutivas pode-se destacar: o tratamento biológico com biofiltros que utilizam micro-organismos para degradação dos compostos orgânicos; a incineração térmica e incineração catalítica, que empregam altas temperaturas (sendo que na incineração catalítica os gastos energéticos são reduzidos devido à presença do catalisador que facilita a combustão) (ANDERSEN, 2011); e, os processos oxidativos avançados (POA), que utilizam espécies químicas intermediárias altamente reativas para atuarem como oxidantes químicos.

Tratando-se de compostos poluentes na fase gasosa, os POA podem ser classificados em dois tipos: homogêneos (quando se utiliza ozônio ou peróxido de hidrogênio em fase gasosa) e heterogêneos (quando se utiliza catalisadores em fase diferente do composto a ser degradado, em geral em fase sólida) (ROCHETTO, 2012).

A Oxidação fotocatalítica (OFC), ou fotocatalise, é classificada dentro dos POA. Como descrito anteriormente, pesquisas recentes mostram que a OFC é uma técnica efetiva e promissora para purificar atmosferas contaminadas. Algumas das vantagens deste método são a rentabilidade, o aspecto de ser ambientalmente amigável, e a possibilidade de operar a pressão e temperatura ambiente sem necessidade de usar outros produtos perigosos. A OFC pode ainda degradar efetivamente contaminantes biológicos e COVs, mesmo em baixas concentrações, em produtos como CO_2 e H_2O , utilizando fontes de luz e materiais semicondutores que atuam como catalisadores (KOROLOGOS et al., 2012; MO et al., 2009; WANG; ANG; TADE, 2007; ZHAN et al., 2014). A OFC é utilizada principalmente no tratamento de emissões gasosas industriais, para purificar ar de interiores e no tratamento de efluentes líquidos (KOROLOGOS et al., 2012; MÉNDEZ, 2005; MUÑOZ-BATISTA et al., 2013; PALAU et al., 2012; ROCHETTO, 2012; ZHAN et al., 2014).

O grupo de pesquisas LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina vem desenvolvendo alguns estudos na área de remoção de COVs do ar por meio de processos catalíticos como a combustão catalítica e a fotocatalise. Entre as pesquisas realizadas estão as de Andersen (2011) e Andersen et al. (2012), onde foram desenvolvidos catalisadores contendo metais não nobres, a partir da goetita proveniente do tratamento ativo da drenagem ácida de minas. Nestes estudos, foi avaliada a eficiência destes catalisadores na combustão catalítica de tolueno. O presente trabalho é o primeiro de uma série de pesquisas referentes ao tratamento de poluentes do ar com oxidação fotocatalítica. Atualmente, outros estudos estão sendo realizados no LEMA sobre a atividade de fotocatalisadores de TiO_2 dopados com compostos químicos (como terras raras e grafenos) na degradação de poluentes tanto na fase gasosa como na fase líquida.

3.3 OXIDAÇÃO FOTOCATALITICA

A oxidação fotocatalítica (OFC) ou fotocatalise está definida pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) como: “Alteração na taxa de uma reação química ou sua iniciação, sob a ação de radiação ultravioleta (UV), visível, ou infravermelho (IV) na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve a luz, e está envolvido na transformação química dos compostos da reação”. (BRASLAVSKY et al., 2011)

A fotocatalise tem sido objeto de estudo em diversas áreas de pesquisa, especialmente em campos ambientais e relacionados com energia. As propriedades fotocatalíticas de certos materiais têm sido utilizadas para converter a energia solar em energia química, oxidar ou reduzir substâncias para obtenção de hidrogênio e hidrocarbonetos, e remover poluentes e bactérias da água, ar e em superfícies de materiais. A fotocatalise é capaz de oxidar completamente contaminantes orgânicos, incluindo COVs e micro-organismos presentes em baixas concentrações, em produtos benignos (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; ROCHETTO, 2012; ZHANG, 2013). Algumas das aplicações da fotocatalise estão resumidas na Figura 2.

Figura 2. Campos de aplicação da Fotocatalise (em verde ambientais, em laranja energéticas).



Fonte: desenvolvido pelo autor.

A OFC representa uma nova geração de tecnologias para a purificação do ar, sendo uma solução promissora para melhorar a qualidade do ar nos recintos fechados, razão pela qual tem recebido atenção considerável por cientistas e comunidades industriais. As aplicações mais recentes utilizam nano-catalisadores, que ao serem iluminados com luz UV são estimulados promovendo uma solução energeticamente eficiente aos desafios da qualidade do ar (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

Inicialmente a OFC se enfocou nas aplicações de tratamento de água. Após, encontrou-se que a degradação fotocatalítica de poluentes na fase gás é mais eficiente e de menor custo que a tecnologia aplicada a líquidos, e ainda mais importante, que o custo pode ser consideravelmente menor que outras tecnologias de tratamento de ar poluído (MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998).

Ao comparar as reações fotocatalíticas em meio gasoso com aquelas em meio aquoso, as primeiras apresentam vantagens tais como: níveis de irradiação mais altos, já que a quantidade de fótons absorvidos pelo ar é insignificante, e um conteúdo de oxigênio no ar que fornece receptores de elétrons fundamentais para o processo (ZHANG, 2013). Porém, a desativação do catalisador na fase gás é mais predominante, devido ao fato que na fase aquosa a água ajuda na remoção dos intermediários da superfície do catalisador (PELAEZ et al., 2012). O uso desta tecnologia no tratamento de efluentes gasosos é ainda menos difundido, oferecendo desafios na área de projeto de reatores.

3.3.1 Mecanismos das reações fotocatalíticas heterogêneas

Quando o catalisador e os reagentes se apresentam em fases diferentes, este tipo de reação é chamada de reação catalítica heterogênea. Este tipo de reação ocorre na interface sólido-fluido ou nas regiões muito próximas desta (FOGLER, 2006).

Nesta seção, revisam-se três princípios básicos da oxidação fotocatalítica com luz ultravioleta (OFC-UV) já bem estabelecidos: a transferência de massa em meios porosos, a excitação eletrônica e o mecanismo de reação fotoquímica.

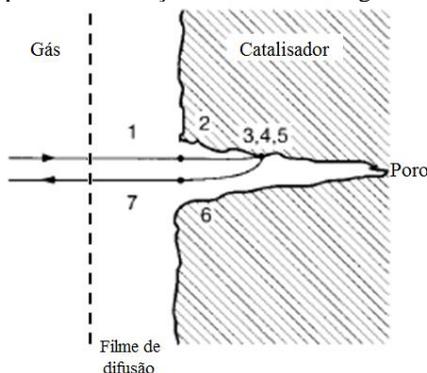
3.3.1.1 Transferência de massa

A morfologia associada com a estrutura de um fotocatalisador (suporte mais catalisador) pode afetar suas propriedades e funções, como sua atividade fotocatalítica, e mais especificamente, sua área

superficial, adsorção, refletância e resistência à transferência de massa (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Usualmente o ciclo completo da OFC compreende sete etapas, conforme ilustrado na Figura 3. Em teoria, qualquer uma das etapas, descritas a seguir, pode ser a etapa limitante da velocidade que controla o desempenho geral da OFC: (1) transferência de massa dos reagentes do interior da fase fluida para a proximidade da superfície catalisadora, difusão externa; (2) difusão interna dos reagentes através dos poros na partícula catalisadora; (3) adsorção do reagente na superfície catalítica sobre os sítios ativos; (4) interação entre as moléculas de substâncias reagentes adsorvidas ou entre moléculas adsorvidas, e moléculas na fase gás, reação propriamente dita; (5) dessorção dos produtos da reação da superfície; (6) difusão dos produtos do interior da partícula para a superfície externa; e (7) transferência de massa dos produtos das proximidades da superfície para o interior da fase fluida (FOGLER, 2006; KANDIYOTI, 2009; ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

Figura 3. Etapas de uma reação catalítica heterogênea (Gás/Sólido)



Modificado de (HAGEN, 2005)

A transferência de massa dos reagentes na catálise heterogênea é função do tipo de molécula, das condições dinâmicas do fluido e da morfologia do catalisador. Mais especificamente, a difusão molecular, etapas 2 e 6, depende da temperatura, massa molar, colisão, pressão, e do comprimento dos reagentes difundidos (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015). Tecidos não tecidos (ou Nonwoven mats) possuem propriedades tais como baixa resistência ao transporte de massa e grande área superficial por volume graças a sua estrutura aberta (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Para encontrar a equação de velocidade da reação, deve-se trabalhar com dados coletados no regime cinético, ou seja, livre de limitações de transferência de massa. Devido a isto, as etapas 1, 2, 6 e 7 devem ser muito rápidas em comparação ao tempo da reação química, para assim serem ignoradas (VANNICE, 2005).

3.3.1.2 Excitação eletrônica e reação fotoquímica

As reações fotocatalíticas ocorrem à semelhança das reações catalíticas heterogêneas comuns, no entanto, diferenciam-se no mecanismo de ativação do catalisador. Segundo Herrmann (2010), nas reações fotocatalíticas a etapa 4 inclui três fases: (a) absorção dos fótons no fotocatalisador; (b) geração de elétrons e lacunas positivas (excitação do fotocatalisador); e, (c) reações por transferência de elétrons.

De maneira diferente dos metais condutores, que contêm elétrons livres, os semicondutores possuem uma energia band gap^c, que impede a transferência de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC) quando não ocorre absorção de energia adicional. Somente quando o semicondutor absorve um fóton com energia $h\nu$ igual ou maior do que a energia band gap, se inicia a excitação e a transferência de elétrons da BV à BC (e_{BC}^-), e ao mesmo tempo se criam lacunas positivas na BV (h_{BV}^+).

O processo fotocatalítico é consequência da interação entre as partículas semicondutoras (ativadas sob irradiação da luz) com as substâncias circundantes (oxigênio e vapor de água). A radiação com energia maior ou igual à $h\nu$, induz a formação de pares elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+). Estes portadores de cargas reagem com espécies químicas como H_2O , OH^- , e O_2 , e formam radicais fortemente reativos como radicais hidroxila ($\bullet OH$) e radicais superóxido ($O_2\bullet^-$). Esses últimos iniciam uma série de reações com os poluentes adsorvidos na superfície do catalisador como quebra de ligações, substituição e transferência de elétrons. Os poluentes podem ser degradados em CO_2 e água. Se não se alcança a mineralização total se produz outros subprodutos orgânicos mais simples (VILDOZO et al., 2011; ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

Os processos fotocatalíticos usam diversos fotocatalisadores como, por exemplo, dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de cádmio (CdS),

^cA energia band gap é definida como a diferença de energia entre a banda de valência (BV) (menos energética e completa de elétrons) e a banda de condução (BC) (mais energética e incompleta).

óxido de zinco (ZnO), Sulfeto de zinco (ZnS), trióxido de tungstênio (WO₃), dióxido de estanho (SnO₂) e óxido de ferro III (Fe₂O₃). Muitas das pesquisas usam o TiO₂ como catalisador semiconductor, o que faz deste um catalisador de referência (MO et al., 2009; WANG; ANG; TADE, 2007). O TiO₂ tem três estruturas possíveis: rutilo, anatase e brookita. A anatase é a estrutura de interesse para fotocatalise, pois tem uma energia de band gap de 3,2 eV que pode ser facilmente ativada por luz UV com comprimento de onda de até 387,5 nm. Comparado com outros óxidos metálicos, o TiO₂-anatase mostra uma maior atividade fotocatalítica, além de ser uma matéria relativamente de baixo custo que pode ser facilmente obtida. Também é estável quimicamente, favorece a oxidação à temperatura ambiente e produz altas velocidades de oxidação (MO et al., 2009; NAKATA; FUJISHIMA, 2012; SCHNEIDER et al., 2014; ZHAN et al., 2014).

3.3.1.2.1 Radiação ultravioleta e espectro eletromagnético

O espectro eletromagnético é a distribuição da intensidade da radiação eletromagnética em relação ao seu comprimento de onda (λ) ou frequência (ν). A luz é constituída por partículas denominadas fótons. Cada fóton transporta uma quantidade de energia E , que é dada pela equação (1)

$$E = h\nu \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck ($h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s).

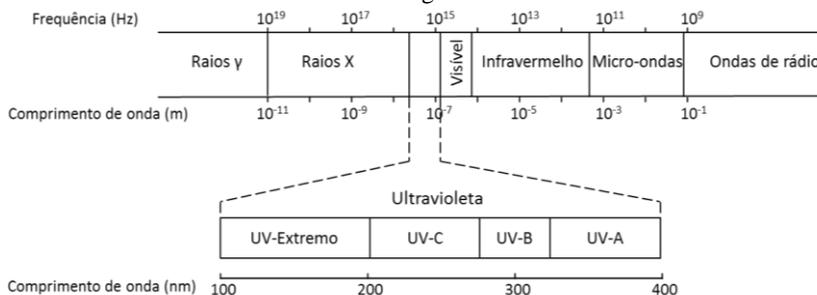
Como mostrado na Figura 4, o espectro eletromagnético compreende desde ondas de rádio, micro-ondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, raios-X, até os raios gama. Em menores valores de comprimentos de onda, as ondas vibram mais rapidamente e são mais energéticas (HARRIS, 2012).

Dentro do espectro eletromagnético, as ondas ultravioletas (UV) têm comprimentos de onda entre 400 nm e 100 nm e frequências entre $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz e $30 \cdot 10^{14}$ Hz. Por vibrarem mais rapidamente, são mais energéticas do que as ondas do espectro visível.

O espectro das ondas UV é usualmente dividido em 4 regiões:

- UV-A ou ultravioleta longo, λ de 320 nm a 400 nm;
- UV-B ou ultravioleta médio, λ de 280 nm a 320 nm;
- UV-C ou ultravioleta curto, λ de 200 nm a 280 nm;
- UV-Extremo, λ de 100 nm a 200 nm.

Figura 4. Espectro eletromagnético indicando a porção ultravioleta da radiação eletromagnética



Modificado de (HARRIS, 2012)

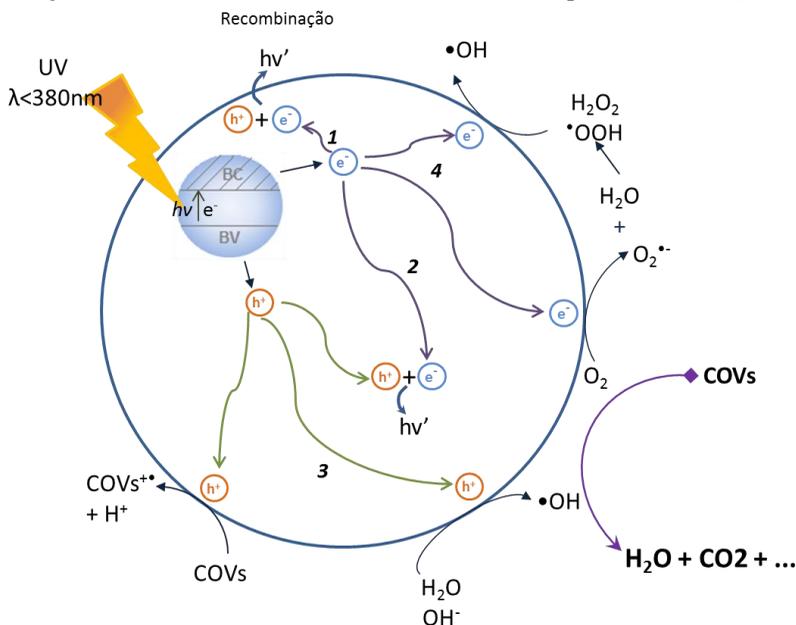
A maior parte da radiação UV emitida pelo sol é absorvida pela atmosfera terrestre. Quase a totalidade (99%) dos raios ultravioleta que efetivamente chegam à superfície da terra é do tipo UV-A. A radiação UV-B é parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera e sua parcela que chega à terra é responsável por danos à pele. Já a radiação UV-C é totalmente absorvida pelo oxigênio e pelo ozônio da atmosfera.

Teoricamente, a luz UV com comprimento de onda inferior a 380 nm poderia ativar fotocatalisadores de TiO₂. As lâmpadas germicida (UV-C, 254 nm) e fluorescente de luz negra (UV-A, 300-370 nm) são mais comumente utilizadas. Entretanto, são gerados mais produtos intermediários na degradação de COVs utilizando uma fonte de luz UV-C do que utilizando uma fonte UV-A (MO et al., 2009). Das fontes de luz artificiais usadas em processos de OFC, as fontes UV-A são as mais usadas para a fotocatalise com TiO₂. Estas são seguras para a exposição humana e não produzem ozônio (ZHANG, 2013).

3.3.2 Mecanismo da oxidação fotocatalítica com luz UV de COVs com TiO₂

O mecanismo seguido pela OFC-UV de COVs com TiO₂ está apresentado na Figura 5. O semicondutor absorve um fóton com energia $h\nu$ que provoca a excitação das moléculas. Os elétrons são então transferidos da BV de menor energia para a BC de maior energia; como resultado, são geradas lacunas positivas fortemente oxidantes (h^+) e elétrons fortemente redutores (e^-) (MO et al., 2009; ZHANG et al., 2012).

Figura 5. Mecanismo da OFC-UV de COVs em uma partícula de TiO_2 .

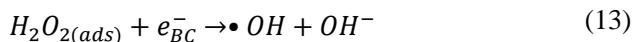
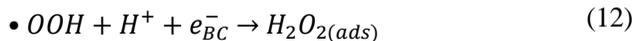
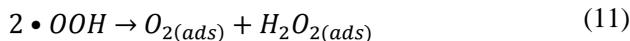
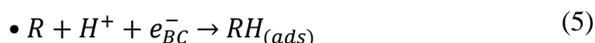
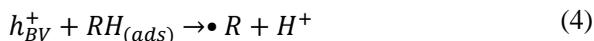
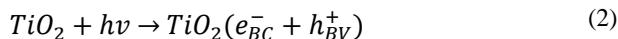


Modificado de (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015)

A migração de elétrons e lacunas para a superfície do catalisador, onde os COVs estão adsorvidos, é um passo importante para uma fotocatalise heterogênea efetiva. As possíveis lacunas se movem para a superfície e reagem com o radical OH^- dissociado da água adsorvida (percurso 3) gerando radicais $\bullet\text{OH}$, que é uma espécie reativa chave para oxidar os COVs adsorvidos. Sob condições ótimas de reação, os COVs podem ser oxidados completamente em CO_2 e H_2O . Os elétrons na superfície do catalisador reduzem rapidamente os aceptores de elétrons, O_2 e produtos intermediários, a $\bullet\text{OOH}$ e H_2O_2 , produzindo reações em cadeia (percurso 4). O radical $\bullet\text{OH}$ é formado como maior radical livre para decompor os COVs.

As reações da OFC podem ser afetadas pela recombinação de elétrons e lacunas causando liberação de calor. Esse processo é desfavorável para a OFC, visto que compete com a transferência de cargas às espécies adsorvidas, reduzindo assim a utilização efetiva dos fótons. A recombinação pode ocorrer na superfície (percurso 1) ou dentro da partícula semicondutora (percurso 2) (MO et al., 2009; ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

As equações (2) a (15) descrevem os possíveis caminhos de reação quando o TiO_2 está sendo usado como semicondutor (PEREIRA, 2013; ROCHETTO, 2012; ZHONG; HAGHIGHAT, 2015). O par e^-_{BC}/h^+_{BV} formado reage por meio de reações de oxidação e redução com as moléculas de água, oxigênio ou dos poluentes adsorvidas na superfície do fotocatalisador.



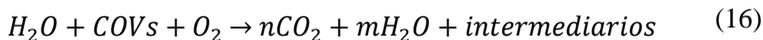


Desta cadeia de reações se formam radicais hidroxila ($\bullet OH$), superóxido ($\bullet O_2^-$), hidroperóxil ($\bullet OOH$) e também peróxido (H_2O_2), que são espécies importantes na decomposição dos compostos orgânicos na superfície do TiO_2 . O radical $\bullet OH$ é o principal contribuinte para iniciar as reações de oxidação (OCHIAI; FUJISHIMA, 2012).

O oxigênio é um dos aceptores de elétrons de suma importância para prolongar a vida útil das cargas, já que evita a recombinação e permite a formação de radicais superóxidos ($\bullet O_2^-$) (Equação 8), que posteriormente reagem produzindo radicais hidroperóxil ($\bullet OOH$) (Equação 10), com subsequente formação de peróxido, Equações (11) e (12). O H_2O_2 pode então produzir radicais hidroxilas ao reagir com os elétrons da BC (Equação 13), e com os radicais superóxidos (Equação 14) (PEREIRA, 2013; ROCHETTO, 2012).

A água é de vital importância na fotocatalise, já que forma radicais hidroxilas (Equação 6) altamente reativos, que reagem com os radicais formados no processo de fotocatalise heterogênea. As lacunas (h^+) formadas na superfície do catalisador também contribuem para o processo de degradação (Equações 7 e 15) (PEREIRA, 2013; SIN et al., 2012).

A equação global da oxidação fotocatalítica de COVs pode se escrever como:



3.4 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA

As reações de OFC necessitam de três fatores principais para acontecerem: a presença de oxigênio, de fotocatalisador e de irradiação adequada. No entanto, algumas condições operacionais podem afetar a eficiência de degradação de poluentes no tratamento de ar. Entre elas estão o comprimento de onda e intensidade da luz, a concentração e tipo de poluentes, a umidade, a carga e as propriedades do catalisador usado

e o tempo de residência. Além disso, condições ambientais extremas podem influenciar fatores como a temperatura e a concentração de oxigênio em que estão ocorrendo as reações fotoquímicas (BRANCHER, 2012; MO et al., 2009; ZHONG; HAGHIGHAT; LEE, 2013). Detalhes de alguns desses fatores estão descritos a seguir. Esta revisão serviu de base para definir os experimentos realizados na fase experimental deste trabalho.

3.4.1 Comprimento de onda e intensidade da fonte de luz

A radiação emitida pela fonte de luz (comprimento de onda e intensidade) é um componente essencial na OFC, pois é a fonte de energia do processo. As fontes de luz utilizadas devem emitir radiação com comprimento de onda que ative o catalisador escolhido. No caso do TiO_2 a energia de band-gap está em torno de 3,2 eV, o que induz a necessidade de produzir radiações com comprimento de onda menores do que 380 nm (região do UV é suficiente) para que ocorra excitação eletrônica do semicondutor (BRANCHER, 2012; DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; MO et al., 2009; ROCHETTO, 2012; ZHANG, 2013).

A atividade catalítica do semicondutor e a velocidade de reação da OFC heterogênea aumentam com o aumento da intensidade da luz (energia por unidade de área). Isto causa um aumento da produção dos pares elétron/lacuna, apesar de ocorrer também sua recombinação (MO et al., 2009). A luz solar pode também ser usada para ativação de alguns fotocatalisadores, beneficiando a economia consideravelmente (BRANCHER, 2012).

Ativar a totalidade do catalisador é economicamente importante, portanto a irradiação deve ser uniforme sobre a toda a superfície do catalisador.

Estudos da influência da intensidade da luz na OFC do tolueno incluem as pesquisas de Obee e Brown (1995), que foram os primeiros a publicar a OFC de COVs com TiO_2 -P25. Eles estudaram o efeito da fonte da luz na OFC de formaldeído, tolueno e 1,3-butadieno, e encontraram que a velocidade de reação é dependente da intensidade da luz-UV. Para intensidades de 0,01 a 0,04 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e comprimentos de onda entre 350 e 400 nm (UV-A), a dependência da velocidade de oxidação do tolueno em relação à intensidade seguiu uma lei de potências com um expoente de $0,55\pm 0,03$. O mesmo comportamento foi encontrado por Zhong et al. (2013), que estudaram o efeito na velocidade de degradação ao incrementar a intensidade da luz (desde 16 até 43 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ a 254 nm). Para etanol, acetona, tolueno e hexano em meio

gasoso, encontraram que as correlações entre a velocidade e a intensidade da luz seguem uma lei de potência com expoente de 0,5.

3.4.2 Concentração do poluente

Na purificação fotocatalítica de ar contaminado por COVs, tem-se encontrado que existe uma concentração de poluente que maximiza a velocidade da reação quando outras constantes permanecem fixas (MO et al., 2009).

A velocidade de reação está relacionada com a probabilidade de que os poluentes reajam com os radicais hidroxila. Quando a concentração do poluente aumenta, essa probabilidade também aumenta, levando a um aumento da velocidade de degradação. No entanto, para altas concentrações de poluentes a velocidade de degradação pode diminuir, uma vez que, a geração de radicais hidroxilas se vê comprometida quando os sítios ativos se saturam do poluente adsorvido. Outra possibilidade é que em altas concentrações os poluentes podem absorver a radiação impedindo a chegada dela sobre a superfície do catalisador.

Estudos que utilizaram TiO_2 como catalisador com baixas concentrações iniciais de poluentes (0,1 e 22 ppmv aprox.) encontraram resultados diferentes. Korologos et al., (2012) reportaram a dependência com a concentração dos gases na entrada do reator da oxidação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno. Os autores observaram que para benzeno e tolueno gasoso, a velocidade de reação foi máxima em concentrações próximas de 8 ppmv, e em concentrações acima desta, a velocidade permaneceu constante. Isto difere com a pesquisa de Obee e Brown (1995) que encontraram que ao aumentar a concentração do tolueno, mantendo 40% de umidade relativa, a velocidade aumenta até 5ppmv e depois decresce gradualmente. Em outro estudo, realizado com maiores concentrações de tolueno e uma fonte de luz UV-LED com intensidade de $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, Observou-se um aumento da conversão de 13% para 36% ao aumentar o tolueno de 50 para 180 ppmv (ROJVIROON; LAOBUTHEE; SIRIVITHAYAPAKORN, 2012).

A presença de mais de um poluente gasoso também influencia a degradação fotocatalítica de COVs. Eles podem competir pelos sítios ativos e interferir nas reações químicas (VILDOZO et al., 2011).

3.4.3 Umidade

A umidade relativa do ambiente afeta significativamente a velocidade da OFC em sistemas heterogêneos, e existem vários argumentos sobre isto.

Os primeiros estudos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa concluíram que, na ausência de vapor de água, a atividade fotocatalítica do TiO_2 decai rapidamente. Por outro lado, em condições úmidas, a reação pode ser mantida indefinidamente sem problemas de desativação do catalisador (ROCHETTO, 2012). A umidade presente no fluxo gasoso faz com que as moléculas de água sejam adsorvidas na superfície do catalisador. Estas moléculas agem de diversas maneiras na reação, tais como: participam do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas; competem pelos sítios ativos do TiO_2 quando estão adsorvidas; e também são produtos de reação. Por isso, é evidente que a umidade tem um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo de degradação dos poluentes (BRANCHER, 2012; KOROLOGOS et al., 2012; ZHANG, 2013).

Alguns autores reportaram que a velocidade melhora com o aumento da umidade, outros encontraram um efeito negativo e ainda outros observaram um efeito duplo, positivo e negativo, encontrando um valor ótimo na umidade (VILDOZO et al., 2011). Wang et al. (2007) reportaram que na ausência de água, a degradação fotocatalítica de tolueno e formaldeído é consideravelmente diminuída e não ocorre mineralização total em CO_2 . Isto está de acordo com a pesquisa de Obee e Brown (1995), que estudaram a OFC de formaldeído, tolueno e 3-butadieno com TiO_2 . A adsorção competitiva entre a água e os contaminantes (2,13 ppmv) tem um efeito importante sobre a velocidade de oxidação, a qual aumenta com o aumento da umidade até valores de 2000 ppmv ($\pm 10\%$ umidade relativa). Um conteúdo de água maior gera uma diminuição de velocidade. Resultados similares foram obtidos ao estudar o efeito do vapor de água sobre a eficiência da oxidação do tolueno, com diferentes concentrações de entrada (MO; ZHANG; XU, 2013). Neste estudo os autores encontraram uma mudança significativa na eficiência do processo ao variar a umidade: para concentrações de tolueno baixas (<250 ppmv), a eficiência sempre decresce (98% até 80% aprox.) ao aumentar a umidade (5 até 58% UR); para concentrações de tolueno maiores (250 até 800 ppb), existe uma eficiência máxima para uma dada umidade, sendo que o valor dessa umidade ótima aumenta com a concentração de entrada (15% de umidade para 250 ppb, 45% de umidade para 800 ppb). Na pesquisa de Zhong et al. (2013), para uma

concentração de 500 ppb de tolueno, destacou-se que aumentando a umidade de 45 até 55% UR a eficiência da remoção diminuiu.

Segundo Vildoza et al. (2011), quando se degradam baixas concentrações de COVs, a concentração de entrada do reator não exerce nenhuma influência na eficiência de adsorção do poluente. Porém, a presença da umidade muda significativamente a afinidade do TiO_2 pelos poluentes. Isto pode ser explicado pela relação entre a alta quantidade de água comparada com a quantidade do poluente. Mais de uma camada de água pode cobrir a superfície do catalisador, e, para que ocorra reação, os COVs devem primeiro ser adsorvidos sobre o filme de água e depois penetrar o filme até a superfície do catalisador. Em consequência, a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade dos COVs pode dominar a transferência de massa.

A quantidade de água presente, tanto na superfície do catalisador como na fase gasosa, tem uma influência importante na atividade fotocatalítica e na seletividade do TiO_2 (MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998). O conteúdo de umidade na degradação fotocatalítica do tolueno não só afeta a velocidade da OFC, mas também o mecanismo de reação e portanto a geração de subprodutos (GUO et al., 2008; MO; ZHANG; XU, 2013).

Pode-se dizer então que a umidade relativa que maximiza a degradação e evita a formação de subprodutos é função da concentração de entrada do poluente, da quantidade de catalisador e do equipamento utilizado.

3.4.4 Quantidade de catalisador

A dependência da velocidade com a umidade e a concentração dos contaminantes se deve à adsorção competitiva nos sítios ativos disponíveis. Assim, a quantidade e a área superficial do catalisador também são fatores importantes.

Sabendo que as reações da OFC heterogênea ocorrem na superfície do catalisador, é importante estudar a quantidade de catalisador ideal a ser utilizado. Se a quantidade de catalisador efetivamente depositado no suporte for baixa, o número de sítios ativos necessários para que a reação ocorra se torna um fator limitante, o que diminui a taxa de reação e a eficiência do processo. Se houver um excesso de catalisador, a quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos diminuirá, devido ao meio opaco oferecido pelo excesso de massa de catalisador, diminuindo assim a eficiência da radiação, ainda perdas econômicas no processo. A quantidade ótima de catalisador

depende também dos poluentes a serem degradados, da taxa de geração de radicais livres e das condições de operação do reator.

Strini et al. (2013) estudaram a relação entre a espessura da camada e a atividade catalítica de filmes catalíticos de Degussa P25 impressos por serigrafia (Screen-printed) sobre quartzo, com o objetivo de avaliar o potencial desta tecnologia de deposição para a produção de superfícies catalíticas para a degradação de tolueno no ar. Eles encontraram que a atividade dos catalisadores é diretamente proporcional à espessura da camada do catalisador para cargas menores de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. No caso de cargas maiores, a atividade catalítica permanece constante, sugerindo que para cargas baixas a camada completa é ativa enquanto que para espessuras maiores de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ só a superfície externa é ativa. O catalisador no interior é inativo possivelmente devido à falta de radiação UV e às limitações de difusão nas camadas internas.

3.4.5 Vazão e tempo de residência

Mudanças na vazão afetam as reações de foto-oxidação já que mudam a transferência de massa e a adsorção das moléculas sobre a superfície do fotocatalisador.

No caso de reatores de fluxo contínuo e com catalisador imobilizado, a diminuição da vazão de ar aumenta o tempo de residência dentro do reator e o contato entre os reagentes e a superfície do catalisador, melhorando assim as reações superficiais da OFC e portanto a conversão. Entretanto, em vazões baixas, ocorre também uma redução da velocidade de difusão na transferência de massa, diminuindo a velocidade de reação. Dessa forma, uma vazão alta torna-se importante nos estudos cujo objetivo é determinar a cinética intrínseca do sistema fotocatalítico, dado que é preciso que a reação não tenha limitações de transferência de massa. Caso contrário, a velocidade de degradação será um reflexo das características de transferência de massa do reator (PELAEZ et al., 2012).

Com vazões altas, o efeito da resistência da transferência de massa desde o bulk até a superfície do fotocatalisador pode se tornar insignificante, e a diferença entre as concentrações dos poluentes no bulk e na superfície do catalisador diminuem ($C_{\text{bulk}} \approx C_{\text{superfície}}$), o que facilita a obtenção da equação da cinética. Porém, a conversão pode diminuir devido ao tempo de residência baixo.

Estudos da OFC de tolueno, como o de Zhong et al. (2013), que usaram um sistema de ventilação mecânico, encontraram que a

eficiência da remoção do tolueno duplica, de 5% para 10%, ao diminuir a vazão no reator de 200 para 100 m³·h⁻¹. Em um outro estudo com vazões menores, foi mostrado que a velocidade da reação aumentava para vazões de ar menores de 0,040 cm³·s⁻¹, e que para valores maiores a velocidade não mudava significativamente. Eles concluíram que para vazões menores desse valor existem resistências de transferência de massa que limitam a velocidade (MARCI et al., 2003).

3.4.6 Temperatura

A temperatura não afeta só a cinética das reações, mas também a adsorção e a dessorção dos componentes em fase gás sobre o catalisador. A adsorção dos poluentes decresce progressivamente com o incremento da temperatura enquanto a cinética da reação propriamente dita é melhorada. Portanto, pode se achar uma velocidade de reação máxima para uma temperatura. Por outro lado, alguns autores afirmam que a temperatura tem pouca influência na constante cinética da fotocatalise (menos quando se opera em temperaturas extremas em relação à temperatura ambiente $T < -10$ °C e $T > 80-100$ °C) (HERRMANN, 2010; ZHANG, 2013). A constante cinética é mais dependente da intensidade da luz e da constante de adsorção, a qual sim é fortemente condicionada pela temperatura.

Uma das principais vantagens da fotocatalise heterogênea é que não necessita de energia adicional e pode operar em temperatura ambiente, pois o catalisador é ativado só por fótons (ROCHETTO, 2012).

3.4.7 Oxigênio

O oxigênio é essencial nos processos de OFC, atuando usualmente como oxidante ou acceptor de elétrons. Conforme já colocado, o oxigênio gera diversas formas de íons de oxigênio reduzido que contribuem para a formação de radicais hidroxilas e reduz a recombinação do par elétron/lacuna pelo qual a velocidade de decomposição geralmente aumenta com um incremento no conteúdo de oxigênio (MO et al., 2009; ZHANG, 2013). No entanto, no caso de tratamento de ar, a concentração de oxigênio permanece estável, e dessa forma a quantidade de O₂ não é uma variável de interesse, mesmo sendo um componente fundamental.

3.5 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR E INTERMEDIÁRIOS GERADOS NA OFC

A tecnologia de OFC com TiO_2 aplicada à degradação de poluentes de ar ainda tem impedimentos e desafios para se tornar uma tecnologia comercialmente viável e amplamente aceita. O estudo da formação de possíveis compostos indesejados, sua toxicidade, e os tempos de vida, desativação e regeneração dos catalisadores são temas importantes para superar esses impedimentos. Não é desejado converter COVs em compostos mais reativos e perigosos do que os compostos iniciais, mas sim, realizar uma degradação em moléculas mais simples e amigáveis.

Alguns estudos publicados sobre a OFC de tolueno em fase gás não detectaram a formação de intermediários ou produtos parcialmente oxidados (OBEE; BROWN, 1995; PALAU et al., 2012; ZOU et al., 2006). Ao contrário, outros estudos, mencionados a seguir, encontraram a formação de subprodutos não desejados. Ocorre que, em vez de oxidar o poluente orgânico em CO_2 e H_2O , o processo de oxidação origina também aldeídos, cetonas, álcoois ou ácidos orgânicos.

O tolueno reage rapidamente com O_2 , mas seus intermediários se oxidam lentamente em CO_2 (MO et al., 2009). Tais intermediários indesejados podem ser tóxicos ou irritantes, e podem ser menos aceitáveis para a saúde humana e o conforto do que os compostos iniciais. Em tal caso, o processo da OFC se torna mais uma fonte de poluentes. Além disso, a geração de intermediários é uma das principais causas de desativação do fotocatalisador. E estas espécies podem se fixar mais fortemente ao TiO_2 que os compostos aromáticos originais. Isso induz a um decréscimo do número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador durante a reação, causando também uma diminuição contínua da degradação dos COVs (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; LARSON; FALCONER, 1997; MO et al., 2009).

Para o caso da OFC do tolueno em fase gás, tem-se encontrado intermediários como benzaldeído (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; GUO et al., 2008; LARSON; FALCONER, 1997; MARCÌ et al., 2003; MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998; MO; ZHANG; XU, 2013), ácido benzoico (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; GUO et al., 2008; MARCÌ et al., 2003; MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998), álcool benzílico (GUO et al., 2008; MARCÌ et al., 2003; MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998), 2-metil p-benzoquinona (GUO et al., 2008), cresol (GUO et al.,

2008), formaldeído, metanol, propileno, acetaldeído, acetona e ácido acético (MO; ZHANG; XU, 2013).

Alguns autores concluíram que o decrescimento na atividade catalítica encontrado no processo de OFC do tolueno é devido ao fato que os intermediários ficam retidos na superfície do catalisador. Cao et al., (2000) reportaram que a superfície do catalisador é gradualmente ocupada por intermediários quimissorvidos irreversivelmente, que diminuem a cinética da reação. Dhada et al. (2015) encontraram que a constante de velocidade de degradação para o tolueno, decresce gradualmente e de forma muito mais rápida que para outros COVs. Os autores atribuíram este fenômeno à formação de espécies intermediárias que ficam fortemente adsorvidas, como ácido benzóico e benzaldeído, desativando o catalisador. Além disso, foram encontrados dois isômeros do benzaldeído gerados durante a OFC do tolueno: uma forma que oxida rapidamente e não prejudica o catalisador, e outra forma com menor reatividade que permanece na superfície do catalisador.

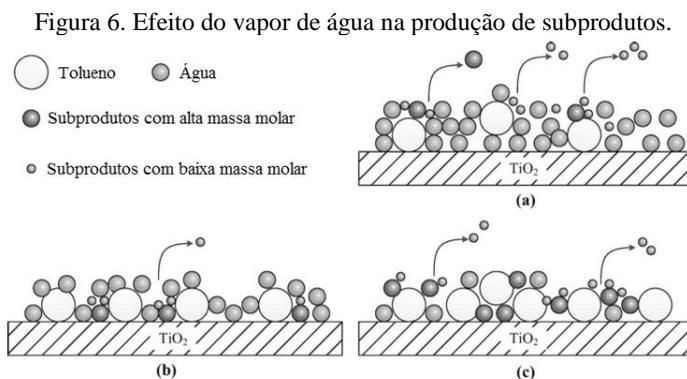
A geração de subprodutos é influenciada pela rota de degradação fotocatalítica, a qual se pode modificar através das condições de operação dos reatores.

Encontraram-se poucos estudos de OFC em fase gás que avaliaram a relação entre as condições de operação e a distribuição dos intermediários produzidos. Um deles é o trabalho de Guo et al. (2008) da OFC do tolueno, no qual os autores estudaram a influencia da umidade relativa no acúmulo dos intermediários sobre a superfície do TiO_2 . Neste estudo, foram gerados, em maior abundância o benzaldeído, seguido do álcool benzílico, e também traços de ácido benzóico, 2-metil *p*-benzoquinona e cresol. As quantidades acumuladas desses intermediários foram diferentes com o aumento da umidade, onde o benzaldeído diminuiu consideravelmente, o ácido benzóico aumentou levemente, e o álcool benzílico, 2-metil *p*-benzoquinona e cresol aumentaram consideravelmente. O aumento da umidade beneficia a formação de espécies de transição (compostas de benzaldeído, radical hidroxila e água) hidratadas que melhoram a conversão de benzaldeído e causam uma eliminação considerável deste intermediário. Neste estudo eles concluíram que o vapor de água tem dois papéis na OFC do tolueno: uma surge do radical $\bullet\text{OH}$ que atua como espécie ativa para oxidar os poluentes; a outra surge da molécula de água que melhora a eliminação do benzaldeído acumulado pela formação de espécies hidratadas transitórias.

Mo et al. (2013) encontraram em seu estudo que para altos conteúdos de vapor de água (>60% UR), os subprodutos na fase gás

consistem principalmente em compostos de baixo peso molecular, como metanol, acetaldeído e propileno, mas encontraram também subprodutos de alto peso molecular como benzaldeído. Ao diminuir os níveis de umidade, de 62% para 16%, foram observados uma menor quantidade de subprodutos na fase gasosa e um aumento na velocidade de degradação do tolueno. Neste estudo conclui-se que a máxima decomposição do tolueno nem sempre leva à mínima produção de subprodutos nem ao menor risco na saúde. Encontraram ainda, que o vapor de água não tem só um efeito significativo na velocidade de decomposição do tolueno, mas também na geração de subprodutos. Isto é devido a que o vapor de água tem efeitos tanto ativos como inibitórios no processo de OFC, ativos por gerar radicais hidroxilas, fortemente oxidantes e inibitórios pela adsorção competitiva.

Mo et al. (2013) representaram graficamente o possível efeito do vapor de água na produção de subprodutos (Figura 6). Quando a concentração de vapor de água é muito alta, a adsorção competitiva reduz o tempo de residência dos subprodutos na superfície do fotocatalisador. Dessa forma, tanto os produtos de baixa massa molar como os de alta massa são liberados da superfície (Figura 6a). Quando a concentração de água é menor, a adsorção competitiva é inibida, e maiores quantidades de tolueno e seus subprodutos são adsorvidos na superfície do fotocatalisador, resultando também em maior decomposição de tolueno e maior geração de subprodutos (Figura 6b). Quando a umidade se aproxima a zero (Figura 6c), os subprodutos se acumulam na superfície e bloqueiam o fotocatalisador.



Modificado de (MO; ZHANG; XU, 2013)

Devido ao fato de que a velocidade de degradação não é constante ao longo do tempo, existe um desafio a respeito do valor da constante de velocidade k que deve ser utilizada no desenho de reatores, assim como a frequência de regeneração ou troca do catalisador. Um valor incorreto de k resulta em um baixo desempenho a longo prazo.

3.6 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR

Diferentes tratamentos individuais ou combinação deles têm sido reportados para recuperar a atividade catalítica do TiO_2 utilizado em processos de OFC heterogênea de COVs.

Os tratamentos publicados incluem: expor o catalisador a ar puro e simultaneamente irradiar o catalisador com luz UV (D'HENNEZEL et al., 1998); expor o catalisador a ar úmido e simultaneamente irradiar com luz UV por certo período de tempo (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; EINAGA; FUTAMURA; IBUSUKI, 2002; JEONG et al., 2013; MO; ZHANG; XU, 2013); lavar o catalisador com uma solução de H_2O_2 (DHADA et al., 2015); e, esquentar o catalisador em diferentes temperaturas (CAO et al., 2000; DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015)

Dhada et al. (2015) estudaram três delas: aquecimento a 450°C , irradiação da superfície e lavagem com H_2O_2 . Eles encontraram que os três métodos podem regenerar o catalisador em um intervalo de 92 a 98% do valor da constante cinética. O método de aquecimento foi o mais eficiente e mais rápido. Após de 100 regenerações, eles obtiveram uma recuperação quase completa sem modificações na superfície do catalisador.

Jeong et al. (2013) recuperaram a atividade catalítica do TiO_2 desativado por meio de um processo de regeneração que consistiu em emitir luz UV sobre o catalisador em condições de umidade alta, 70% UR, por 33 horas. O catalisador regenerado mostrou maior atividade para decompor o tolueno do que o catalisador original. Isto foi devido à formação de mais radicais hidroxila na superfície do catalisador durante a regeneração.

A maioria dos tratamentos foi efetivo, permitindo a recuperação da atividade catalítica do TiO_2 . No entanto, nenhum tratamento alcançou as características do catalisador novo. Existem métodos de regeneração encontrados até o momento que permitem utilizar o catalisador sem nenhuma modificação ou recobrimento adicional por um tempo razoável. Depois de utilizar e regenerar o catalisador, por certo período

de tempo, pode-se considerar recobrir os suportes com catalisador novo ou descartar o catalisador. Ainda são necessários mais estudos sobre a desativação do catalisador de fotocátalise em sistemas gasosos para obter um conhecimento mais detalhado deste processo e assim estabelecer um estudo econômico desta tecnologia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

- Dióxido de titânio AEROXIDE[®] TiO₂ P25 (Evonik – Alemanha);
- Manta de fibra de vidro (Owens Corning – Brasil), modelo M524-C64, gramatura 30 g·m⁻², espessura de 0,29 mm, vidro de classe hidrolítica III da DIN 12111;
- Álcool etílico absoluto, teor mínimo 99,5% (LAFAN – Brasil).
- Ar sintético zero (Linde Gases Ltda – Brasil);
- Tolueno líquido, UV/HPLC-Espectroscópico, teor mínimo 99,5% (Vetec – Brasil);
- Álcool metílico UV/HPLC-Espectroscópico, teor mínimo 99,9% (Vetec – Brasil);
- Mistura gasosa de padrão primário contendo 2012 ppmv de tolueno diluído em ar sintético (White Martins - Brasil);
- Mistura gasosa de padrão primário contendo 4,01% mol/mol de CO₂, 4,039% de CO, 4% de CH₄ diluídos em argônio (White Martins - Brasil).

4.2 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Para este trabalho, foi utilizado como catalisador o dióxido de titânio (TiO₂), AEROXIDE[®] TiO₂ P25, sem nenhum tratamento prévio.

Como suporte, sobre o qual as moléculas de TiO₂ foram depositadas, foi selecionada uma manta fina de fibra de vidro. Este suporte foi escolhido por apresentar diversas vantagens, tais como: a sua porosidade e espessura as quais permitem uma difusão eficiente da luz; a sua estabilidade à radiação UV; a sua facilidade de adaptação às diversas formas; a sua capacidade de reter o TiO₂ na sua superfície de forma adequada formando filmes finos.

A manta de vidro foi cortada em lâminas de 30 cm de comprimento por 23 cm de largura, e posteriormente dobradas várias vezes em forma de sanfona juntando os extremos de maneira a formar um cilindro (Figura 7). O cilindro foi então sustentado com a ajuda de circunferências de arame, para evitar qualquer deformação. Com este formato de suporte, foi possível aumentar a área superficial e impregnar

uma maior quantidade de catalisador. Desta forma, o suporte apresentou uma boa disposição dentro do reator, permitindo também uma irradiação homogênea sobre sua superfície.

A deposição do TiO_2 foi realizada com uma metodologia desenvolvida a partir de uma variação do método descrito por Palau et al. (2012). Para isto, foi preparada uma suspensão aquosa de etanol 20% v/v contendo TiO_2 (10% m/v), a qual foi agitada vigorosamente em agitador magnético durante 30 minutos para assegurar a homogeneidade e melhorar a dispersão das partículas. Os suportes previamente descritos foram então imersos nesta suspensão por 20 min, a fim de impregnar a totalidade da superfície. Em seguida, o suporte foi retirado da suspensão com o auxílio de uma pinça, e mantido suspenso por 10 s para drenar o excesso. Logo, os suportes foram secados em uma estufa por 1 h a 120 °C, resfriados a temperatura ambiente e soprados com ar comprimido para retirar o excesso de catalisador não retido. Com este procedimento foi possível impregnar aproximadamente 1,6 g de TiO_2 . Assim, obteve-se uma concentração volumétrica de $2,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 por volume de reator, correspondente à $23,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de TiO_2 por área de suporte.

A quantidade de TiO_2 impregnada foi determinada por diferença da massa do suporte antes e depois de impregnado e seco. Para manter a reprodutibilidade dos experimentos, quando necessário, a massa de TiO_2 impregnada foi ajustada da seguinte forma. Para uma massa de TiO_2 impregnada menor do que 1,6 g, uma quantidade a mais de suspensão foi gotejada sobre a fibra com o auxílio de uma pipeta. No caso em que a massa impregnada foi maior do que 1,6 g, ar comprimido foi soprado até a fibra atingir a quantidade padrão do catalisador.

O conjunto de manta de vidro impregnada com TiO_2 será chamado daqui para frente “fotocatalisador”. O fotocatalisador preparado foi disposto dentro do reator entre os dois tubos, ocupando o espaço vazio, conforme mostra a Figura 7.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

O dióxido de titânio AEROXIDE® TiO_2 P25 utilizado neste estudo é composto por um pó com 80% de anatase e 20% de rutilo, aproximadamente. As propriedades físico-químicas disponibilizadas pelo fornecedor podem ser visualizadas na Tabela 2.

Figura 7. Disposição do fotocatalisador dentro do reator, a) seção transversal do reator anular; b) reator empacotado.

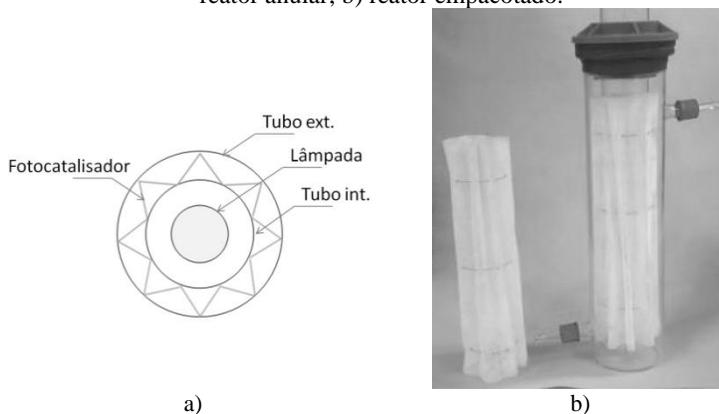


Tabela 2. Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio conforme a ficha técnica de Evonik Industries.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
Área superficial específica (BET)	$50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Tamanho médio de partícula	20 nm
Densidade compactada	$130 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Pureza	$\geq 99,50\%$

Outras propriedades do fotocatalisador foram determinadas por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TGA).

4.3.1 Análise morfológica

Para caracterizar a morfologia do fotocatalisador, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

Para as análises, a amostra foi revestida com uma película de ouro e analisada em um microscópio eletrônico de varredura (modelo JEOL JSM-6390VL), a uma energia de 15 KeV com gamas de ampliação até 1000 vezes. As imagens foram digitalizadas em um tempo de 60 segundos, e as medições sobre as imagens foram feitas com ajuda do software ImageJ.

4.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi feita com o objetivo de caracterizar o fotocatalisador em relação ao seu comportamento térmico e também para determinar a presença de compostos adsorvidos pelo catalisador. As análises foram realizadas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente, em um analisador termogravimétrico (modelo DTG60/60H Shimadzu – Japão). Para os experimentos foi utilizada aproximadamente 50 mg de amostra, e uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 800°C em atmosfera de N_2 (99,996% de pureza) e de ar sintético zero, com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Um sistema de fluxo contínuo foi construído para estudar a degradação do tolueno gasoso por fotocatalise heterogênea, conforme montagem experimental mostrada na Figura 8. Detalhes dos equipamentos, materiais e procedimentos experimentais estão apresentados neste capítulo.

O sistema foi construído utilizando:

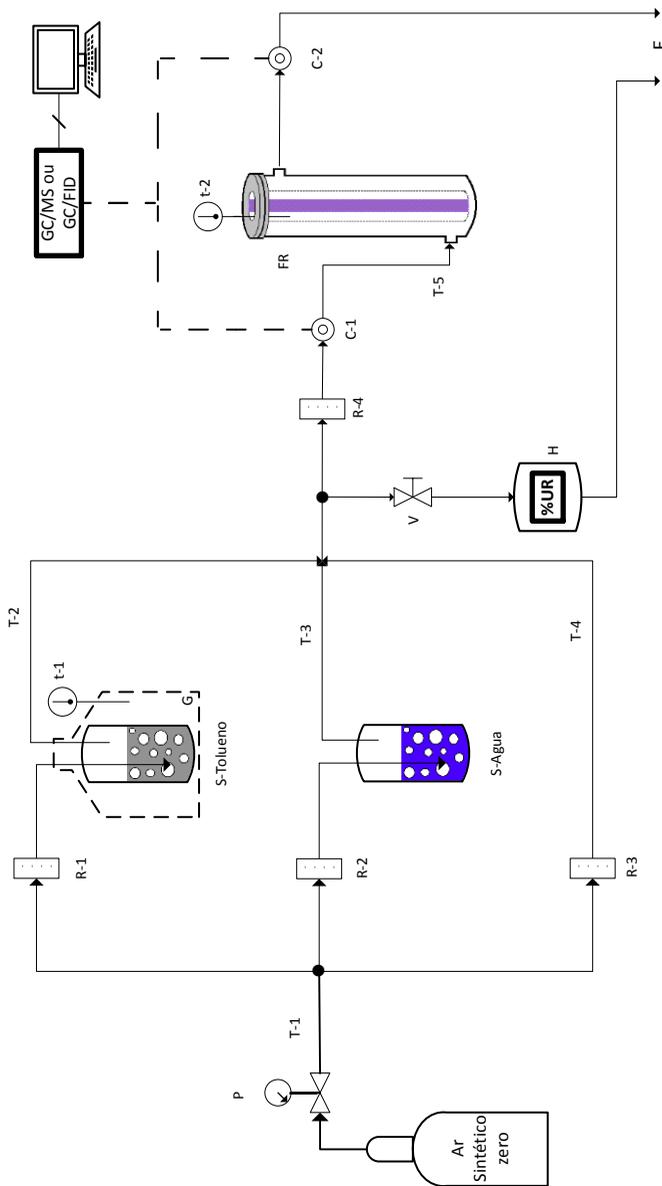
- ✓ Rotômetros para o controle manual do fluxo volumétrico com capacidades de: 0 até $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (R-1; R-3) (Dwyer); de 0 até $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (R-2) e 0 até $0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (R-4) (OMEL). Os rotômetros foram calibrados com ajuda de um bolhômetro de vidro nas CNTP;
- ✓ Bolhômetro de vidro para medição da vazão do reator (Dist-Brasil);
- ✓ Tubos e conexões de aço inox (SS316) de 1/4” e 1/8”, e tubos flexíveis de PFA (Perfluoroalcoxialcanos) de 6 mm, que são quimicamente resistentes, não permeáveis por gases e não adsorvem o tolueno do sistema experimental;
- ✓ Saturadores de vidro de 100 mL (Dist-Brasil);
- ✓ Banho de gelo para controle de temperatura do saturador de tolueno (G);
- ✓ Fotoreator de fluxo contínuo composto por dois tubos coaxiais de 28 cm de altura: tubo interno de quartzo com diâmetro interno de 39 mm e externo de 44 mm; tubo externo de borossilicato com diâmetro interno de 70,6 mm e externo de 75 mm, com entrada e saída de tampa com rosca. Os tubos foram unidos por meio de um adaptador de rosca de PVC com

anel de vedação que facilita a separação das peças e proporciona fechamento adequado. O volume efetivo do reator é 670,4 mL. O reator foi revestido externamente com folha de alumínio com o objetivo de potencializar a capacidade de iluminação da lâmpada por conta do fenômeno de reflexão e para evitar espalhar a luz fora do reator;

- ✓ Fonte de irradiação: lâmpada com emissão na banda UV-A com um espectro centrado no comprimento de onda de 365 nm, do tipo fluorescente Black Light Blue de 8W, 16 mm de diâmetro e 288,3 mm de comprimento (modelo TL 8W BLB de PHILIPS). A lâmpada foi posicionada no centro do reator para assegurar uma iluminação uniforme sobre toda a superfície do catalisador;
- ✓ Higrômetro (TFA-Alemanha, modelo No. 30.5000.02);
- ✓ Termômetro digital (TFA-Alemanha), para monitoramento da temperatura do reator (t-2);
- ✓ Termômetro de mercúrio para monitoramento da temperatura do saturador de tolueno (t-1);
- ✓ Capela de exaustão (E).

Figura 8. Montagem Experimental.

Legenda: (P) regulador de Pressão, (R) rotâmetro, (S) saturador, (G) banho de gelo, (t) termômetro, (T) tubulação, (V) válvula, (GC/MS ou GC/FID) (H) higrômetro, (C) ponto de coleta, (E) exaustão e (FR) fotoreator.



4.5 OPERAÇÃO EXPERIMENTAL

Todas as concentrações gasosas, as vazões volumétricas e as umidades relativas deste trabalho são dadas sob 0° C e 1 atm, como condições de referência CNTP.

Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica, com temperaturas do reator de 58,3±0,6 °C, durante a adsorção, e de 54,8±0,9 °C, durante a reação. Foi utilizada uma concentração de tolueno de entrada de 555±18 ppmv, e os seguintes tempos de residência: 7,1 min, 3,7 min e 2,4 min, que correspondem às vazões em mL_N·min⁻¹ de 94±1; 184±1 e 277±1, respectivamente. Além disso, foram feitos experimentos em diferentes umidades relativas (0% e 46±3%).

Uma corrente de ar sintético zero, proveniente de um cilindro a 120 kPa de pressão, foi dividida em três correntes para a preparação da alimentação do reator. Suas respectivas vazões volumétricas foram medidas e controladas com rotâmetros volumétricos (R-1; R-2; R-3) previamente calibrados.

A primeira e a segunda corrente (T-2 e T-3) foram utilizadas para abastecimento do reator com vapor de tolueno e água. Os dois fluxos de ar sintético, regulados pelos rotâmetros R-1 e R-2, levam os componentes ao reator seguindo o mesmo processo: o ar é borbulhado diretamente no líquido puro (água destilada ou tolueno) através de saturadores de vidro de modo que o ar sai levando o componente em fase vapor até a saturação. Assume-se que o tempo de residência do gás é suficiente para alcançar o equilíbrio de saturação. A primeira corrente passa pelo saturador de tolueno (S-Tolueno), que é mantido a 0°C graças a um banho de gelo isolado em uma câmara de isopor perfeitamente fechada. A segunda corrente passa por um umidificador (S-Água) a temperatura ambiente. A terceira corrente é misturada com as outras duas sem nenhuma modificação para produzir a corrente de entrada ao reator.

As concentrações molares (γ) de tolueno e de umidade nas correntes foram calculadas por meio da lei de Dalton (Equação 17). Foi considerada uma pressão de vapor da água e de tolueno na saída dos saturadores igual à pressão de saturação de vapor (P_v). Essa foi calculada na temperatura do saturador com a equação de Antoine (Equação 18), cujas constantes podem se encontrar na Tabela 3.

$$P_V = y \cdot P_{total} \quad (17)$$

$$\log_{10} P_V = A - \frac{B}{T + C} \quad (18)$$

Tabela 3. Constantes de Antoine (P em bar e T em Kelvin). *

<i>Substância</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Tolueno	273,13-297,89	4,23679	1426,448	-45,957
Água	273-303	5,40221	1838,675	-31,737

*Dados da NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2011)

Por meio do balanço de massa, foram determinadas as vazões requeridas das três correntes (T-2, T-3 e T-4) para obter a concentração de tolueno, a umidade relativa e a vazão na entrada do reator desejadas.

Logo antes da entrada e depois da saída do reator foram posicionados os pontos de coleta das amostras (C-1 e C-2) para medir a concentração dos gases de interesse. Para esta finalidade, foram instalados dois septos de silicone que oferecem boa vedação e permitem uma adequada coleta das amostras.

A umidade relativa da corrente de entrada foi monitorada continuamente usando um higrômetro que foi mantido dentro de uma câmara secundária (H), pela qual foi continuamente injetada uma corrente de gás proveniente da mistura de entrada. Esta corrente foi regulada por meio de uma válvula de alívio, a fim de prevenir um excesso de pressão no sistema.

A medição da vazão que circula através do reator foi feita com ajuda de um cronômetro e um bolhometro de vidro conectado à saída do reator. O reator é unicamente aquecido pela lâmpada. A temperatura do reator foi monitorada com um termômetro digital posicionado dentro do tubo interno do reator.

4.6 PROTOCOLO DO EXPERIMENTO

Os experimentos individuais de degradação fotocatalítica do tolueno gasoso seguiram um protocolo que pode ser dividido em 4 etapas: aquecimento do reator, estabilização da corrente de entrada, adsorção dos reagentes no fotocatalisador e finalmente a reação fotocatalítica. Cada etapa está descrita nos itens seguintes. A maior parte

dos experimentos foi realizada com fotocatalisador novo. Apenas nos estudos de regeneração, o fotocatalisador foi reutilizado.

4.6.1 Aquecimento do reator

As lâmpadas requerem certo tempo para estabilizar a radiação emitida após ligadas. Além do mais, aquecem gradualmente até chegar a uma temperatura constante. A adsorção e a reação são processos dependentes da temperatura, assim, manter a temperatura constante no reator é importante neste estudo, já que a influência da temperatura não é objeto deste estudo.

Inicialmente, a lâmpada foi coberta totalmente com folha de alumínio e inserida dentro do reator. Em seguida, a lâmpada foi ligada e ar sintético zero foi injetado dentro do reator por 20 min. Este procedimento foi realizado com o objetivo de retirar a umidade, estabilizar a radiação emitida e a temperatura do reator. Uma vez que a temperatura do reator se estabilizou, iniciou-se a etapa da adsorção.

4.6.2 Estabilização da corrente de entrada

Durante esta etapa, a tubulação de entrada do reator foi desconectada. Enquanto a temperatura do reator é estabilizada, os fluxos das correntes com água e com tolueno foram ajustadas, abrindo-se as válvulas de R-1 e R-2. Os rotâmetros foram ajustados em função das vazões calculadas com o balanço de massa. Foram feitas medições da concentração de tolueno, e monitoramento da umidade relativa da mistura. A fim de melhorar a precisão, ajustaram-se as vazões das correntes que compõem a mistura (T-2, T-3 e T-4) para obter a concentração e umidades desejadas.

A vazão da corrente de entrada foi regulada pela válvula do rotâmetro (R4) conectada a um bolhômetro. A válvula do by-pass (V) permite aliviar a pressão do sistema. Uma vez que a concentração da mistura foi constante, iniciou-se a etapa da adsorção.

4.6.3 Adsorção

Para dar início à adsorção, conectou-se a tubulação que leva a mistura à entrada do reator. Monitorou-se continuamente a concentração de tolueno na entrada e na saída do reator. Quando o equilíbrio foi alcançado, ou seja, onde a concentração na entrada foi igual à concentração na saída, iniciou-se a reação.

4.6.4 Reação

Como explicado anteriormente, o fotocatalisador deve ser irradiado com luz UV-A para se ativar. Assim, para iniciar a reação, a folha de alumínio da lâmpada foi retirada. Durante toda a reação, as concentrações de tolueno da entrada e da saída do reator foram monitoradas, além da concentração de CO₂ no fluxo de saída.

4.7 MEDIÇÕES DE EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO

A eficiência da degradação fotocatalítica do tolueno foi expressa em termos de conversão de tolueno (X) (Equação 19), de rendimento de CO₂ (Equação 20) e seletividade de CO₂ (Equação 21):

$$X (\%) = \frac{C_{e_{tolueno}} - C_{s_{tolueno}}}{C_{e_{tolueno}}} \times 100 \quad (19)$$

$$R_{CO_2} = \frac{C_{s_{CO_2}}}{C_{e_{tolueno}}} \quad (20)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{C_{s_{CO_2}}}{(C_{e_{tolueno}} - C_{s_{Tolueno}}) \times 7} \times 100 \quad (21)$$

onde $C_{e_{tolueno}}$ e $C_{s_{tolueno}}$ são as concentrações de entrada e saída do reator de tolueno e $C_{s_{CO_2}}$ a concentração de CO₂ na saída do reator, expressas em ppmv.

O tempo de residência (τ) do gás dentro do reator foi calculado de acordo com a seguinte equação (22):

$$\tau = V/Q \quad (22)$$

onde V (mL) e Q (mLN·min⁻¹) representam o volume do reator vazio e a vazão volumétrica gasosa, respectivamente.

4.8 ANÁLISE DOS GASES

4.8.1 Coleta das amostras

As amostras gasosas na entrada e na saída do reator foram retiradas a intervalos de tempo regulares e coletadas com seringas do tipo GASTIGHT de 250 μL (modelo 1725RN, marca HAMILTON) e GASTIGHT de 1 mL (modelo 1MR-GT, marca SGE). As amostras foram imediatamente analisadas depois da coleta.

Para coletar as amostras, a seringa foi inicialmente inserida no septo do ponto de coleta, e purgada com o gás do sistema por três vezes consecutivas. Logo em seguida, a amostra foi coletada, puxando o êmbolo da seringa lentamente até sua graduação máxima. Finalmente, a amostra foi levada para o equipamento de análise (GC/MS ou GC/TCD-FID) mantendo-se o embolo da seringa pressionado para evitar a diluição da amostra com ar atmosférico. Imediatamente antes de injetar a amostra no cromatógrafo, o êmbolo foi ajustado até o volume desejado. A amostra foi então injetada no equipamento rapidamente e em uma única vez. Uma vez a seringa retirada, iniciava-se a análise.

4.8.2 Análise

As medidas das concentrações de tolueno na corrente de entrada e de saída do reator, assim como a identificação qualitativa dos compostos gasosos desconhecidos formados como intermediários, foram feitas utilizando um cromatógrafo gasoso (GC 2010, Shimadzu - Japão) acoplado a espectrômetro de massas (QP 2010 Plus, Shimadzu- Japão) (GC/MS), no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC).

No cromatógrafo foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida RTX-5MS (Restek – Estados Unidos), composta por 100% de difenil dimetilpolissiloxano como fase estacionária (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme). Hélio 5.0 analítico (White Martins - Brasil) foi utilizado como gás de arraste.

O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons (EI), com uma energia de ionização de 70 eV. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme autotuning.

As amostras foram injetadas manualmente no GC/MS, imediatamente após a coleta.

As condições cromatográficas utilizadas para as diferentes análises são apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Condições cromatográficas para análise do tolueno no GC/MS.

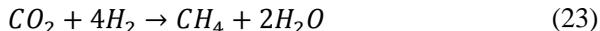
<i>Cromatógrafo gasoso</i>	
Modo de injeção	Split (1:20)
Volume injetado	100 μ L
T _{injetor}	200 °C
Vazão do gás de arraste He	1,30 mL·min ⁻¹
Rampa de aquecimento na coluna	Inicial: 40 °C (2 min)
	40-60 °C (10 °C·min ⁻¹) 60-100 °C (20 °C·min ⁻¹)
Tempo de análise	6,0 min.
<i>Espectrômetro de massas</i>	
T _{fonte de íons}	200 °C
T _{interface}	200 °C
Modo de varredura	SIM
Íon monitorado	m/z tolueno = 91
Corte de solvente	2,0 min
Tempo de aquisição de dados	2,5 -6,0 min

Tabela 5. Condições cromatográficas para análise dos intermediários no GC/MS.

<i>Cromatógrafo gasoso</i>	
Modo de injeção	Split (1:20)
Volume injetado	300 μ L
T _{injetor}	200 °C
Vazão do gás de arraste He	1,30 mL·min ⁻¹
Rampa de aquecimento na coluna	Inicial: 35°C (5 min)
	35-200 °C (10 °C·min-1)
Tempo de análise	21,5 min
<i>Espectrômetro de massas</i>	
T _{fonte de íons}	200 °C
T _{interface}	200 °C
Modo de varredura	SIM
Íons monitorados / tempo de aquisição de dados	m/z = 29 e 60 / 1,00-1,40 min;
	m/z = 77 e 91 / 1,41-5,50 min;
	m/z = 77 e 106 / 5,51-11,00 min;
	m/z = 77, 79, 105 e 122 / 11,01-21,5 min.
Corte de solvente	1,0 min
Tempo de aquisição de dados total	1,0 -21,5 min

A identificação dos compostos desconhecidos foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas com a biblioteca de dados de espectros de massa da NIST library disponível no equipamento. A análise semi-quantitativa dos compostos encontrados foi realizada por meio de uma abordagem simplificada (método de normalização): a concentração percentual de cada composto, em cada análise, foi calculada assumindo-se que o somatório das áreas cromatográficas de todos os compostos identificados fosse igual a 100%.

A quantificação do CO₂ formado durante a foto-oxidação do tolueno foi realizada em um cromatógrafo gasoso modelo GC-2014ATFSPL (Shimadzu- Japão), equipado com uma coluna empacotada 60/80 Carboxen 1000 (12390-U, 4,5 m, d.i. 2,1 mm), detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD). Argônio (99,999 vol.%) foi utilizado como gás de arraste. Devido à baixa resposta do FID ao CO₂, utilizou-se um metanador acoplado (modelo MTN-1, contendo o catalisador Shimalite-Ni, da Shimadzu - Japão) que converte CO₂ e/ou CO a metano (Equação 23), possibilitando quantificar a presença destes gases no FID em baixas concentrações.



As amostras foram injetadas manualmente no GC/TCD-FID imediatamente após cada coleta. As condições cromatográficas utilizadas para a detecção do CO₂ são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições cromatográficas para análise do CO₂ no GC/TCD-FID.

<i>Cromatógrafo gasoso</i>	
Volume injetado	1 mL
T _{injetor}	210 °C
T _{detector}	220 °C
Corrente TCD	45 mA
Vazão do gás de arraste Ar	30 mL·min ⁻¹
T _{metanador}	400 °C
Rampa de aquecimento na coluna	Inicial: 180 °C (1 min) 180-210°C (20 °C·min ⁻¹) Final: 210 °C (2,5 min)
Tempo de análise	5,0 min

Curvas de calibração

A curva de calibração para cada substância de interesse é fundamental na quantificação por cromatografia. Os padrões de calibração devem ser o mais parecido possível às amostras analisadas, e devem ser injetados nas mesmas condições utilizadas para a curva padrão. Portanto, os padrões utilizados foram compostos de misturas gasosas com concentrações certificadas.

A curva de calibração do GC/MS para o tolueno gasoso foi feita utilizando uma mistura de padrão primário contendo 2012 ppmv de tolueno diluído em ar sintético. Enquanto à curva de calibração do GC/TCD-FID para CO₂, utilizou-se uma mistura gasosa de padrão primário contendo 4,01% mol/mol de CO₂, 4,039% de CO, 4% de CH₄ diluídos em argônio.

Para coletar as amostras dos cilindros de gás padrão, a agulha da seringa foi inserida em um septo posicionado na válvula de saída do cilindro. A purga foi feita tirando o êmbolo totalmente da seringa e permitindo fluir o gás por alguns segundos. Desta forma se evitava a contaminação do padrão com ar atmosférico.

Os padrões foram injetados em diferentes volumes em triplicata. A concentração mínima detectável ou limite de detecção (LD) e o limite inferior de quantificação (LQ) foram calculados com as Equações (24) e (25) (HARRIS, 2012).

$$LD = \frac{3s}{m} \quad (24)$$

$$LQ = \frac{10s}{m} \quad (25)$$

Onde s é o desvio padrão de cinco medições feitas com amostras de ar sintético puro (branco) e m é o coeficiente angular da curva de calibração.

4.9 EXPERIMENTOS COM BRANCOS

Testes em branco foram realizados nas mesmas condições experimentais sem promover nenhuma reação com o fim de descartar possíveis interferências no estudo. Os testes em branco incluíram:

- Branco 1: lâmpada ligada, sem suporte (manta de vidro) e sem catalisador;
- Branco 2: lâmpada ligada e sem catalisador (com suporte mas sem TiO₂ impregnado);
- Branco 3: fotocatalisador com 0,78 g de TiO₂ no escuro (a lâmpada era ligada para esquentar o reator mas estava coberta);
- Branco 4: fotocatalisador com 1,63 g de TiO₂, no escuro (a lâmpada era ligada para esquentar o reator mas estava coberta).

4.10 EXTRAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS

A identificação dos produtos acumulados na superfície do TiO₂ foi feita por extração do catalisador com metanol, seguido por análise via GC/MS. Isto foi feito com o objeto de isolar as substâncias que envenenam o catalisador e determiná-las qualitativamente.

As amostras desta etapa foram coletadas a partir do fotocatalisador desativado no final de cada experimento (reação). Com a ajuda de uma micro-espátula, a superfície do suporte contendo o catalisador foi raspada até obtenção de uma quantidade considerável de pó. O pó obtido foi peneirado com uma abertura de malha de 106 µm (150 mesh) para retirar a fibra de vidro presente.

Aproximadamente 0,050 g de catalisador foram diluídos em 2 mL de metanol líquido em tubos de vidro, que foram mantidos por 15 minutos em banho sob ultrassom, em temperatura ambiente e 25 kHz. Em seguida, a solução foi centrifugada por 30 minutos a 5000 rpm. O líquido sobrenadante foi analisado por GC/MS (descrito no item 4.8.2) para a determinação dos intermediários adsorvidos no catalisador, nas condições cromatográficas apresentadas na Tabela 7. Para a injeção destas amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (AOC-20i, Shimadzu - Japão), o volume de amostra injetada foi de 3,0 µL.

4.11 REGENERAÇÃO DO FOTOCATALISADOR DESATIVADO

Finalizado o experimento da reação, observou-se uma mudança na coloração do fotocatalisador, passando de branco no início do experimento a laranja no final. O que confirma o envenenamento do fotocatalisador.

Tabela 7. Condições cromatográficas para análise dos intermediários adsorvidos com GC/MS.

<i>Cromatógrafo gasoso</i>	
Modo de injeção	Split (1:20)
Volume injetado	3 μL / injetor automático.
T _{injetor}	280 °C
Vazão do gás de arraste He	1,30 mL·min ⁻¹
Rampa de aquecimento na coluna	Inicial: 40 °C (5 min)
	40-180 °C (10 °C·min ⁻¹)
	Final: 180 °C (5 min)
Tempo de análise	24,0 min
<i>Espectrômetro de massas</i>	
T _{fonte de íons}	250 °C
T _{interface}	260 °C
Modo de varredura	Full scan
Íons monitorados (m/z)	45 até 150
Corte de solvente	2,0 min
Tempo de aquisição de dados	2,9 -24,0 min

Dois métodos foram testados para regenerar o fotocatalisador. Nos dois métodos se irradiava o fotocatalisador na mesma disposição utilizada nos experimentos. No primeiro método, foi utilizado fluxo contínuo de ar puro por 72 horas. No segundo, foi passado continuamente ar úmido (~50% UR) por 13 horas.

Mudanças da cor no fotocatalisador e análise dos gases na corrente de saída foram acompanhadas durante a execução dos dois métodos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. Primeiramente, está apresentada a caracterização do fotocatalisador, seguida das curvas de calibração dos equipamentos usados na medição dos gases, dos ensaios de degradação fotocatalítica do tolueno e da desativação do catalisador e intermediários gerados na OFC. Por último, estão mostrados os resultados da regeneração do fotocatalisador desativado.

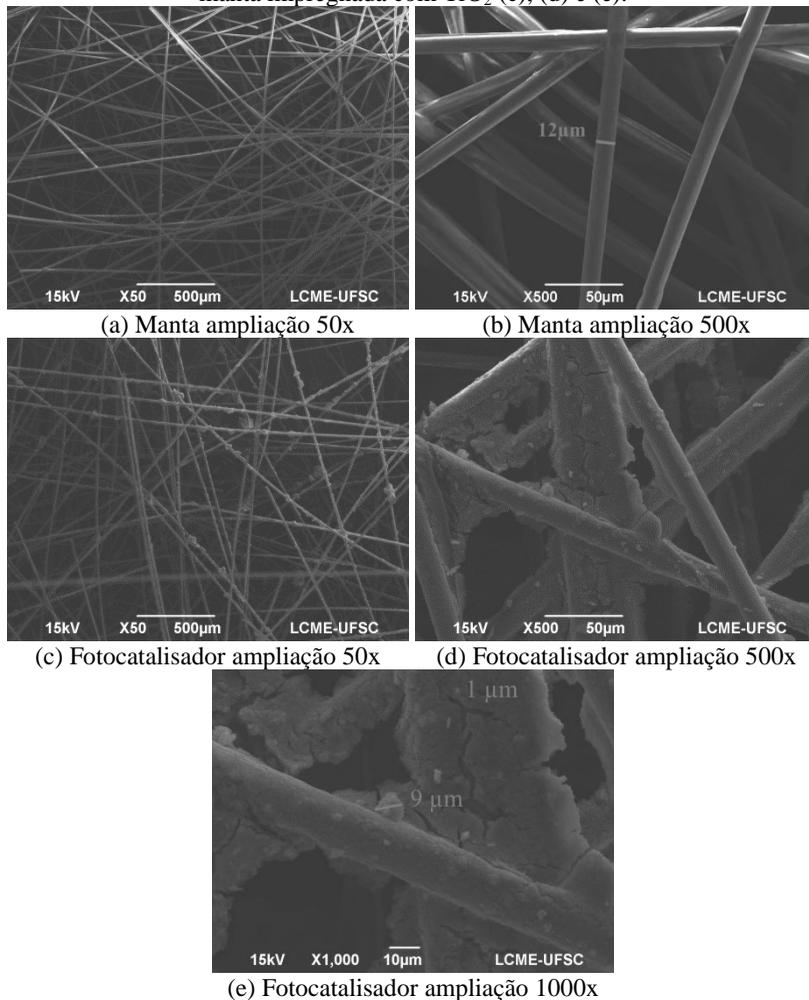
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Análise morfológica

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da manta de vidro original e do fotocatalisador é mostrada na Figura 9. As Figuras 9 (a) e (b) mostram as imagens do suporte sem nenhum tratamento, onde observa-se fibras de vidro aleatórias com um diâmetro médio de 12 μm .

Nas imagens do MEV do fotocatalisador, Figuras 9 (c), (d) e (e), observa-se uma ampla variedade de formas e distribuição de aglomerados de TiO_2 . Das quais, pode-se destacar duas estruturas principais. O primeiro tipo de estrutura é composta de aglomerados irregulares de partículas com diâmetro entre 1 e 9 μm . Estas bolhas irregulares estão aleatoriamente dispersas sobre as fibras. A formação destes aglomerados é atribuída ao tratamento térmico utilizado no preparo do fotocatalisador, onde o aquecimento pode promover a sinterização ou aglomeração de partículas de TiO_2 . A formação deste tipo de agregados foi também descrito por Palau et al., (2012). O segundo tipo de estrutura mostra as fibras completamente recobertas, onde o TiO_2 forma uma camada de espessura que varia aproximadamente desde 1 até 5 μm . Observa-se a presença de camadas irregulares de TiO_2 aderido às fibras. Este tipo de estrutura formada sobre as fibras de vidro tem sido previamente descrita por Doucet et al. (2006) e Palau et al. (2012).

Figura 9. Imagens da análise de MEV da manta de vidro original (a) ,(b) e da manta impregnada com TiO_2 (c), (d) e (e).



5.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO GC/MS E GC/TCD-FID

As curvas de calibração para a quantificação de tolueno e CO_2 por GC/MS e GC/TCD-FID são apresentadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente. O eixo das abscissas representa a concentração em ppmv e o eixo das ordenadas representa a área do pico.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados de acordo como descrito na página 66. A equação da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados aparece em cada um dos gráficos das curvas de calibração.

As incertezas das medições feitas para cada volume de padrão são representadas nas figuras com as barras de erro. Os valores destas barras correspondem aos valores experimentais do desvio padrão. Os coeficientes de correlação obtidos demonstram um ajuste linear adequado.

Apresentam-se na Tabela 8 as propriedades destas curvas, onde o intervalo analítico é determinado com ajuda do LQ e do volume de padrão máximo injetado. E o desvio máximo corresponde ao desvio máximo encontrado das diferentes medições (para um mesmo volume injetado) da media.

Figura 10. Curva de calibração do GC/MS região linear para a análise quantitativa do tolueno gasoso.

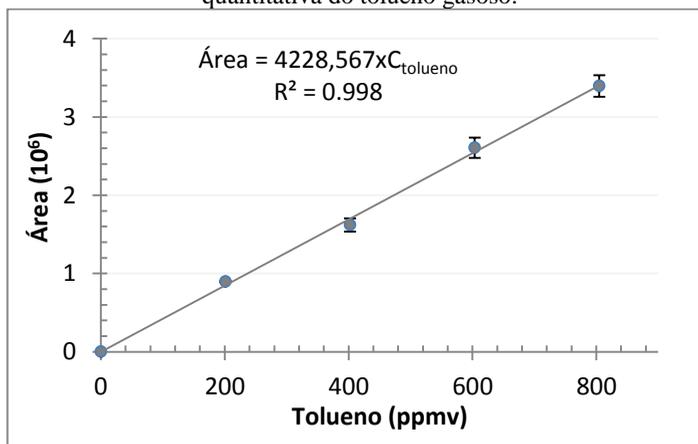
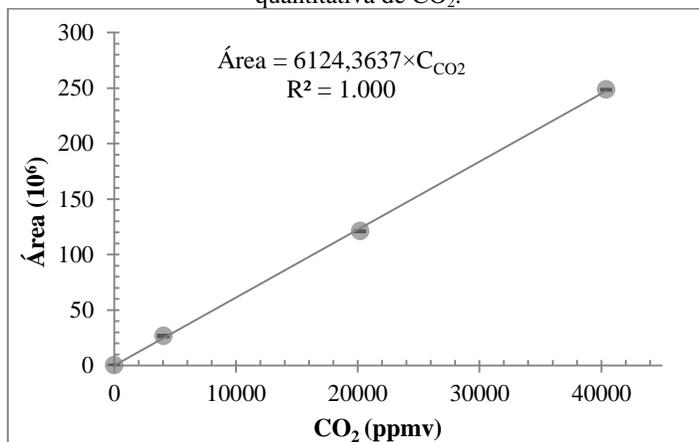


Tabela 8. Propriedades das curvas de calibração.

<i>Analito</i>	<i>R²</i>	<i>Coefficiente Angular</i>	<i>Intervalo analítico (ppmv)</i>	<i>LD (ppmv)</i>	<i>LQ (ppmv)</i>	<i>Desv. máximo (%)</i>
Tolueno GC/MS	0,998	4228,567	0,0072 – 805	0,0022	0,0072	5,7
CO ₂ GC/TCD-FID	1,000	6124,364	6 – 40390	1,742	5,805	2,8

Figura 11. Curva de calibração do GC/TCD-FID região linear para análise quantitativa de CO₂.



5.3 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TOLUENO

5.3.1 Considerações gerais

Foi preciso realizar várias corridas preliminares na planta experimental com o fim de conceber uma montagem experimental prática, testar seu correto funcionamento e encontrar as melhores condições de operação.

As maiores dificuldades encontradas durante estas corridas preliminares foram:

- Variação na temperatura do reator: afetando em primeiro lugar a vazão dentro do reator, já que em sistemas a pressão constante o volume ocupado pelos gases é diretamente proporcional à temperatura. E em segundo lugar, afetando o processo de adsorção/dessorção. Evidenciou-se durante a etapa de adsorção, que uma vez no equilíbrio, ao diminuir a temperatura em 4 °C (de 58 até 54 °C) a concentração de tolueno na saída do reator diminuiu em 20%. Em menor temperatura, as partículas gasosas de tolueno têm menor mobilidade e ficam mais fortemente atraídas pela superfície do catalisador gerando assim menores concentrações de tolueno na corrente de saída do reator. Para manter a temperatura do reator estável durante as etapas de

adsorção e reação, usou-se o calor gerado pela lâmpada ligada dentro do reator, de acordo como descrito no item 4.6.1.

- Método de coleta das amostras: todas as seringas para amostragem de fluidos têm um volume morto, o qual contém ar atmosférico que dilui os gases coletados dando lugar a erros variáveis nas medições. Com a metodologia utilizada garantiu-se uma purga adequada que diminuiu estes erros.
- Ponto de coleta das amostras: apesar de que as moléculas gasosas se misturam rapidamente, um ponto de coleta próximo ao lugar onde se misturam as correntes iniciais gerava variações consideráveis nas medições de concentração de tolueno. Canais preferenciais das correntes iniciais no espaço da mistura poderiam ter causado estas variações. Um espaço maior entre o ponto de mistura e o ponto de coleta permitiu homogeneizar a corrente de entrada do reator minimizando as variações.

5.3.2 Avaliação do efeito da fotólise na degradação do tolueno

Para estabelecer que a degradação do tolueno só acontecesse na presença simultânea de luz UV e fotocatalisador, fizeram-se testes com brancos nas mesmas condições experimentais, mas na ausência destes componentes. A Figura 12 apresenta o comportamento da concentração do tolueno em função do tempo para estes brancos.

Os dados apresentados do branco 2, mostram a mudança na concentração de tolueno no reator sob fotólise, onde o processo ocorre isento de catalisador e unicamente pela ação da luz UV. Pode-se dizer que o efeito da fotólise é desprezível, dado que a concentração de tolueno na saída alcança a da entrada, atingindo o equilíbrio do sistema ($C_s/C_e = 1$). Além disso, não foi detectado a formação de CO_2 ou outros gases.

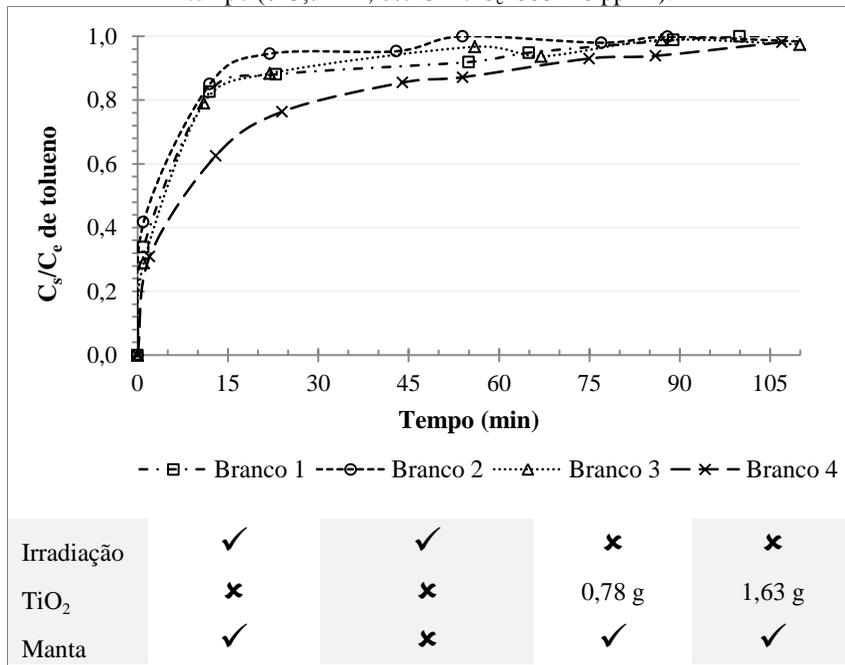
Observa-se nos brancos 3 e 4 que depois de um certo tempo, C_s é igual C_e , e permanece estável. Estes resultados não mostram degradação do tolueno, portanto, pode-se dizer que o catalisador não é ativo sem a presença de luz UV.

Não foi observado reatividade nestes experimentos. Como foi encontrado por outros autores (KOROLOGOS et al., 2012; MARCÌ et al., 2003), para que a degradação fotocatalítica do tolueno ocorra é necessária a presença de oxigênio, catalisador e irradiação.

O comportamento similar dos brancos 2 e 3 permite dizer que a adsorção de tolueno com carga de TiO_2 de 0,78 g é baixa. Por outro

lado, para uma carga maior, de 1,63 g de TiO_2 (Branco 4), se evidencia maior adsorção de tolueno. Isto beneficia o processo catalítico ao aumentar o número de sítios ativos disponíveis entre as moléculas do poluente e o TiO_2 , e assim decidiu-se trabalhar com essa carga de TiO_2 para todos os experimentos.

Figura 12. Mudanças na concentração de tolueno dos brancos como função de tempo ($\tau=3,7$ min, 0% UR e $C_e=555\pm 18$ ppmv).



✓ : Presente ; × : Ausente.

5.4 ETAPAS DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos foram divididos em quatro etapas: aquecimento do reator, estabilização da corrente de entrada, adsorção dos reagentes no fotocatalisador e reação fotocatalítica. Esta divisão permitiu controlar as condições de operação e estudar separadamente o processo de adsorção do processo da reação.

Os gráficos padrão de um experimento típico são apresentados nas Figuras 13 e 14. Em um experimento normal, a composição da corrente de ar poluído era inicialmente estabilizada às concentrações

desejadas de umidade e tolueno. Uma vez que a temperatura do reator ficava estável, a corrente de ar poluído era introduzida no reator na ausência de luz UV, dando lugar à adsorção. Durante esta etapa observou-se em todos os experimentos, um aumento da temperatura do reator de até 2 °C ($\Delta T=2$ °C para τ de 2,4 e 3,2 min, e $\Delta T=1$ °C para τ de 7,2 min) (Figura 14). Este comportamento é característico dos processos de adsorção, por ser um processo exotérmico.

Uma vez que se chegava ao equilíbrio de adsorção gás – sólido, onde $C_{STolueno}$ era aproximadamente igual a $C_{eTolueno}$, permitiu-se a irradiação por luz UV do sistema e desta forma a ativação do catalisador. Como pode ser observado na Figura 13, a diminuição da concentração de tolueno e a geração de CO_2 corroboram com a ocorrência da degradação fotocatalítica. Observa-se também na Figura 14 o decrescimento da temperatura no reator, prova de que a reação global de decomposição é endotérmica.

Para fins comparativos, a degradação fotocatalítica do tolueno em um reator de fluxo contínuo foi estudada com três tempos de residência, 2,4 min, 3,2 min e 7,1 min, e duas condições de umidade, 0% UR e 46 ± 3 % UR. A concentração de tolueno, a carga e a disposição do catalisador, assim como a luz irradiada foram mantidos constantes. Os resultados destes experimentos serão abordados nos seguintes itens.

Figura 13. Padrão de concentração de tolueno e CO₂ medidos em um experimento típico. (Condições experimentais: $\tau=7,2$ min, UR=49 \pm 1%).

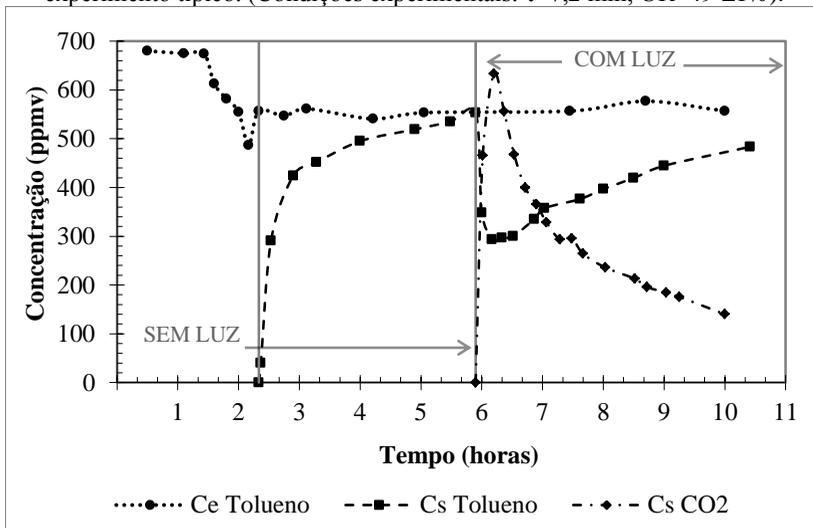
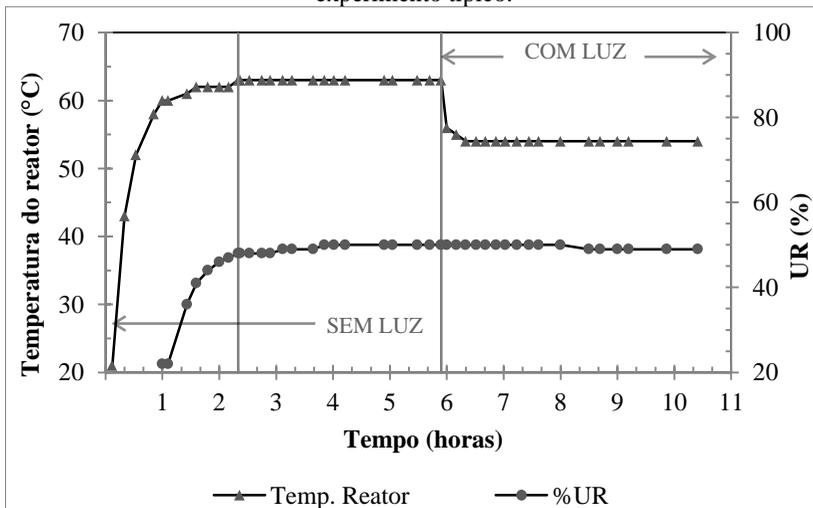


Figura 14. Perfis de temperatura e umidade relativa medidos em um experimento típico.



5.4.1 Etapa de adsorção

A OFC compreende uma cadeia de fenômenos que controlam seu desempenho geral (Ver item 3.3.1.1). Um destes fenômenos é a adsorção dos poluentes gasosos na superfície catalítica sobre os sítios ativos. Este fenômeno é influenciado pela transferência de massa, concentração dos reagentes (neste caso os poluentes, oxigênio e água), temperatura e área efetiva do catalisador.

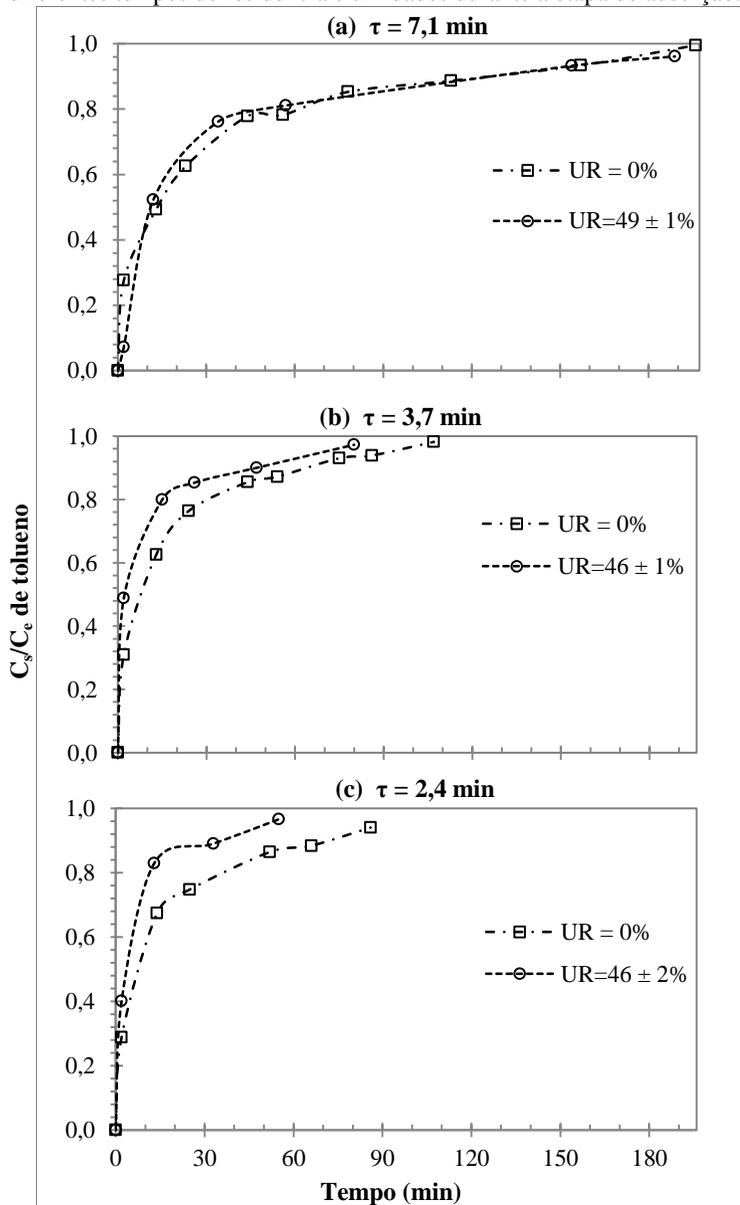
As Figuras 15 (a), (b) e (c) apresentam as mudanças na concentração de tolueno na saída comparadas com a concentração de entrada (C_s/C_e) em função do tempo. Considerou-se C_e como a média das medições de $C_{eTolueno}$ feitas durante as etapas de adsorção e reação.

Comparando os pontos de zero umidade relativa com àqueles com presença de umidade, das Figuras 15(b) e 15(c), pode-se observar que o perfil de concentração de tolueno muda, sendo o equilíbrio de adsorção alcançado mais rapidamente em presença de água. Isto é devido à adsorção das moléculas de água juntamente com o tolueno sobre a superfície do catalisador, competindo assim pelos sítios ativos do TiO_2 e portanto diminuindo a quantidade de tolueno que fica retido.

A presença de umidade muda a afinidade do TiO_2 pelo poluente. Isto pode ser explicado através da relação entre a alta quantidade de água comparada com a quantidade de tolueno, a qual é de 23 por 1 (12725 mol de água / 555 mol de tolueno; médias dos experimentos).

Comparando os tempos de residência dentro do reator, pode-se observar que com maior tempo de residência chaga-se ao equilíbrio de adsorção mais rapidamente.

Figura 15. Concentração de tolueno na saída do reator em função do tempo em diferentes tempos de residência e umidades durante a etapa de adsorção.



5.4.2 Etapa de reação

Uma vez iniciada a irradiação da lâmpada UV, a concentração de tolueno na saída decresce drasticamente, indicando que tanto o tolueno adsorvido no TiO_2 como o tolueno na fase gás começa a se decompor pela reação fotocatalítica.

A eficiência da degradação fotocatalítica foi expressa em termos de conversão, rendimento de CO_2 e seletividade de CO_2 , sendo estes resultados discutidos a seguir nesta seção e nas Figuras 16, 17 e 18, onde o tempo zero corresponde ao momento em que se iniciou a irradiação.

Em geral, observou-se que a redução inicial de tolueno é rápida, mas depois de alcançar uma conversão máxima, esta decresce continuamente. Isto indica que o TiO_2 vai se desativando durante a oxidação fotocatalítica do tolueno.

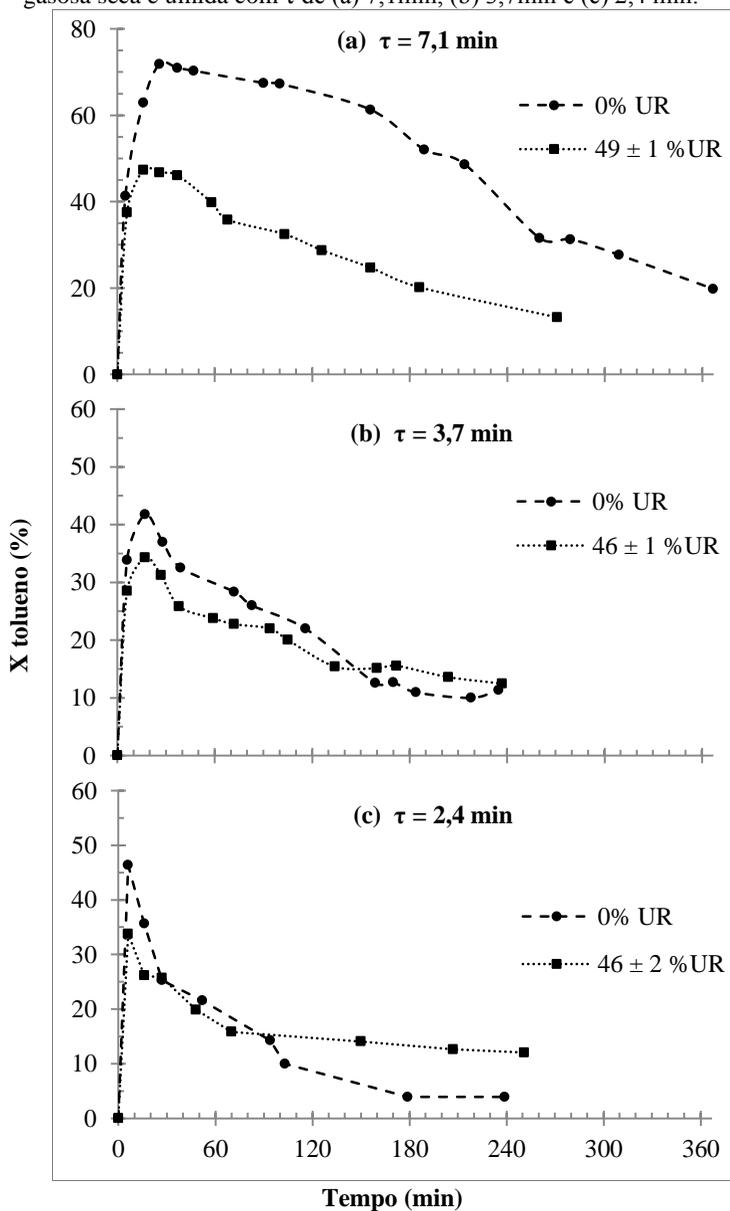
Ao inspecionar o fotocatalisador desativado, foi observado que a cor laranja estava mais ou menos homogênea em toda a superfície, isto pode ser indicativo da boa disposição do fotocatalisador dentro do reator, a qual permite que a luz UV penetre na totalidade do reator e que os poluentes estejam em contato com toda a superfície do fotocatalisador.

5.4.2.1 Avaliação do efeito do tempo de residência do ar poluído na degradação fotocatalítica do tolueno

Como pode ser observado na Figura 16 quanto maior o tempo de residência maior a conversão máxima de tolueno. A conversão máxima foi de 72% para um tempo de residência de 7,1 min (Figura 16a). Tempos de residência maiores favorecem a conversão de tolueno, já que, quanto mais tempo fique o ar poluído dentro do reator, exposto ao catalisador ativado pela luz UV, maior é a probabilidade deste reagir e portanto maior é a conversão. Além disso, com maiores tempos de residência, causados por vazões volumétricas mais baixas (inversamente proporcional ao τ), menor o de número moléculas de tolueno por minuto e por número de sítios ativos a ser tratadas, portanto a probabilidade das moléculas de tolueno reagirem é maior, e conseqüentemente a conversão.

Entretanto, a vazão volumétrica é diretamente proporcional à rapidez de escoamento do gás, afetando a resistência à transferência de massa na difusão dos reagentes. Assim, vazões baixas diminuem a velocidade de difusão, o que pode reduzir a velocidade da reação.

Figura 16. Conversão de tolueno em função do tempo de irradiação em mistura gasosa seca e úmida com τ de (a) 7,1min, (b) 3,7min e (c) 2,4 min.



Nota-se que a desativação do TiO_2 ocorre mais lentamente com o aumento do tempo de residência. Por exemplo, para um tempo de residência de 7,1 min, a conversão decai gradualmente durante todo o tempo, para τ de 3,7 e 2,4 min, a conversão cai de forma rápida em um primeiro intervalo logo após chegar ao ponto máximo, mas em intervalos posteriores, a taxa de desativação é mais lenta.

Cabe destacar que para os testes sem umidade, com τ de 7,1 min, a conversão decai de 72 para 20% em 340 min e de forma quase constante (ou seja, uma diminuição de 0,15% por min).

Em contraste, para τ de 3,7 min, pode-se ver um primeiro intervalo entre os tempos de 17 e 39 min, durante o qual a conversão decai de forma mais rápida, de 42 para 32% (0,42% por min). Em um segundo intervalo, desde o tempo de 39 até 159 min, a conversão diminui de 32 para 12% (0,17% por min). Por fim, no último intervalo, encontra-se uma taxa menor, de 0,04% por min. Após 240 min de tratamento a conversão do tolueno foi de 10%.

Para τ menor, de 2,4 min, o gráfico pode ser dividido também em três intervalos, sendo a diminuição da atividade catalítica no intervalo inicial mais rápida que com τ de 3,7 min. Por exemplo, para o intervalo de 6 até 27 min, a conversão diminui a uma taxa de 1% por min (de 46 para 25%). No intervalo seguinte, até 179 min, a perda de atividade é de 0,14% por min e no intervalo final permanece constante. Um comportamento similar se observa nos experimentos onde o ar poluído é úmido. As possíveis causas da desativação do TiO_2 serão apresentadas mais adiante.

5.4.2.2 Avaliação do efeito da umidade relativa do ar poluído na degradação fotocatalítica do tolueno

Ao comparar o comportamento do ar poluído com umidade e sem umidade (ver Figura 16 (a), (b) e (c)), encontra-se que a conversão máxima é alcançada no mesmo instante de tempo para as duas situações, mas que a presença de água diminui a conversão de tolueno.

A conversão do tolueno pode estar diminuindo com a presença de umidade, por causa da adsorção das moléculas de água na superfície do catalisador competindo com o tolueno pelos sítios ativos, e impedindo assim a adsorção do tolueno e sua degradação.

Observa-se que nos dois casos ocorre perda de atividade catalítica do TiO_2 , mas que a taxa de perda é menor nos testes com presença de umidade. Nota-se que a conversão nos testes sem umidade se torna mais baixa do que os testes com umidade depois de certo tempo

de reação, indicando que em condições úmidas, a reação pode ser mantida por mais tempo, já que aumenta o tempo de vida do catalisador. Isto é muito positivo pensando em uma aplicação real da OFC, já que a umidade está sempre presente no ar.

Vale mencionar que durante a foto-oxidação, moléculas de água são consumidas e ao mesmo tempo geradas. Mas ainda não se conhece um mecanismo de reação do tolueno preciso que permita conhecer estas quantidades.

De acordo com Vildoza et al. (2011), mais de uma camada de água pode cobrir a superfície do catalisador, e, para que ocorra reação, as moléculas de tolueno devem primeiro ser adsorvidos sobre o filme de água e depois penetrar o filme até a superfície do catalisador. Em consequência a hidro afinidade do tolueno tem um papel importante e pode dominar a transferência de massa.

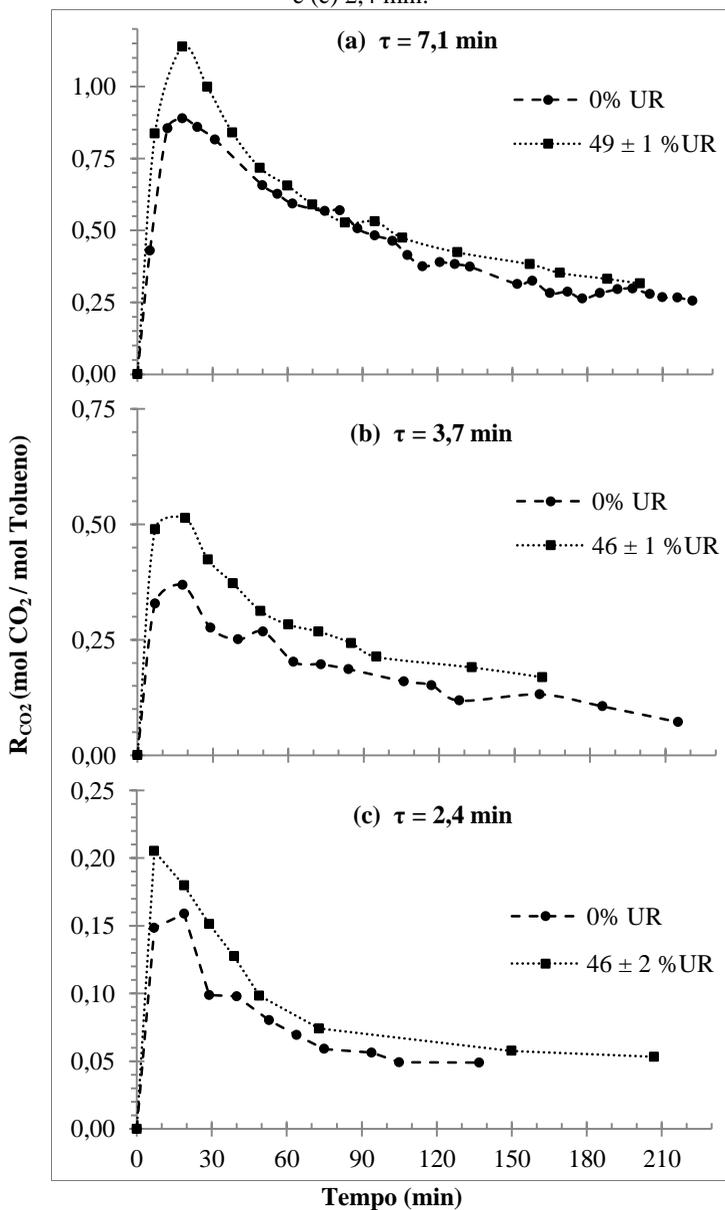
É evidente que a presença de vapor de água tem um papel importante na oxidação fotocatalítica do tolueno. Mais adiante, trata-se seu papel na mineralização total do tolueno a CO_2 .

5.4.2.3 Avaliação da mineralização total do tolueno

O objetivo principal da OFC do tolueno é a descontaminação do ar por oxidação total dos COVs até sua transformação em CO_2 e água. Por tal motivo, a medição do CO_2 foi importante para analisar melhor o efeito do τ e da UR sobre a eficiência do processo. A Figura 17 apresenta a evolução da produção de CO_2 em termos do rendimento (R_{CO_2} = mol de CO_2 formado por mol de tolueno inicial), tanto para ar seco assim como úmido, para diferentes τ .

Observa-se, em primeiro lugar, que um tempo de residência do ar maior permite um rendimento maior de CO_2 , o que concorda com os resultados obtidos de conversão, e pode ser justificado pelas mesmas razões: maior tempo de contato entre os poluentes e o catalisador, aumentando assim a probabilidade de reagir, e menores vazões de ar, ou seja, menor número de moléculas de tolueno por minuto e por número de sítios ativos a serem tratadas. Em segundo lugar, ao comparar os resultados da corrente gasosa seca com a corrente úmida nos três τ estudados, pode-se observar que a produção inicial de CO_2 é mais rápida e maior nos experimentos contendo umidade. Por exemplo, para τ de 7,1 min, a conversão foi máxima em 18 min, atingindo um valor em mol de CO_2 /mol de tolueno de 1,14 para o ar úmido e 0,89 para o ar seco. Isso pode ser verificado para os três τ estudados.

Figura 17. Evolução do CO_2 por mol de tolueno de entrada em função do tempo de irradiação. Para mistura gasosa seca e úmida sob τ de (a) 7,1 min, (b) 3,7 min e (c) 2,4 min.



Novamente, os resultados evidenciam a desativação do catalisador. Inicialmente, tem-se uma velocidade de produção de CO_2 alta, alcançando um R_{CO_2} máximo que posteriormente vai diminuindo. Na primeira parte a taxa de desativação é maior que na parte final do experimento.

Finalmente, ao comparar a conversão com o rendimento de CO_2 , observa-se que enquanto a conversão de tolueno é desfavorecida pela presença de umidade, o R_{CO_2} é favorecido.

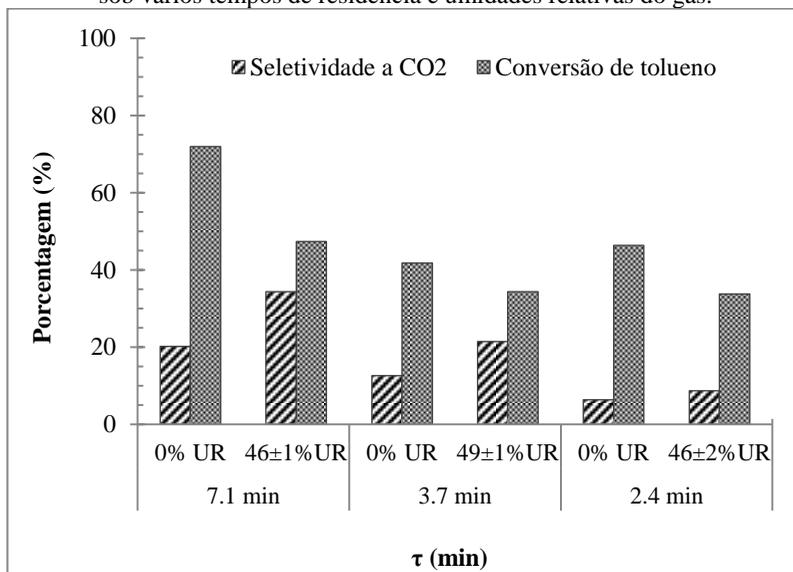
Este comportamento evidencia que a umidade tem um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo de degradação dos poluentes. Como foram abordados nos itens 3.3.1 e 3.3.2, as moléculas de água participam do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas, espécies altamente reativas, que reagem com os radicais formados no processo de fotocatalise heterogênea, favorecendo a oxidação total em CO_2 do tolueno e possivelmente atenuando a produção de intermediários.

A Figura 18 compara a eficiência de degradação fotocatalítica do tolueno sob vários τ e UR do gás. A eficiência é expressada em termos de seletividade a CO_2 e conversão de tolueno, os dois calculados no ponto de máxima degradação.

O CO_2 é produzido pela oxidação total do tolueno, o que significa que uma molécula de tolueno pode ser convertida em sete moléculas de CO_2 .

Como pode ser observado para os três τ , a seletividade de CO_2 aumentou com o aumento da umidade. Em contraste, a conversão diminuiu notavelmente. A melhor eficiência se encontrou nos experimentos com tempo de residência maior (7,1 min), onde para 100 mol de tolueno reagido formaram-se 20 e 34 mol de CO_2 , nos gases seco e úmido, respectivamente.

Figura 18. Comparação da eficiência da degradação fotocatalítica do tolueno sob vários tempos de residência e umidades relativas do gás.



5.5 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR E INTERMEDIÁRIOS GERADOS NA OFC

O presente trabalho tem um elemento particular. Enquanto muitos estudos publicados utilizam concentrações de tolueno da ordem de partes por bilhão, neste estudo foram utilizados valores mais altos (555 ppmv). Isto permitiu acelerar o processo de desativação em um curto intervalo de tempo, caracterizar os intermediários da reação, e também avaliar um método de regeneração.

Em todos os experimentos realizados, a cor do fotocatalisador foi mudando com o tempo de reação de branco para laranja claro, justificando a perda de atividade e indicando que a superfície do fotocatalisador foi coberta por alguns produtos da oxidação parcial do tolueno. Como mencionado na revisão bibliográfica (item 3.5), outros pesquisadores também observaram este fenômeno.

Ocorre que, em vez de oxidar totalmente o poluente orgânico, o processo de oxidação incompleto pode formar aldeídos, cetonas, álcoois ou ácidos orgânicos.

As reações de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos usualmente estão compostas de um conjunto de passos ou reações

individuais (SIN et al., 2012). Os intermediários são produtos destas reações que podem fazer parte da corrente gasosa na saída do reator ou ficar adsorvidos na superfície do TiO_2 . O ideal seria que esta cadeia de reações levasse à oxidação total dos poluentes até a formação de CO_2 e H_2O . A identificação destes compostos pode proporcionar informações da via de degradação dos poluentes e das causas da desativação do fotocatalisador. De acordo com Sin et al (2012), as vias de degradação são diferentes para cada composto orgânico e podem ser diferentes ao tratar o mesmo composto com catalisadores ou condições experimentais diferentes.

Nesta seção analisam-se os resultados obtidos da caracterização qualitativa dos intermediários ou produtos da oxidação parcial do tolueno.

5.5.1 Intermediários encontrados na fase gás

Na Tabela 9 apresentam-se os intermediários detectados por GC/MS na corrente de saída do reator no final de cada experimento. São tabelados o tempo de retenção, a porcentagem de similaridade reportada pelo software do GC/MS e as proporções relativas (% Áreas) obtidas para cada composto.

Os dados apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11 não são absolutos e podem ser usados apenas como um indicativo da tendência dos produtos formados neste estudo. Nesse caso, a área percentual foi obtida por meio da soma de todas as áreas do cromatograma, conforme descrito no item 4.8.2.

Detectaram-se principalmente três compostos intermediários: formaldeído, benzaldeído e ácido benzoico. A presença de espécies intermediárias era esperada, já que a produção de mols de CO_2 por mol de tolueno reagido foi baixa, indicando a oxidação parcial do tolueno.

O formaldeído foi encontrado em maior proporção para todos os experimentos. Isto pode ser um indício de que a quebra das moléculas de tolueno foi direcionada em maior parte à formação de moléculas simples e curtas. Provavelmente com condições de tratamento mais agressivas, como maior irradiação, tempo de residência ou quantidade de catalisador pode-se chegar à oxidação total.

Ao comparar os experimentos com 0% UR, mas com τ diferentes, observa-se que não se apresenta diferença na proporção encontrada de formaldeído. Porém, um menor tempo de residência gera uma produção de benzaldeído levemente inferior e pelo contrário, uma produção de ácido benzóico levemente superior.

Ao comparar os experimentos com um mesmo τ e diferentes condições de UR, encontra-se que a porcentagem do formaldeído diminuiu notavelmente com a presença de umidade, e que o benzaldeído aumentou levemente.

Lembrando que a produção de CO_2 foi beneficiada com a presença de água, e que a produção de formaldeído é menor, assume-se que as moléculas de formaldeído são oxidadas mais facilmente em CO_2 em atmosfera úmida.

Tabela 9. Intermediários detectados por GC/MS na fase gás.

	Tolueno	Formaldeído	Benzaldeído	Ácido benzoico	
Tempo de Retenção (min)	4,94	1,20	10,47	12,65	
Similaridade (%)	99	82	96	86	
Fórmula molecular	C_7H_8	CH_2O	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	
m/z característicos	91	29, 30	77, 106	105, 122, 77	
TWA (ppm) ^d	200	0,75	e f	e	
Áreas (%)					
$\tau = 7,1$ min	0 %UR	61,61	38,35	0,03	--
	46 ± 2 %UR	71,71	28,11	0,17	0,01
$\tau = 3,7$ min	0 %UR	62,15	37,81	0,02	0,01
	46 ± 1 %UR	71,16	28,66	0,17	--
$\tau = 2,4$ min	0 %UR	62,90	37,06	0,01	0,03
	49 ± 1 %UR	67,63	32,19	0,18	0,01

-- Não detectado.

É importante analisar a toxicidade das substâncias liberadas durante o processo fotocatalítico, já que é indesejado converter os poluentes em compostos mais nocivos para os seres humanos do que os compostos iniciais. Na Tabela 9 encontram-se os níveis admissíveis de

^d O limite médio ponderado no tempo (TWA) é a concentração média do agente químico que deve ser respeitada nas jornadas de trabalho (8 horas diárias e 40 horas semanais). Valores da Occupational Safety & Health Administration (OSHA) dos EUA.

^e OSHA não tem um TWA.

^f O benzaldeído é listado pelo FDA (Food and Drug Administration) como uma substância aromatizante sintética é reconhecida como segura para a sua utilização.

exposição em ambientes de trabalho dos compostos detectados em fase gás que se usam como referencial neste trabalho.

Encontra-se que o benzaldeído é classificado como uma substância segura, portanto sua liberação não gera nenhum risco adicional. Lamentavelmente, o formaldeído tem um limite de tolerância baixo, e além de ser tóxico é cancerígeno. Isto se converte então em uma desvantagem do tratamento aplicado. A boa notícia é que os mecanismos de degradação são dependentes das condições de operação dos reatores ou purificadores, portanto, a oxidação total dos poluentes pode ser alcançada com as condições de operação corretas. Desta forma, a OFC continua sendo uma energia promissora para o tratamento de poluentes, mas ainda precisa ser profundamente estudada.

5.5.2 Intermediários adsorvidos no fotocatalisador

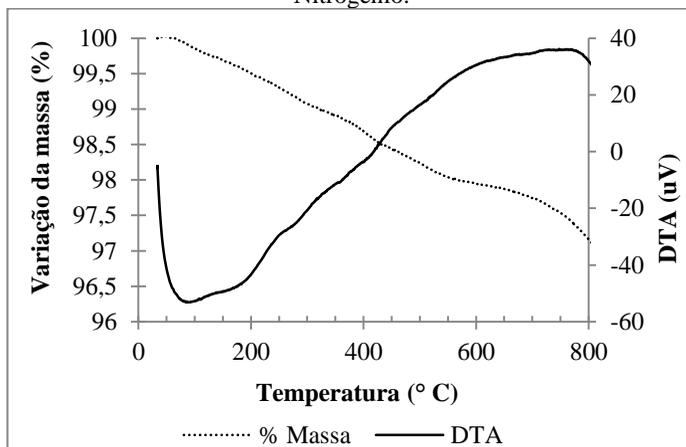
Como já foi mencionado, a variação da cor do fotocatalisador é um indicativo de que produtos intermediários ficam adsorvidos sobre o catalisador e portanto eles podem ser os causadores da sua desativação.

Usou-se inicialmente a dessorção com temperatura programada ou análise termogravimétrica (TGA), sob atmosfera de N_2 e de ar, com a metodologia descrita no item 4.3.2, com a finalidade de estudar a dessorção e o processo de queima destas substâncias.

A análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio do TiO_2 desativado, mostrada na Figura 19, permite identificar duas etapas nas quais ocorre perda de massa. Na primeira etapa ocorre a perda de 1,5% da massa entre 34 e 415 °C, acompanhada por um pico energético endotérmico, portanto supõe-se que as espécies químicas intermediárias adsorvidas são liberadas nesse período. O pico endotérmico na curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) corrobora a suposição de que ocorre um processo de dessorção.

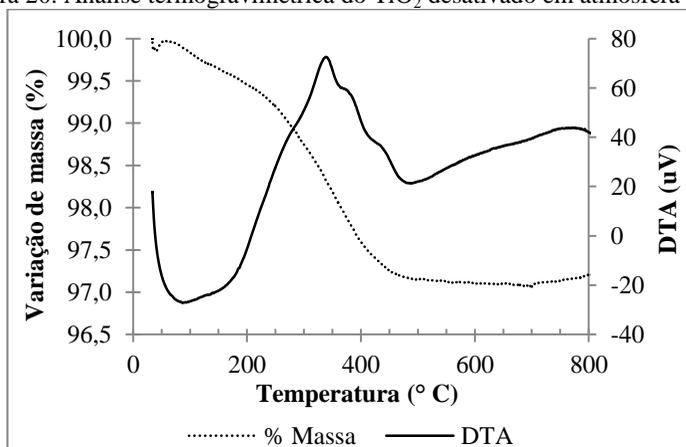
Na segunda etapa, de 400 até 800 °C, o sólido continua perdendo massa, essa perda está associada à dessorção de intermediários mais fortemente adsorvidos. Finalmente, nota-se a presença de um pico exotérmico que caracteriza um processo de transição de fase do TiO_2 , de anatase a rutilo que acontece em temperaturas maiores a 600 °C (KANDIEL et al., 2013).

Figura 19. Análise termogravimétrica do TiO_2 desativado em atmosfera de Nitrogênio.



Na Figura 20 é mostrada a análise termogravimétrica em atmosfera de ar, onde observa-se uma perda de massa de $\sim 0,5\%$ nos primeiros $200\text{ }^\circ\text{C}$ acompanhada de perda de energia. Assume-se que neste período endotérmico são liberados alguns intermediários. Posteriormente, observa-se um pico exotérmico em $350\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre a perda de $\sim 2\%$ de massa, a qual pode ser atribuída ao produto da queima de espécies carbonosas adsorvidas.

Figura 20. Análise termogravimétrica do TiO_2 desativado em atmosfera de Ar.



A análise termogravimétrica confirmou a existência de intermediários adsorvidos no fotocatalisador desativado. Adicionalmente, para identificar estes intermediários, estas espécies foram extraídas com metanol segundo o procedimento descrito no item 4.10. Posteriormente, as amostras foram analisadas por GC/MS. Os compostos encontrados são apresentados na Tabela 10.

Esta análise identificou 11 compostos diferentes, nove deles aromáticos e dois alifáticos. Os resultados não têm uma tendência bem marcada, mas de forma geral detectou-se a formação de mais intermediários com um menor tempo de residência. Além disso, compostos como fenol e (*p* ou *o*)-cresol foram detectados somente com o tempo de residência menor e 0% UR.

Comparando os experimentos de τ de 3,7 e 2,4 minutos, e analisando a influência da umidade, encontrou-se que as tendências das quantidades acumuladas desses intermediários foram diferentes com o incremento da UR. Encontrou-se que para compostos como o benzaldeído, álcool benzílico, (2, 3 ou 4)-hidroxi benzaldeído e benzaldeído dimetilacetil, as proporções relativas foram menores para os experimentos com umidade, enquanto que um aumento foi observado para compostos como ácido benzóico e 2-metoxi-2-metil propano. O mesmo comportamento para benzaldeído, álcool benzílico e ácido benzóico foi encontrado por Guo et al. (2008). De acordo com estes autores, o incremento da UR beneficia a formação de espécies de transição hidratadas (compostas de benzaldeído, radical hidroxila e água), as quais melhoram a conversão de benzaldeído e causam a eliminação considerável deste intermediário. Pode-se afirmar que o vapor de água tem dois papéis na OFC do tolueno: uma surge do radical $\bullet\text{OH}$ que atua como espécie ativa para oxidar os poluentes; a outra surge da molécula de água que melhora a eliminação do benzaldeído acumulado pela formação de espécies hidratadas transitórias. Porém, o vapor de água também pode competir pelos sítios ativos do catalisador com os poluentes.

Segundo a análise de Mo et al. (2013), quando a concentração de vapor de água é muito alta, a adsorção competitiva reduz o tempo de residência dos intermediários na superfície do fotocatalisador. Isso permite que tanto os compostos de baixa massa molar como os de alta massa se desprendam da superfície. Quando a concentração de água é menor, inibe-se a adsorção competitiva e mais tolueno e intermediários são adsorvidos gerando maior decomposição de tolueno e subprodutos. Porém, quando a umidade é muito baixa os intermediários se acumulam na superfície e bloqueiam o fotocatalisador mais rapidamente.

Tabela 10. Compostos adsorvidos nos fotocatalisadores desativados e detectados por GC/MS.

Composto	TR (min)	% Similaridade	Formula molecular	m/z característicos	$\tau = 7,1$ min		$\tau = 3,7$ min		$\tau = 2,4$ min		
					0 % UR	44 \pm 1 % UR	0 % UR	44 \pm 1 % UR	0 % UR	49 \pm 1 % UR	
					Áreas (%)						
Ácido 4-formil benzoico	7,47	60	C ₈ H ₆ O ₃	149, 150	--	6,69	2,01	4,20	41,07		
Benzaldeído	9,82	96	C ₇ H ₆ O	77, 106, 105	1,90	9,58	--	47,91	13,97		
Fenol	10,35	90	C ₆ H ₆ O	94, 66	--	--	--	0,41	--		
Anidrido propanoico	11,31	98	C ₆ H ₁₀ O ₃	57, 29	0,82	0,45	1,15	0,12	--		
Álcool benzílico	11,44	95	C ₇ H ₈ O	79, 108, 107	2,53	39,16	2,11	24,85	2,21		
(2, 3 ou 4)-hidroxi Benzaldeído	11,62	89	C ₇ H ₆ O ₂	122, 121, 65	2,85	2,05	0,51	2,42	1,32		
(o ou p)-cresol	12,22	86	C ₇ H ₈ O	107, 108	--	--	--	1,17	--		
Benzaldeído dimetilacetil	12,91	90	C ₉ H ₁₂ O ₂	121, 77	--	12,57	--	3,65	2,95		
2-metoxi-2-metil Propano	13,57	99	C ₅ H ₁₂ O	73, 57	9,74	21,87	37,01	4,94	14,39		
Ácido benzoico	13,81	94	C ₇ H ₆ O ₂	105, 122, 77	68,10	7,63	57,21	8,09	24,09		
Ácido benzoilfórmico	13,94	91	C ₈ H ₆ O ₃	105, 77	14,07	--	--	2,25	--		

-- Não detectado

Os compostos encontrados neste estudo em todas as amostras foram: ácido benzóico, 2-metoxi-2-metil propano, álcool benzílico, benzaldeído e (2, 3 ou 4)-hidroxi benzaldeído.

Cabe ressaltar que o solvente utilizado na extração pode não ter afinidade com todas as substâncias adsorvidas, portanto outros mecanismos de extração poderiam melhorar esta análise.

A geração destes onze compostos e sua retenção sobre o TiO_2 foram as causas da desativação do fotocatalisador. Estas espécies podem ficar mais fortemente ligadas ao TiO_2 que o tolueno, diminuindo assim o número de sítios ativos disponíveis na superfície do TiO_2 durante a reação e conseqüentemente diminuindo a conversão de tolueno e a formação de CO_2 . Cao et al. (2000) e Dhada et al (2015) justificam a desativação pela quimissorção irreversível de benzaldeído e de ácido benzóico que gradualmente ocupam os sítios ativos e conseqüentemente diminuem a cinética da reação.

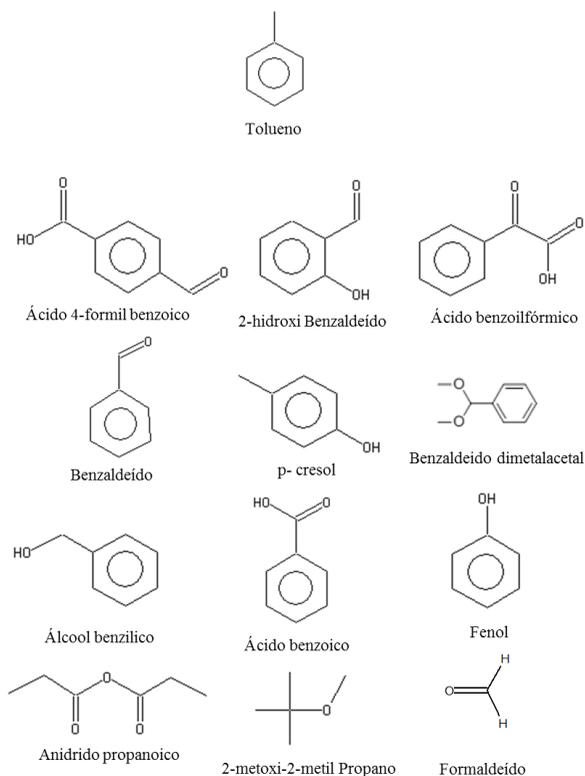
A formação destes intermediários não é um aspecto positivo, mas existe uma forte afinidade entre o TiO_2 e estes compostos adsorvidos, o que evita a emissão deles ao ambiente.

Comparando os compostos detectados com aqueles reportados por outros autores, encontrou-se que o benzaldeído, ácido benzoico, álcool benzílico, cresol e formaldeído, já tinham sido reportados como subprodutos da oxidação do tolueno (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; GUO et al., 2008; LARSON; FALCONER, 1997; MARCÌ et al., 2003; MÉNDEZ ROMAN; CARDONA MARTÍNEZ, 1998; MO; ZHANG; XU, 2013).

Adicionalmente neste trabalho, detectou-se também os compostos: ácido 4-formil benzóico, fenol, anidrido propanóico, hidroxi benzaldeído, benzaldeído dimetilacetal, 2-metoxi-2-metil propano e ácido benzoilfórmico.

O mecanismo de reação da OFC do tolueno ainda não é bem conhecido, e vários compostos foram determinados como produtos da oxidação parcial. Isso comprova que a OFC do tolueno é um tema que tem muito por descobrir. Com fins ilustrativos é mostrado na Figura 21 as estruturas moleculares dos compostos encontrados neste estudo.

Figura 21. Estrutura molecular dos intermediários detectados neste estudo.



5.6 REGENERAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Uma desvantagem encontrada com a OFC do tolueno foi a desativação do catalisador, devido à forte adsorção de intermediários nos sítios ativos do TiO_2 .

Após as reações, o fotocatalisador foi mantido no reator e duas metodologias de regeneração foram utilizadas. A primeira delas consistiu em manter a irradiação UV sobre o fotocatalisador desativado e passar o fluxo de ar sintético seco. Neste caso, após 72 horas de tratamento nenhuma mudança na cor foi observada, mostrando que o tratamento não foi efetivo. D'Hennezel et al. (1998) aplicaram este tipo de tratamento e observaram que após 16 horas de tratamento o fotocatalisador retomou sua cor inicial, recuperando a atividade com

75% de eficiência. Acredita-se que a regeneração tenha sido eficiente devido à maior potência da lâmpada UV-A (125 W) utilizada por eles quando comparada com a potência da lâmpada utilizada neste estudo (8W). Isso torna este tipo de tratamento pouco atrativo ao nível energético e econômico.

A segunda metodologia utilizada consistiu em irradiar continuamente o fotocatalisador com fluxo de ar sintético úmido (~50% UR sem tolueno). Após 13 horas de tratamento, o fotocatalisador voltou à sua cor inicial, o que é um indício da efetividade do tratamento. Acredita-se que os intermediários adsorvidos foram decompostos pelas reações fotocatalíticas. Observa-se na Figura 22 a mudança descrita.

Figura 22. Comparação visual da regeneração do fotocatalisador.



(a)Fotocatalisador desativado

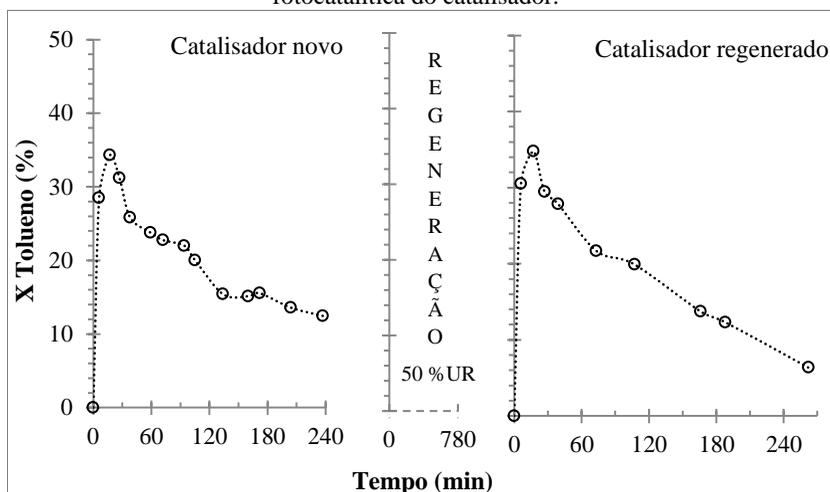
(b)Fotocatalisador regenerado

Para analisar melhor a efetividade do tratamento, o fotocatalisador regenerado foi utilizado em um experimento com as mesmas condições do experimento inicial ($\tau=3.7$ min, 551 ± 18 ppmv de tolueno e $UR=46\pm 1\%$). As Figuras 23 e 24 mostram a conversão de tolueno e a produção de CO_2 do fotocatalisador novo e com catalisador regenerado.

Na Figura 23, pode-se observar nas primeiras horas do experimento, que a conversão alcançada é de 34% tanto para o catalisador novo como para o catalisador regenerado. Em termos de conversão a atividade do fotocatalisador foi recuperada totalmente.

Nota-se também que a taxa de desativação é similar até o tempo de 160 min, mas posteriormente, a taxa de desativação é maior para o catalisador regenerado. Pode-se dizer então, que o tempo de vida do fotocatalisador se reduz com cada regeneração.

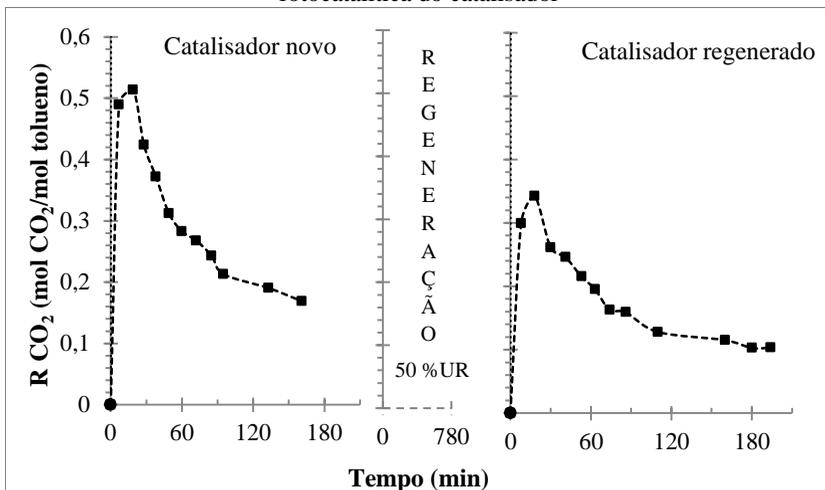
Figura 23. Comparação da conversão de tolueno no experimento de regeneração fotocatalítica do catalisador.



Alguns autores qualificaram esta metodologia como eficiente apenas avaliando a conversão do tolueno (DHADA; NAGAR; SHARMA, 2015; EINAGA; FUTAMURA; IBUSUKI, 2002; JEONG et al., 2013). Neste trabalho complementou-se a informação avaliando também a produção de CO_2 simultaneamente.

Na Figura 24 compara-se a produção de CO_2 do catalisador novo com a do regenerado, onde observou-se uma diminuição da produção de CO_2 de 33% no ponto de máxima conversão. Enquanto para o catalisador original a produção máxima, em mol de CO_2 por cada mol de tolueno, é de 0,51, no catalisador regenerado são produzidos 0,34. Para os dois casos, a conversão de tolueno foi similar, mas a produção de CO_2 no catalisador regenerado foi menor, indicando que a oxidação é menos eficiente no catalisador regenerado, portanto maior quantidade de intermediários está sendo formada.

Figura 24. Comparação da produção de CO₂ no experimento de regeneração fotocatalítica do catalisador



Na Tabela 11 apresentam-se os resultados da análise qualitativa por GC/MS dos gases na saída do reator. São tabelados o tempo de retenção, a porcentagem de similaridade reportada pelo software e a proporção relativa dos sinais obtidos para cada composto. As amostras foram coletadas e analisadas após 4 horas de reação para os experimentos com o catalisador novo e regenerado, e também após 13 horas do tratamento de regeneração.

Tabela 11. Análise qualitativa da corrente gasosa na saída do reator.

TR	% SIM	Composto	Áreas (%)		
			Catalisador novo	Ao finalizar o tratamento	Catalisador regenerado
4,94	99	Tolueno	71,16	0,28	66,92
1,20	82	Formaldeído	28,66	99,62	32,83
10,47	96	Benzaldeído	0,17	0,00	0,23
12,65	86	Ácido benzoico	--	--	0,01

-- Não detectado

Além do tolueno, foram detectados os seguintes intermediários em fase gás: formaldeído, benzaldeído e ácido benzóico. A principal diferença encontrada nos produtos da reação utilizando o catalisador novo e o regenerado foi a formação do ácido benzóico com o catalisador

regenerado, indicando que o mecanismo de degradação do tolueno mudou devido à desativação do TiO_2 .

Ao analisar os gases produzidos durante o tratamento de regeneração, observa-se principalmente a formação de formaldeído. Isso mostra que as espécies adsorvidas podem ser degradadas em moléculas mais simples.

Pode-se concluir que a regeneração com ar úmido foi satisfatória em termos de degradação de tolueno, mas a oxidação parcial permite ver que essa regeneração não é perfeita, devido à formação de outros compostos voláteis.

Foi evidente que os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) provenientes do vapor de água foram mais reativos do que os radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) provenientes do oxigênio, já que só o tratamento com ar úmido degradou os intermediários adsorvidos.

6 CONCLUSÕES

Montou-se uma planta experimental com foto-reator de fluxo contínuo no laboratório LEMA, que permitiu o estudo adequado do processo de degradação do tolueno.

A caracterização do fotocatalisador através de MEV confirmou a deposição efetiva do TiO_2 sobre as fibras da manta de vidro. A disposição do fotocatalisador utilizada dentro do reator permitiu à luz UV penetrar na totalidade do reator.

A metodologia desenvolvida para determinar a concentração do tolueno com GC/MS e injeção manual permitiu fazer medições frequentes (a cada 9 min) e com boa reprodutibilidade.

Em relação ao efeito do tempo de residência, concluiu-se que maiores tempos de residência favorecem a OFC do tolueno, diminui a taxa desativação e aumenta a geração de CO_2 . Quanto maior o tempo de residência menor o número de moléculas de tolueno por minuto e por sítios ativos e, por conseguinte, aumenta-se a probabilidade da reação, devido ao maior contato entre os sítios ativos e os poluentes.

A umidade teve um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo de degradação dos poluentes. A presença de vapor de água favoreceu a produção de CO_2 , diminuiu a taxa de desativação do catalisador, mas por outro lado diminuiu a conversão por causa da adsorção competitiva. As moléculas de água participam do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas, os quais reagem com os radicais formados no processo de fotocatalise heterogênea. Isto favorece a oxidação total do tolueno em CO_2 e possivelmente atenua a produção de intermediários, aumentando o tempo de vida útil do fotocatalisador.

A desativação do fotocatalisador, observada com a mudança da sua coloração e sua perda de atividade, foi atribuída aos intermediários formados que ficaram adsorvidos na superfície do TiO_2 .

A análise por GC/TCD-FID permitiu quantificar o CO_2 , produto da oxidação fotocatalítica total do tolueno. Usando GC/MS foram identificados formaldeído, benzaldeído e ácido benzóico como intermediários gasosos. A extração com metanol e a análise com GC/MS permitiram detectar mais onze intermediários adsorvidos na superfície do fotocatalisador, tais como: ácido 4-formil benzóico, benzaldeído, fenol, anidrido propanóico, álcool benzílico, hidroxibenaldeído, cresol, benzaldeído dimetilacetal, 2-metoxi-2-metil

propano, ácido benzóico e ácido benzoilfórmico. Os compostos adsorvidos foram os responsáveis pela desativação do TiO_2 .

A metodologia de regeneração do fotocatalisador, utilizando luz UV sob ~50% UR, resultou em uma recuperação completa da atividade em termos de conversão do tolueno.

Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) provenientes do vapor de água foram mais reativos do que os radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) provenientes do oxigênio, o que favoreceu o tratamento de regeneração com ar úmido onde os intermediários adsorvidos foram degradados.

Finalmente, cabe ressaltar que a OFC é uma tecnologia com potencial significativo para ser aplicada no tratamento de atmosferas poluídas tanto de interiores como industriais. Seu estudo tem aumentado nos últimos anos, mas ainda é necessário um aprofundamento maior para viabilizar esta tecnologia. Espera-se que os estudos futuros incluam o desenvolvimento de catalisadores eficientes ativados por luz solar e ainda a análise do mecanismo de reação. Dessa forma, espera-se conhecer e controlar o processo e evitar a formação de intermediários.

REFERÊNCIAS

ANDERSEN, S. L. F. **Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida da mina na combustão catalítica de VOCs**. 2011. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ANDERSEN, S. L. F. et al. Synthesis and characterization of acicular iron oxide particles obtained from acid mine drainage and their catalytic properties in toluene oxidation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767–774, 2012.

BADOL, C.; LOCOGE, N.; GALLOO, J. C. Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part II: Source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model. **Science of the Total Environment**, v. 389, n. 2-3, p. 429–440, 2008.

BARI, M. A. et al. Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada. **Building and Environment**, v. 90, p. 114–124, 2015.

BLOUNT, M. C.; FALCONER, J. L. Characterization of adsorbed species on TiO₂ after photocatalytic oxidation of toluene. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 21–33, 2001.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular**. 2012. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASLAVSKY, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 931–1014, 2011.

CAI, C. et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 38, p. 5005–5014, 2010.

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

CIVAN, M. Y. et al. Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO₂, SO₂, and O₃ concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene. **Atmospheric Environment**, v. 103, n. 2, p. 102–113, 2015.

COLMAN LERNER, J. E. et al. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 440–447, 2012.

D'HENNEZEL, O.; PICHAT, P.; OLLIS, D. F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 197–204, 1998.

DHADA, I.; NAGAR, P. K.; SHARMA, M. Challenges of TiO₂-Based Photooxidation of Volatile Organic Compounds: Designing, Coating, and Regenerating Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 20, p. 5381–5387, 2015.

DOUCET, N. et al. Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor. **Chemosphere**, v. 65, n. 7, p. 1188–1196, 2006.

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

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of toluene. EPA/635/R-05/004**. Washinton D. C: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0118tr.pdf>>.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **An Introduction to Indoor Air Quality: Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>. Acesso em: 26 jun. 2015.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4°. ed. Rio de Janeiro: Prentice Hall, 2006.

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

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2°. ed. Alemanha: Wiley-VCH, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8°. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461–468, 2010.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: List of Classifications**. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

JEONG, M. G. et al. Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 271, p. 164–170, 2013.

KALABOKAS, P. D. et al. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 14, p. 2545–2555, 2001.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, p. 602–609, 2013.

KANDIYOTI, R. **Fundamentals of Reaction Engineering**. 1°. ed. [s.l.] Rafael Kandiotti & Ventus Publishing ApS, 2009.

KOROLOGOS, C. A. et al. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 244, p. 24–31, set. 2012.

LARSON, S. A; FALCONER, J. L. Initial reaction steps in photocatalytic oxidation of aromatics. **Catalysis Letters**, v. 44, p. 57–65, 1997.

MARCI, G. et al. Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: Comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 1-2, p. 105–114, 2003.

MCMICHAEL, A. J. Carcinogenicity of benzene, toluene and xylene: epidemiological and experimental evidence. **IARC scientific publications**, v. 85, p. 3–18, 1988.

MÉNDEZ, R. **Improved binary and ternary nanostructured photocatalysts for gas phase detoxification of toluene**. 2005. 168f. Tese (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - University of Puerto Rico Mayagüez Campus.

MÉNDEZ ROMAN, R.; CARDONA MARTÍNEZ, N. Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. **Catalysis Today**, v. 40, p. 353–365, 1998.

MO, J. et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2229–2246, 2009.

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

MUÑOZ-BATISTA, M. J. et al. Sunlight-driven toluene photo-elimination using CeO₂-TiO₂ composite systems: A kinetic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 626–635, ago. 2013.

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.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ANTOINE>>. Acesso em: 15 jan. 2015.

OBEE, T. AND; BROWN, R. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications : Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde , Toluene , and 1 ,3 Butadiene. v. 29, n. 5, p. 1223–1231, 1995.

OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 247–262, 2012.

PALAU, J. et al. Photodegradation of toluene, m-xylene, and n-butyl acetate and their mixtures over TiO₂ catalyst on glass fibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5986–5994, 2012.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PEREIRA, A. M. **Preparação de nanoestruturas de TiO₂ por meio de tratamento hidrotérmico e aplicação no processo de fotocatalise heterogenea**. 2013. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciências –Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAS, M. R.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4312–4319, 2009.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea**. 2012. 103f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo.

ROJVIROON, T.; LAOBUTHEE, A.; SIRIVITHAYAPAKORN, S. Photocatalytic activity of toluene under UV-LED light with TiO₂ thin films. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 8, 2012.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical reviews**, v. 114, p. 9919–9986, 2014.

SIN, J. C. et al. Degrading endocrine disrupting chemicals from wastewater by TiO₂ photocatalysis: A review. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 23, 2012.

STOCCO, C. et al. Predicting personal exposure of Windsor, Ontario residents to volatile organic compounds using indoor measurements and survey data. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 23, p. 5905–5912, 2008.

STRINI, A. et al. Low irradiance photocatalytic degradation of toluene in air by screen-printed titanium dioxide layers. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 537–542, 2013.

VANNICE, M. A. **Kinetics of Catalytic reactions**. New York: Springer Science Business Media, Inc., 2005.

VILDOZO, D. et al. Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 347–354, 2011.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 694–705, 2007.

WEI, W.; RAMALHO, O.; MANDIN, C. Indoor Air Quality Requirements in Green Building Certifications. **Building and Environment**, v. 92, p. 10–19, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines Global update 2005: Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. Geneva, 2006. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf?ua=1>

YOO, H.-J. et al. Analysis of black carbon, particulate matter, and gaseous pollutants in an industrial area in Korea. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 40, p. 7698–7704, 2011.

ZHAN, S. et al. Rapid degradation of toxic toluene using novel mesoporous SiO₂ doped TiO₂ nanofibers. **Catalysis Today**, v. 225, p. 10–17, 2014.

ZHANG, L. et al. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 263–276, 2012.

ZHANG, Y. **Modeling and Design of Photocatalytic Reactors for Air Purification**. [s.l.] University of South Florida, 2013.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations. **Building and Environment**, v. 91, p. 191–203, 2015.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor environment applications: Experimental validation of the model. **Building and Environment**, v. 62, p. 155–166, 2013.

ZOU, L. et al. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂–SiO₂ catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 11, p. 959–964, 2006.